

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES DE
MAGNETITA SOPORTADAS EN NANOFIBRAS DE
CARBONO PARA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN
MEDIO ALCALINO”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA**

ELABORADO POR:

REY ANTONIO FERNÁNDEZ CORI

ASESORA:

Dra. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

**LIMA – PERÚ
2023**

*A mi familia y amigos por su cariño, paciencia,
comprensión y sus memorables enseñanzas*

AGRADECIMIENTOS

Con el paso del tiempo uno se va dando cuenta que el desarrollo profesional va muy ligado a tu desarrollo personal, por lo que resulta muy importante las personas que te rodeas en ambos ámbitos. Debido a ello, quiero hacer mención y agradecer a aquellas persona que formaron parte de manera directa o indirectamente en el desarrollo de la presente tesis. En primer lugar, deseo agradecer a mi familia por su apoyo incondicional y la paciencia otorgada en mis altibajos, especialmente en agradecer a mi madre, hermano menor y tías que me dieron el soporte emocional suficiente para poder culminar con la redacción del presente trabajo. Así mismo, agradecer a aquellos amigos que conozco de manera personal o por red social, ya que, aunque se den cuenta o no, sus palabras y momentos compartidos me dieron la estabilidad y empuje emocional necesarios para terminar dicho trabajo.

En la parte académica, tuve el agrado de conocer y aprender de diversos expertos en el campo de investigación a la cual me dedico y de otros campos de la ciencia. En esta oportunidad, deseo dar gracias a la Dra. Angélica María Baena Moncada por haberme aceptado como su asesorado, además de brindarme las enseñanzas tanto en mi vida académica como personal para el desarrollo del presente trabajo. A su vez, agradecer a mis compañero del grupo de investigación, en especial al Dr. Antony Bazán y al Dr. Andy Cárdenas, tanto por los momentos compartidos, así como las charlas académicas que teníamos que me ayudaron a mejorar como investigador y persona. Igualmente, quiero resaltar el aporte en los análisis instrumentales al Dr. Clemente Luyo, el Mg. Mario M. Hurtado C. y el Dr. Adolfo la Rosa Toro G; que actualmente siguen realizando investigación en la Universidad Nacional de Ingeniería.

De igual forma, quiero agradecer el aporte científico y el apoyo personal otorgados por la Dra. María Jesús Lázaro, Dr. David Sebastián y Dr. Daniel Torres durante mi estancia en el Instituto de Carboquímica, Zaragoza, España. Finalmente, agradecer al Convenio 208-2015 UNI-FONDECYT-MINEDU por el soporte económico otorgado.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
ESTADO DEL ARTE	5
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
JUSTIFICACIÓN	13
HIPÓTESIS	14
OBJETIVOS	15
Objetivo general	15
Objetivos específicos	15
CAPÍTULO 1	16
MARCO TEÓRICO	16
1.1 Pila de combustible	16
1.1.1 Tipos de pilas de combustible	17
1.1.2 Pila de combustible de membrana de intercambio aniónico	18
1.1.3 Reacción de reducción de oxígeno (ORR)	20
CAPÍTULO 2	26
PARTE EXPERIMENTAL	26
2.1 Procedimiento experimental.....	26
2.1.1 Crecimiento de las nanofibras de carbono.....	26
2.1.2 Catalizador para el crecimiento de nanofibras de carbono	26
2.1.3 Proceso de crecimiento de las nanofibras de carbono	27
2.2 Síntesis de electrocatalizadores de magnetita soportada en CNF.....	28
2.3 Caracterización y ensayos de actividad electroquímica	29
2.3.1 Preparación de tinta para las caracterizaciones electroquímicas	29
2.3.2 Dispositivo y configuraciones utilizadas.....	29
2.4 Métodos de caracterización	30
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).....	30

2.4.2	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	32
2.4.3	Difracción de rayos X.....	32
2.4.4	Espectroscopía Raman	33
2.4.5	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	35
2.4.6	Fisisorción de nitrógeno	35
2.4.7	Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad electroquímica	36
CAPÍTULO 3		38
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		38
3.1	Proceso de crecimiento de nanofibras de carbono	38
3.2	Morfología y estructura de las nanofibras de carbono	39
3.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
3.2.2	Difracción de rayos X y espectroscopía Raman.....	41
3.2.3	Estructura porosa de las nanofibras de carbono	45
3.3	Síntesis y caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores de magnetita soportadas en las nanofibras de carbón	47
3.3.1	Preparación de los electrocatalizadores de magnetita soportadas en carbón por el método de impregnación húmeda.....	47
3.4	Morfología y estructura de los electrocatalizadores de magnetita soportada en nanofibras de carbono	50
3.4.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	50
3.4.2	Difracción de rayos X y espectroscopía Raman.....	52
3.4.3	Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)	57
3.4.4	Estructura porosa de la magnetita soportada en CNF.....	58
3.5	Estudio electroquímico de las CNFs y de los electrocatalizadores de magnetita soportada en CNF	60
3.5.1	Caracterización por voltamperometría cíclica en KOH 0.1M.....	60
3.6	Análisis de la actividad hacia la reducción de oxígeno en medio alcalino.....	63
3.6.1	Análisis de la actividad hacia ORR en medio alcalino por voltamperometría cíclica....	63
3.6.2	Análisis de la actividad hacia ORR en medio alcalino por voltamperometría lineal a	

convección forzada.....	64
3.6.3 Estudio del mecanismo de reacción de la ORR en medio alcalino para la muestras sintetizadas	72
CONCLUSIONES	75
RECOMENDACIONES.....	76
REFERENCIAS	76
ANEXOS	90
A. CONGRESOS Y CAPACITACIONES.....	90
B. PUBLICACIONES.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema básico de una pila de combustible	16
Figura 2.	Reacciones involucradas acorde al tipo de celda de combustible	17
Figura 3.	Esquema básico de una AEMFC	19
Figura 4.	Curva de polarización de la ORR.....	23
Figura 5.	Esquema del reactor utilizado para la preparación de las CNFs.....	27
Figura 6.	Representación esquemática de preparación de las nanoestructuras de magnetita soportada en CNF	28
Figura 7.	Configuración de una celda electroquímica.....	29
Figura 8.	Esquema de un electrodo de disco-anillo rotatorio	30
Figura 9.	Interacción de los electrones con la muestra.....	31
Figura 10.	Estructura cristalina hexagonal tipo Bernal (ABA) del carbono grafítico	33
Figura 11.	Origen del espectro Raman	34
Figura 12.	Técnicas voltamperométricas.....	36
Figura 13.	Ejemplo de voltamperograma cíclico	37
Figura 14.	Ejemplo de voltamperograma lineal obtenido en medio electrolítico con oxígeno	37
Figura 15.	Micrografías SEM de las CNFs obtenidas a diferentes temperaturas	39
Figura 16.	Micrografía SEM con magnificación aumentada de las CNFs preparadas a distintas temperaturas.....	40
Figura 17.	Distribución de diámetros de las CNF 600 y CNF 700.....	41
Figura 18.	Difractogramas de las CNF en función de la temperatura de síntesis.....	41
Figura 19.	Espectros Raman de los CNF a distintas temperaturas de síntesis	44
Figura 20.	Ajuste de los picos en los espectros Raman de CNF obtenidas a 600 °C (CNF 600) y a 700 °C (CNF 700).....	44
Figura 21.	Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las CNF con temperatura de síntesis de 600°C y 700°C	46
Figura 22.	Distribución de tamaños de poro de las CNFs.....	47
Figura 23.	Difractogramas de rayos X obtenidas de óxidos de hierro soportados en CNF 600 con concentraciones de 20%, 40% y 60% de Fe respecto a la CNF.....	49

Figura 24. Micrografías SEM de la magnetita soportada en las CNF obtenidas a diferentes temperaturas	50
Figura 25. Micrografía SEM de los átomos superficiales y mapa de abundancia de átomo seleccionados detectados por EDS.....	51
Figura 26. Difractogramas de las CNF 600-Mag y CNF 700-Mag.....	52
Figura 27. Patrón de difracción del pico (511) obtenido de CNF 600 - Mag y CNF 700 – Mag	53
Figura 28. Espectros Raman de la magnetita soportada en las CNF a distintas temperaturas de síntesis (CNF 600 y CNF 700).....	55
Figura 29. Termogramas y calorimetría diferencial de barrido de las muestras sintetizadas	57
Figura 30. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las CNF con temperatura de síntesis de 600°C y 700°C	58
Figura 31. Distribución de tamaños de poro para CNF 600 - Mag y CNF 700 – Mag.....	59
Figura 32. Voltamperogramas cíclicas obtenidas de las nanofibras de carbón (CNF 600 y CNF 700) y de las nanoestructuras de magnetita soportadas en dichos carbones (CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag)	60
Figura 33. Voltamperogramas cíclicos obtenidas de CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag a diferentes valores de velocidad de barrido	62
Figura 34. Voltamperogramas cíclicos en CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag en medio inerte y saturado con oxígeno	63
Figura 35. Voltamperogramas lineales de CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag	64
Figura 36. Número de electrones transferidos (n) para la ORR medidos en CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag.....	68
Figura 37. Voltamperogramas lineales de CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag, CNF 700 - Mag y catalizador de platino comercial.....	70
Figura 38. Experimentos en el electrodo de disco - anillo rotatorio (RRDE) para CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag, CNF 700 - Mag y Pt/C.....	71
Figura 39. Diagrama de Tafel a bajo sobrepotencial basado en los voltamperogramas lineales a 1600 rpm de CNF 600, CNF 700, CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag.	72
Figura 40. Mecanismo asociativo y disociativo de la ORR en medio alcalino.....	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Electrocatalizadores para la ORR basados en Pt.....	6
Tabla 2.	Electrocatalizadores para la ORR libres de Pt a base de material carbonoso ..	8
Tabla 3.	Electrocatalizadores para la ORR libres de Pt.....	11
Tabla 4.	Diferentes tipos de celda de combustible desarrolladas.....	18
Tabla 5.	Mecanismos propuestos de la ORR	22
Tabla 6.	Velocidad de deposición de carbono a distintas temperaturas	39
Tabla 7.	Propiedades estructurales de las CNFs en función de la temperatura de síntesis obtenidos en el XRD	42
Tabla 8.	Resultados extraídos de los espectros Raman de CNF preparados a diferentes temperaturas de síntesis	45
Tabla 9.	Parámetros estructurales de los CNF obtenidos de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno	46
Tabla 10.	Electrocatalizadores de Fe ₃ O ₄ soportados en CNF preparados a 600 y 700 °C	51
Tabla 11.	Parámetro de red y de oxidación de la CNF 600 - Mag y CNF 700 – Mag.....	54
Tabla 12.	Propiedades estructurales de las CNF en función de la temperatura de síntesis obtenidos en el XRD	54
Tabla 13.	Bandas de los espectros Raman de la magnetita soportada en CNF 600 y CNF 700	56
Tabla 14.	Resultados extraídos de los espectros Raman del CNF 600 y CNF 700, y de la magnetita soportada en ellas.....	56
Tabla 15.	Parámetros estructurales de los CNF obtenidos de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno	59
Tabla 16.	Picos máximos de oxidación y reducción en los CVs de la magnetita soportada en CNF	61
Tabla 17.	Valores de Eonset para CNF 600, CNF 700, CNF 600 mag y CNF 700 mag...	65
Tabla 18.	Comparación de las pendientes de Tafel de las muestras sintetizadas y el catalizador comercial de platino.....	73
Tabla 19.	Comparación de parámetros para la electrocatálisis de la ORR de las muestras analizadas y el catalizador de platino comercial.....	74

GLOSARIO

Abreviación	Significado
AEM	Membrana de intercambio aniónico
AEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio aniónico
CNF	Nanofibra de carbón
CNF 600	Nanofibra de carbón sintetizado a 600 °C
CNF 700	Nanofibra de carbón sintetizado a 700 °C
CNF 600 – Mag	Magnetita soportada en Nanofibra de carbón sintetizado a 600 °C
CNF 700 – Mag	Magnetita soportada en Nanofibra de carbón sintetizado a 700 °C
CNTs	Nanotubos de carbono
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
E_{onset}	Potencial onset
E°	Potencial estándar
FCEV	Vehículos basados en pilas de combustible
%HO ₂ ⁻	Porcentaje de anión peróxido producido
j	Densidad de corriente
j_D	Densidad de corriente controlado por difusión
j_K	Densidad de corriente cinética
j_L	Densidad de corriente límite
MFCs	Celdas de combustible de membrana
N-CNTs	Nanotubos de carbono dopado con N
n	Número de electrones transferidos
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
PEMFCs	Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico
Pt/C	Catalizador comercial de platino
RHE	Electrodo de referencia de hidrógeno
RDE	Electrodo de disco rotatorio
RRDE	Electrodo rotatorio de disco – anillo
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno
TMOs	Óxidos de metales de transición

RESUMEN

En el presente trabajo se aborda el estudio de la actividad de la magnetita soportada en nanofibras de carbono hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, además se evaluó la influencia de la temperatura de síntesis de las nanofibras de carbón en su morfología, grado de ordenamiento y porosidad, y de cómo estas propiedades influyen en su labor como soporte de las nanopartículas de magnetita. Para ello, previamente se sintetizaron las nanofibras de carbono (CNF) por medio de la reducción de metano sobre un catalizador de Cu.Ni.Al a temperaturas de 600 °C y 700°C. Posteriormente, se soportaron las nanoestructuras de magnetita en el material carbonoso por método de impregnación húmeda. Luego se realizaron las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas de las muestras sintetizadas.

Por otro lado, se llevó a cabo los análisis de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio alcalino en los materiales preparados. Para ello, se realizaron voltamperogramas lineales a distintas velocidades de rotación en un electrodo rotatorio de disco – anillo (RRDE), donde acorde a los perfiles mostrados, la ORR se da con formación de intermediarios peróxido. A su vez, se determinaron sus potenciales onset (E_{onset}), donde la CNF 600 - Mag (+0.68 V vs RHE) presenta un potencial onset más positivo que CNF 700 - Mag, (+0.65 V vs RHE). Además, se determinó el número de electrones transferidos (n) utilizando tanto la ecuación de Koutecký-Levich como las corrientes recolectadas del disco y de anillo del electrodo rotatorio. En el primer caso se encuentran discrepancias debido a las consideraciones presentadas en la teoría. Con el segundo método se determinó el porcentaje de anión peróxido producido (% HO_2^-), en los cuales CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag presentaron valores de n de 3,1 y 3,5 a sobrepotencial medio (0,5 V vs RHE) además de valores de % HO_2^- de 42 % y 27 % respectivamente.

Finalmente, se analizó el mecanismo de reacción de la ORR a través de las pendientes obtenidas de los diagramas de Tafel. Se observaron diferentes valores de pendientes de Tafel de las cuales decrece de 95,6 a 59,1 mV dec⁻¹ yendo de CNF 600 – Mag > CNF 700 > CNF 700 – Mag > CNF 600 > Pt/C, donde el decrecimiento de la pendiente de Tafel denota cambios en proceso que limita la velocidad de reacción (rds) de ORR hacia un proceso más efectivo. Por lo que acorde a los parámetros de evaluación de la electrocatalisis de ORR, se concluye que CNF 700 - Mag presenta mejor actividad que el CNF 600 - Mag y que se debería a aspectos estructurales y texturales del material carbonoso al cual fue soportado.

ABSTRACT

In the present work, the study of the activity of magnetite supported on carbon nanofibers towards the oxygen reduction reaction in an alkaline medium is addressed, and the influence of the synthesis temperature of the carbon nanofibers on their morphology, degree of ordering and porosity was also evaluated, and how these properties influence its work as a support for magnetite nanoparticles. Initially, carbon nanofibers (CNF) were previously synthesized through the reduction of methane over a Cu.Ni.Al catalyst at temperatures of 600 °C and 700 °C. Subsequently, the magnetite nanostructures were supported on these carbonaceous materials by wet impregnation method. Then the physicochemical and electrochemical characterizations of the synthesized samples were carried out.

In addition, the analyzes of the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium were carried out on the prepared materials. For this purpose, linear voltammograms at different rotation speeds were carried out on a rotating ring - disc electrode (RRDE), where according to the profiles shown, the ORR occurs with the formation of peroxide intermediates. In turn, their onset potentials were determined (E_{onset}), where CNF 600 - Mag (+0.68 V vs RHE) presents a more positive onset potential than CNF 700 - Mag, (+0.65 V vs RHE). In addition, the number of transferred electrons (n) was determined using both the Koutecký-Levich equation and the currents collected from the disk and ring of the RRDE, in which in the first case, discrepancies are found due to the considerations presented in the Koutecký-Levich theory. Also, with the second method the percentage of peroxide anion produced ($\%HO_2^-$) was also determined, in which CNF 600 - Mag and CNF 700 - Mag presented n values of 3,1 and 3,5 at medium overpotential. (0,5 V vs RHE) plus $\%HO_2^-$ values of 42% and 27% respectively.

Finally, the reaction mechanism of the ORR was analyzed through the slopes obtained from the Tafel plots, in which different values of Tafel slopes were observed, which it decreased from 96,5 to 59,1 mV dec⁻¹ going from CNF 600 - Mag > CNF 600 > CNF 700 > CNF 700 - Mag > Pt/C, where the decrease in the Tafel slope denotes changes in the process that limits the reaction rate (rds) of ORR towards a more effective process. Therefore, according to the evaluation of ORR electrocatalysis parameters, it is concluded that CNF 700 - Mag presents better activity than CNF 600 - Mag and that it would be due to structural and textural aspects of the carbonaceous material on which it was supported.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la creciente demanda energética abastecida principalmente por combustibles fósiles (92% del consumo energético mundial) ^{1,2} es uno de los principales causas de contaminación ambiental y de calentamiento global ^{3,4}. Explícitamente, el aumento de la concentración de gases invernadero (particularmente CO₂, N₂O y CH₄) provenientes de las actividades industriales, de transporte y domésticas son los principales responsables del rápido aumento de la temperatura del planeta, llevando consigo cambios climáticos que afectan negativamente a la sociedad y medio ambiente ⁵. En concreto, se ha alcanzado concentraciones de CO₂ de 413,67 ppm, el cual representa más del 15% comparado a 30 años atrás ⁶, además, alrededor de un quinto de las emisiones globales de CO₂ son generados por la quema de combustibles fósiles por motores de combustión interna, de las cuales la emisión de partículas de NO_x, SO₂ y CO generados por dichos motores causan millones de muertes prematuras por año en todo el mundo, inclusive se espera que el problema solo empeore debido al aumento tanto de la demanda de vehículos como de la población mundial ⁷.

Debido a ello, se han desarrollado diversos esfuerzos en el ámbito científico, político y social con el objetivo de revertir o mitigar dicho escenario ^{3,8,9}. Ejemplo de ello, en el año 2015 se realizó conferencia sobre cambio climático realizada en París (COP21), en el cual se estableció un plan de acción para evitar el cambio climático al acordarse en mantener el aumento de la temperatura media global por debajo de los 2 °C ¹⁰. Por otra parte, la comunidad científica concentra sus esfuerzos en el desarrollo de tecnologías que aprovechen fuentes de energía renovables ¹¹ tales como la energía hidroeléctrica ², mareomotriz ¹², eólica ⁸, solar ¹³ y geotérmica ¹⁴. Sin embargo, su naturaleza intermitente y su dependencia con el clima, han sido las principales limitantes de su aplicación a nivel global ¹⁵.

En este sentido, las pilas de combustible se manifiestan como una prometedora fuente de energía alternativa para lidiar con dicha situación ¹⁶. La pilas de combustible generan energía por medio de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción de un combustible (tales como hidrógeno, metanol, etc) y de un oxidante (oxígeno o aire) respectivamente ^{16,17}. Entre los distintos tipos de celdas de combustible desarrolladas, las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs) han sido investigadas en las últimas décadas ¹⁸. Las extensas investigaciones realizadas han permitido el desarrollo de PEMFCs con elevadas eficiencias energéticas de alrededor del 65 %, mucho mayores a las obtenidas por los motores de combustión interna (25%), permitiendo que en los últimos 5 años se logre el diseño y la comercialización de vehículos basado en pilas de combustible (FCEV) por fabricantes de autos reconocidos tales como

Hyundai, Honda y Toyota, los cuales han lanzado al mercado distintos modelos de FCEV en EE. UU, Asia y Europa ^{7,19}.

A pesar de ello, la cinética lenta de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el cátodo ha sido una de las principales limitantes de las PEMFCs ^{20,21}. Por largo tiempo, los electrocatalizadores a base de platino (Pt) han sido los materiales más eficientes y activos hacia la ORR, pero su limitada disponibilidad y altos precios impiden su comercialización a gran escala ^{22,23}. Por tal motivo, se han realizado diversos esfuerzos en desarrollar electrocatalizadores libres de Pt que sean eficientes y baratos tales como los electrocatalizadores a base de metales de transición no nobles tales como Fe, Co, Mn, Ni, etc ²⁴⁻²⁶. Sin embargo, tales electrocatalizadores presentan una durabilidad limitada en una PEMFC debido al ambiente ácido que presenta, lo que genera que dichos dispositivos sigan siendo dependientes de los catalizadores a base de Pt ^{27,28}. Sin embargo, el desarrollo de las membranas poliméricas de intercambio aniónico (AEM), las cuales son permeables a iones hidroxilo (OH⁻), han permitido el desarrollo de pilas de combustible que puedan utilizar electrolitos básicos, dando la posibilidad a la aplicación de metales no nobles como electrocatalizadores para la ORR, además que la cinética de la ORR se ve favorecida en medios alcalinos ²⁷.

Entre los diferentes materiales a base de metales de transición no nobles, los óxidos de metales de transición (TMOs) se están empleando como alternativa a los electrocatalizadores basados en Pt debido a que su abundancia en la naturaleza, bajos costos, buena durabilidad y fácil obtención ^{27,29,30}. A pesar de ello, la mayoría de TMOs suelen presentar una baja conductividad, por lo que se han utilizado diferentes estrategias para mitigarlo, entre ellas, la adición de otros cationes en su estructura ³¹, la introducción de vacancias de oxígeno ³², y el acoplamiento de soportes conductores tales como nanopartículas metálicas ³³, polímeros conductores ³⁴ y materiales carbonosos ^{23,35}.

Entre la variedad de TMOs, los óxidos de hierro presentan una alta selectividad hacia la ORR, lo que lo hace una gran alternativa como electrocatalizador, de hecho, el hierro es considerado como uno de los mayores centros activos hacia la ORR, junto con el cobalto ³⁰, pero su crecimiento incontrolable durante su síntesis y su aglomeración generan un bajo rendimiento como electrocatalizador, en consecuencia, resulta conveniente el uso de soportes basados en materiales carbonosos ³⁶. Hoy en día, los materiales carbonosos tales como los nanotubos de carbono ²⁷, grafeno ³⁷, nanofibras de carbono (CNF) ^{38,39}, etc, han sido extensamente utilizados como materiales soporte debido a su elevada área superficial los cuales permiten la dispersión del catalizador, lo que aumenta el número de sitios activos disponibles y mejora la difusión de los reactantes, además que su excelente conductividad eléctrica permite la mejora de las propiedades

extrínsecas del catalizador ²⁹. Ante ello, la búsqueda de materiales libres de Pt que sean químicamente estables y eficientes a la ORR se convierte en uno de los grandes desafíos para el diseño electrocatalizadores para la ORR, por lo que es uno de los temas de discusión en el presente trabajo de investigación.

ESTADO DEL ARTE

La electrocatálisis de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) es uno de los temas más discutidos en el campo de la electroquímica debido a su relevancia en el rendimiento de los dispositivos de conversión de energía ²⁰. La cinética lenta de la ORR es reconocida como una de las principales limitantes en el desempeño global de una pila de combustible, por lo que gran parte de los esfuerzos han sido enfocados en la preparación de electrocatalizadores que mejoren su cinética ¹⁷. Los electrocatalizadores basados en platino (Pt) son actualmente los materiales más usados y eficientes como electrocatalizadores de la ORR, evidencia de ello es que la industria automotriz es el principal comprador de Pt, requiriendo alrededor del 40% de su producción global por año ⁷.

Sin embargo, sus altos costos, escasez y su poca durabilidad han generado diversos esfuerzos en crear nuevas alternativas para la electrocatálisis de la ORR ²⁰. Un método propuesto es el de controlar el predominio de caras cristalinas específicas en su superficie, ya que cada plano cristalino del Pt posee una energía superficial específica, por lo tanto, diferentes energías de unión a los reactivos causan diferentes actividades catalíticas en la ORR. De hecho, está demostrado experimentalmente que catalizadores con predominio de la cara cristalina (111) del Pt muestran una actividad electrocatalítica a la ORR 10 veces mayor que los catalizadores comerciales de Pt/C en electrolitos con poca adsorción al catalizador (tales como soluciones de HClO₄) ^{40,41}. Un ejemplo de ello es la aplicación de una monocapa de Pt sobre un núcleo de nanopartículas de Pd, el cual dependiendo de la forma del núcleo de Pd (icosaedro, octaedro o cúbica) genera distintos tipos de tensión en el cascarón de Pt que fuerzan la exposición de la cara cristalina (111) del Pt, por consiguiente, se consiguen actividades electrocatalíticas diferentes (tabla 1) ⁴².

Otra cosa a recalcar del ejemplo anterior, es que también aplica otro de los métodos que se suelen ser usados en los electrocatalizadores a base de Pt, el cual es la disminución la carga de Pt en el catalizador a través del uso de materiales soporte o de aleaciones ¹⁷. Se ha observado que las aleaciones de Pt con metales de transición no preciosos presentan varias ventajas tales como

la modificación de sus propiedades electrónicas debido a las interacciones con los otros metales, las cuales puede resultar en una mayor actividad catalítica a la ORR, además el de abaratar costos gracias a la disminución de la carga de Pt en el material y uso de metales no preciosos ³⁷. Entre ellas, las aleaciones de Pt₃Co, Pt₃Ni y Pt₃Fe muestran los mejores rendimientos hacia la ORR (tabla 1), a su vez, el uso de soportes carbonosos evita su aglomeración, lo que aumenta los sitios activos disponibles y mejora la conductividad eléctrica del material obtenido ⁴³⁻⁴⁵.

Tabla 1. *Electrocatalizadores para la ORR basados en Pt*

Catalizador	Condiciones de medida	Actividad específica (A.E), actividad másica (A.M), densidad de corriente cinética (J _K) y de difusión (J _D), durabilidad (D, % de pérdida de corriente)	Ref.
Pt NW/C	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	A.E = 2,16 mA cm ⁻² en 0,9 V vs RHE A.M = 0,49 mA μg ⁻¹ Pt en 0,9 V vs RHE	41
Pt/C	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	A.E = 0,24 mA cm ⁻² en 0,9 V vs RHE A.M = 0,12 mA μg ⁻¹ Pt en 0,9 V vs RHE	41
Pd@Pt icosaédrica	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	A.E = 3,31 mA cm ⁻² en 0,9 V vs RHE A.M = 3,48 mA μg ⁻¹ Pt en 0,9 V vs RHE D = 23,6% luego de 30000 ciclos	42
Pd@Pt octaédrica	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	A.E = 2,46 mA cm ⁻² en 0,9 V vs RHE A.M = 1,71 mA μg ⁻¹ Pt en 0,9 V vs RHE D = 29,3% luego de 30000 ciclos	42
Pd@Pt cúbica	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	A.E = 1,85 mA cm ⁻² en 0,9 V vs RHE A.M = 0,99 mA μg ⁻¹ Pt en 0,9 V vs RHE D = 38,4% luego de 30000 ciclos	42
Pt/C	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	A.E = 0,17 mA cm ⁻² en 0,9 V vs RHE A.M = 0,12 mA μg ⁻¹ Pt en 0,9 V vs RHE D = 50,8% luego de 30000 ciclos	42
20% Pt ₃ Co/C	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	J _K = 1,33 mA cm ⁻² en 0,95 V vs RHE	43
40%Pt ₃ Co/C	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	J _K = 2,94 mA cm ⁻² en 0,95 V vs RHE A.E = 1,1 mA cm ⁻² en 0,9 V vs RHE A.M = 0,51 mA μg ⁻¹ Pt en 0,9 V vs RHE	43
C.O. Pt ₃ Fe/C	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	A.E = 1,364 mA cm ⁻² en 0,9 V vs RHE A.M = 0,454 mA μg ⁻¹ Pt en 0,9 V vs RHE D = 7,6% de pérdida de corriente a 0,6 V vs RHE	44

Pt ₃ Ni/PC	Medidas realizadas en HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y 1600 rpm	J _D = 0,21 mA mg ⁻¹ Pt en 0,272 V vs RHE, 3 veces mayor al de Pt/C (0,07 mA mg ⁻¹ Pt en 0,272 V vs RHE)	45
-----------------------	--	--	----

Nota. PtNW/C: nanocables de Pt soportados en carbón vulcan, Pt/C: catalizador de Pt comercial, Pd@Pt: estructura núcleo-cascarón de Pd y Pt, donde los núcleos de Pd presentan formas icosaédricas, octaédricas y cúbicas, Pt₃Co/C: aleación de Pt y Co con porcentaje másica de metal de Pt del 20 y 40%, C.O. Pt₃Fe/C: aleación químicamente ordenada de Pt y Fe soportado en carbón vulcan, Pt₃Ni/PC: aleación de Pt y Ni en carbón poroso.

Por otro lado, se ha impulsado significativamente en la investigación sobre electrocatalizadores libres de Pt ⁴⁶. Entre los electrocatalizadores libres de Pt desarrollados, los materiales carbonosos dopados con heteroátomos y los materiales basados en metales de transición no nobles son considerados como potenciales sustitutos de los electrocatalizadores basados en Pt ^{21,47}. Materiales carbonosos puros como el grafeno, negro de carbono, nanotubos de carbonos (CNTs), nanofibras de carbón (CNFs), carbonos mesoporosos, carbonos activados, etc, presentan un bajo rendimiento en la actividad electrocatalítica hacia el ORR ^{48,49}, pero propiedades tales como su elevada área superficial, conductividad eléctrica y excelente durabilidad les permite ser utilizados como material soporte para mejorar las propiedades extrínsecas de los catalizadores metálicos ^{16,50}.

Otro enfoque que está siendo utilizado es el dopaje con heteroátomos (N, S, P, B, F, Fe y Co) en la estructura del material carbonoso, las cuales generan defectos estructurales que inducen la polarización de los átomos de carbono adyacentes al heteroátomo, convirtiéndolos en potenciales sitios activos para adsorción de especies que contienen oxígeno durante la ORR, mejorando la actividad catalítica del electrocatalizador ^{20,49}.

Entre los distintos heteroátomos, el dopaje con nitrógeno (N) es la que presenta mayor atención, debido a la facilidad con la que se puede realizar el dopaje atribuido a la cercanía de los valores de radio atómico del N (0,74 Å) con el del carbono (C; 0,77 Å) y a la mejora de la conductividad eléctrica y actividad electrocatalítica hacia la ORR del material dado por la generación de sitios activos para la ORR causados por la polarización inducida por la elevada diferencia de electronegatividad entre el N (3,04) y el C (2,55) ⁵¹. Con dicho enfoque, nanotubos de carbono dopados con N (N-CNTs) obtenidos de la pirólisis de nanotubos poliméricos formados a partir de 3,5-difluoropiridina y carbazol seguido de su activación en medio amoniacado gaseoso (NH₃), han demostrado ser materiales con excelente actividad electrocatalítica hacia la ORR, con valores de potencial de media onda (E_{1/2}) de 0,88 V vs RHE (electrodo de referencia de hidrógeno) en solución de hidróxido de potasio (KOH) de 0,1 mol L⁻¹ de concentración, siendo un E_{1/2} más

positivo comparado al catalizador comercial de platino (Pt/C; 0,86 V vs RHE), siendo un claro indicativo de una mejor actividad electrocatalítica hacia la ORR ⁵².

Por otra parte, diferentes artículos reportan que los materiales carbonosos jerarquizados ofrecen gran área superficial debido a la interconexión entre los distintos niveles de poro (micro, meso y macroporo) y que su dopaje con N permite obtener materiales con gran actividad catalítica hacia la ORR, excelente tolerancia al metanol y baja pérdida de densidad de corriente luego de varias horas de operación ⁵³. Además, materiales como el óxido de grafeno reducido (rGO) dopado con diferentes contenidos de N preparados a partir de la carbonización de óxido de grafeno (GO) y urea poseen excelente actividad electrocatalítica hacia la ORR, además se demuestra que dependiendo del tipo de grupos funcionales que contienen N, pueden favorecer o empeorar la actividad electrocatalítica, es decir, cuando el material presenta mayor contenido de N provenientes de estructuras de nitruro de carbono grafíticas, muestran menor actividad hacia la ORR comparadas con materiales con mayor contenido de N provenientes de grupos funcionales piridínicos y pirrólicos del material grafénico (tabla 2) ²².

Tabla 2. Electrocatalizadores para la ORR libres de Pt a base de material carbonoso

Catalizador	Método de preparación y condiciones experimentales	Densidad de corriente límite (J_D) y cinética (J_K), potencial onset (E_{onset}), potencial de media onda ($E_{1/2}$)	Ref.
Nanotubos de carbono dopado con N	Tratamiento térmico con difluoropiridina y carbazol, activación con NH ₃ . Mediciones en KOH 0,1 mol L ⁻¹ , 5 mV s ⁻¹	$E_{1/2} = 0,88$ V vs RHE	⁵²
Carbón poroso jerarquizado dopado con N	Método de nanomoldeo usando nanopartículas de SiO ₂ como molde y metil de violeta como fuente de carbón. Mediciones en NaOH 0.1 mol L ⁻¹ , 20 mV s ⁻¹	$J_k = 20,0$ mA cm ⁻² $E_{onset} = 0,853$ V vs RHE; $E_{1/2} = 0,772$ V vs RHE	⁵³
rGO dopado con 38,4% de N	Tratamiento térmico de rGO con urea. Mediciones en NaOH 0.1 mol L ⁻¹ , 2 mV s ⁻¹	$J_k = 8,54$ mA cm ⁻² $E_{onset} = 0,70$ V vs RHE $E_{1/2} = 0,56$	²²
rGO dopado con 12,9% de N	Tratamiento térmico de rGO con urea. Mediciones en NaOH 0.1 mol L ⁻¹ , 2 mV s ⁻¹	$J_k = 104,0$ mA cm ⁻² $E_{onset} = 0,88$ V vs RHE; $E_{1/2} = 0,76$	²²

Así mismo, se ha mostrado grandes esfuerzos por desarrollar materiales basados en metales de transición no nobles ya que se hallan en gran abundancia en la naturaleza, son de bajos costos, buena durabilidad y presentan actividades catalíticas aceptables hacia el ORR debido a los distintos estados de valencia que pueden adoptar ^{27,29,30}. Entre las distintas estructuras desarrolladas basadas en metales de transición no nobles se tiene a los carburos ^{54,55}, fosfatos ^{56,57}, calcogenuros ^{58,59}, nitruros ^{60,61}, carbonitruros de hierro o cobalto (M-C-N; M = Fe, Co) ⁶² y óxidos ^{36,63,64}. Entre ellos, los óxidos de metales de transición (TMOs) son de gran interés como electrocatalizadores hacia la ORR debido a la sencillez de su preparación, pero su baja conductividad y poca área superficial disminuye su rendimiento como catalizador ³⁶. Debido a ello, se utilizan diversas técnicas para mitigar dichos inconvenientes, dichas técnicas se pueden agrupar en dos enfoques, ya sea en mejorar la propiedades intrínsecas y/o extrínsecas de los TMOs ²⁷.

Para mejorar las propiedades intrínsecas del material se suelen adoptar diversos métodos, entre ellas tenemos la introducción de vacancias de oxígeno. Este método consiste en generar defectos estructurales en la red cristalina del TMO tomando en cuenta que la difusión de iones oxígeno aumenta en gran medida a temperaturas elevadas, esto genera un material con mayor conductividad eléctrica y de sitios activos para la ORR ⁶⁵. Ejemplo de ello se encuentra en la preparación de nanoesferas de óxido de grafeno reducido (rGO) recubiertas con óxido de titanio (TiO₂) autodopado con cationes Ti³⁺, de las cuales se observa una mejora en la actividad electrocatalítica hacia la ORR ($E_{\text{onset}} = 0,82$ vs RHE ; $E_{1/2} = 0,70$ V vs RHE) comparado al TiO₂ puro ($E_{\text{onset}} = 0,75$ vs RHE ; $E_{1/2} = 0,64$ V vs RHE) ³². Otro método para mejorar las propiedades intrínsecas es a través de la adición de otros cationes en su estructura, con dicha premisa, nanocables de óxidos de manganeso con distintos porcentaje de dopaje de Ni muestran que con el aumento de dopaje de Ni, se origina el aumento del valor del número de electrones transferidos durante la ORR (de $n = 3,02$ a $3,66$), lo que indica que una mayor cantidad de intermediarios superóxido de hidrógeno que son completamente reducidos, esto a pesar de que no se observa un cambio considerable en el potencial onset (Tabla 3) ³¹.

En cuanto al segundo enfoque, usualmente consta del uso materiales conductores tales como nanopartículas metálicas, como en el caso de la introducción de nanopartículas de Ni en la estructura de óxido de manganeso (MnO) soportado en aerogel de rGO, el cual muestra una sinergia que se observa por las actividades catalítica superiores ($E_{1/2} = 0,78$ V vs RHE) hacia el ORR comparado a los aerogeles de rGO con solo Ni ($E_{1/2} = 0,60$ V vs RHE) y a los aerogles de rGO con solo MnO₂ ($E_{1/2} = 0,70$ V vs RHE) ³³.

Otros materiales que pueden ayudar en la mejora de la conductividad eléctrica y la actividad electroquímica son los materiales carbonosos tales como grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, etc, a su vez, evitan la aglomeración de las TMOs al estar dispersadas en el soporte ^{23,35}. Por ejemplo, nanohojas de óxido de cobalto (Co_3O_4) intercaladas con rGO muestran mejores propiedades catalíticas que el compuesto de Co_3O_4 con rGO dopado con N, además de ser comparable con la actividad catalítica del catalizador comercial de platino (tabla 3), demostrando que la disposición estructural intercalada del óxido metálico en el soporte influye en la actividad electrocatalítica a la ORR. ⁶⁶.

Por otra parte, entre los TMOs, los óxidos de hierro son uno de los TMOs de principal interés debido a que son uno de los más abundantes en la naturaleza, además que junto al cobalto, son de los compuestos que presenta mayor selectividad hacia la ORR ³⁰, pero inconvenientes como su incontrolable crecimiento durante su síntesis y su inherente aglomeración generan dificultades en su rendimiento como catalizador hacia la ORR, por lo que resulta conveniente el uso de materiales carbonosos como material soporte ³⁶. Actualmente se han desarrollado una gran variedad de compósitos de óxido de hierro con materiales carbonosos tales como grafeno ³⁷, nanotubos de carbono ²⁷, nanofibras de carbono (CNFs) ^{38,39}, etc. Ejemplo de ello, compósito de oxihidróxido férrico con rGO ($\text{FeO}(\text{OH})/\text{rGO}$) ,preparado a partir de la molienda con bolas de nanopartículas de $\text{FeO}(\text{OH})$ y rGO, muestra excelentes propiedades catalíticas hacia la ORR donde el número de electrones transferidos (n) en la ORR presenta un valor de 3,54 a 0,48 V vs RHE, lo que indica un proceso de reducción mixta que involucra 4 y 2 electrones donde existe un predominio del primero, además de poseer densidad de corriente cinética (J_k) de $9,65 \text{ mA cm}^{-2}$, el posterior tratamiento térmico del $\text{FeO}(\text{OH})/\text{rGO}$ en argón, da como resultado un compósito de magnetita con rGO ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$) con una actividad electrocatalítica mejorada. ($n = 3,68$ a $0,48 \text{ V vs RHE}$; $J_k = 10,33 \text{ mA cm}^{-2}$) ⁶⁷. Otro soporte carbonoso utilizado para óxidos de hierro que despierta gran interés son las nanofibras de carbón, un caso particular es el compósito de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) con CNF derivada de celulosa bacteriana, en el cual la CNF no solo mejora la conductividad eléctrica, también promueve la difusión de O_2 y electrolito al material durante la ORR, lo que permite obtener actividad electrocatalítica hacia la ORR y durabilidad superiores al CoFe_2O_4 soportadas en grafeno o en carbón derivado de la pirólisis de levadura (tabla 3) ⁶⁸⁻⁷⁰.

Tabla 3. *Electrocatalizadores para la ORR libres de Pt*

Catalizador	Método de preparación y condiciones experimentales	Densidad de corriente límite (J_D) y cinética (J_K), potencial onset (E_{onset}), potencial de media onda ($E_{1/2}$), número de e^- transferidos (n), durabilidad (D)	Ref.
Nanoesferas de rGO recubierto con TiO_2 dopado con Ti^{3+}	Tratamiento térmico de TiO_2/GO . Mediciones en KOH 0.1 mol L^{-1} , 5 mV s^{-1}	$E_{onset} = 0,82 \text{ vs RHE}$ $E_{1/2} = 0,70 \text{ V vs RHE}$	32
TiO_2 puro	Mediciones en KOH 0.1 mol L^{-1} , 5 mV s^{-1}	$E_{onset} = 0,75 \text{ vs RHE}$ $E_{1/2} = 0,64 \text{ V vs RHE}$	32
MnO_2	Método hidrotérmico. Mediciones en KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	0.89 V vs RHE $n = 3,02$ $J_D = -1,43 \text{ mA cm}^{-2}$	31
Nanocables de MnO_2 dopado con $3,4 \%$ de Ni	Método hidrotérmico. Mediciones en KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	$E_{onset} = 0.89 \text{ V vs RHE}$ $n = 3,51$ $J_D = -1,75 \text{ mA cm}^{-2}$	31
Nanocables de MnO_2 dopado con $4,9 \%$ de Ni	Método hidrotérmico. Mediciones en KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	$E_{onset} = 0.89 \text{ V vs RHE}$ $n = 3,66$ $D = -3,11 \text{ mA cm}^{-2}$	31
Nanopartículas de Ni/MnO soportadas de aerogel de rGO	Tratamiento térmico de hidrogel conteniendo precursores de Ni , Mn junto con GO . Mediciones en KOH 0.1 mol L^{-1} , 5 mV s^{-1}	$E_{1/2} = 0,78 \text{ V vs RHE}$	33
Aerogeles de rGO con Ni	Tratamiento térmico de hidrogel conteniendo precursores de Ni , junto con GO . Mediciones en KOH 0.1 mol L^{-1} , 5 mV s^{-1}	$E_{1/2} = 0,60 \text{ V vs RHE}$	33
rGO con MnO_2	Tratamiento térmico de hidrogel conteniendo precursores de Mn junto con GO . Mediciones en KOH 0.1 mol L^{-1} , 5 mV s^{-1}	$E_{1/2} = 0,70 \text{ V vs RHE}$	33
Nanohojas de Co_3O_4 intercaladas con rGO	Recocido térmico de nanohojas de Co_3O_4 con GO . Mediciones en KOH 0.1 mol L^{-1} , 10 mV s^{-1}	$J_D \sim 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ $E_{onset} = 0,82$ $E_{1/2} \sim 0,82 \text{ V vs RHE}$; carga de catalizador: $0,08 \text{ mg cm}^{-2}$	66

Compósito de Co ₃ O ₄ con rGO dopado con N	Recocido térmico de nanopartículas de Co ₃ O ₄ con GO. Mediciones en KOH 0.1 mol L ⁻¹ , 10 mV s ⁻¹	J _D = ~5,0 mA cm ⁻² ; carga de catalizador: 0,17 mg cm ⁻²	66
Pt/C 20%	Mediciones en KOH 0.1 mol L ⁻¹ , 10 mV s ⁻¹	E _{1/2} = ~0,83 V vs RHE; carga de catalizador: 0,102 mg cm ⁻²	66
Compósito de oxihidróxido férrico con rGO (FeO(OH)/rGO)	Molienda con bolas de polvo de Fe y GO. Mediciones en KOH 0.1 mol L ⁻¹ , 5 mV s ⁻¹	n = 3,54 a 0,48 V vs RHE J _k de 9,65 mA cm ⁻²	67
Fe ₃ O ₄ /rGO	Recocido térmico al FeO(OH)/rGO. Mediciones en KOH 0.1 mol L ⁻¹ , 5 mV s ⁻¹	n = 3,68 a 0,48 V vs RHE J _k = 10,33 mA cm ⁻²	67
Compósito de CoFe ₂ O ₄ con CNF derivada de celulosa bacteriana	Proceso hidrotérmico y posterior recocido térmico. Mediciones en KOH 0.1 mol L ⁻¹ , 10 mV s ⁻¹	E _{onset} = -0,09 V vs Ag/AgCl D = 3,7% de pérdida de densidad de corriente luego de 35000 s de experimento	68
CoFe ₂ O ₄ soportadas en grafeno	Método hidrotérmico.	E _{onset} = -0,136 V vs Ag/AgCl D = 5,5 % de pérdida de densidad corriente luego de 43000 s del experimento	69
CoFe ₂ O ₄ soportadas carbón derivado de células de levadura	Precipitación química y posterior biomineralización. Mediciones en KOH 0.1 mol L ⁻¹ , 10 mV s ⁻¹	E _{onset} = -0,140 V vs Ag/AgCl; 15,1% de pérdida de J luego del 43000 s de experimento	70

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, la lenta cinética de la ORR sigue siendo uno de los principales agentes limitantes en el rendimiento de las celdas de combustible, a su vez, los catalizadores a base de Pt son los electrocatalizadores con mayor actividad catalítica hacia la ORR, pero presenta varias desventajas tales como sus elevados costos y baja disponibilidad en la naturaleza, impidiendo su aplicación a una escala comparable a la industria basada en combustible fósiles⁷¹. Por tal motivo, resulta imprescindible el desarrollo de electrocatalizadores a base de material no-noble que puedan competir con los materiales a base de Pt, entre los diversos materiales alternativos, los óxidos de hierro han generado un gran interés debido a que son uno de los más abundantes en la naturaleza, además que junto al cobalto, son de los compuestos que presenta mayor selectividad

hacia la ORR ³⁰, pero inconvenientes tales como su incontrolable crecimiento durante su síntesis y su inherente aglomeración generan dificultades en su rendimiento como catalizador hacia la ORR, por lo que resulta conveniente el uso de materiales carbonosos como material soporte ³⁶. En este sentido, en el presente trabajo propone el desarrollo de electrocatalizadores basado en óxido de hierro soportado en nanofibras de carbón (CNFs), ya que sus propiedades texturales y estructurales no solo mejoran la conductividad electrónica, además promueve la difusión de O₂ y electrolito al material durante la ORR, lo que permite obtener mayor actividad electrocatalítica hacia la ORR y durabilidad ⁶⁸⁻⁷⁰.

JUSTIFICACIÓN

Ante los impactos negativos al medio ambiente y salud humana causado por el uso desmedido de combustibles fósiles, el desarrollo de tecnologías sostenibles de conversión y almacenamiento de energía que pueda mitigar dichos impactos ha resultado en uno de los principales desafíos. Diversos reportes indican que en el 2019 se alcanzó una emisión de 33,3 Gt-CO₂, de las cuales más del 90 % es de origen antropogénico, resultando en el aumento acelerado de la temperatura global, tal como se reporta entre los años 2015 – 2019, en la cual el incremento de temperatura fue 0,2 °C, mayor que en el periodo 2011 – 2015, además del aumento de la acidez y del nivel de mar junto el deshielo acelerado de glaciares ^{6,72}.

En nuestro país, las principales causas del incremento de la emisión de CO₂ están relacionadas con el consumo de combustibles tales como carbón (6%), petróleo (60%) y gas natural (34%) ⁷³. En consecuencia, resulta necesario el desarrollo y aplicación de tecnologías basadas en fuentes energéticas renovables, por lo que en la actualidad se han enfocado los esfuerzos en mitigar la concentración de CO₂ a partir de combustibles más amigable con el ambiente, entre ellas, el hidrógeno ha demostrado ser una gran alternativa, ya que al ser aprovechada como fuente energética por sistemas de conversión de energía tales como las celdas de combustible, permite la producción de energía eléctrica sin la emisión de compuestos contaminantes a base de carbono ⁷⁴. Sin embargo, la ORR ha demostrado ser uno de los agentes limitantes de su rendimiento, siendo actualmente abastecidos por catalizadores a base de Pt, los cuales sus elevados costos y baja disponibilidad registren su aplicación a una escala similar al de los combustibles fósiles ⁷¹. A pesar de ello, gracias al desarrollo de las membranas de intercambio aniónico (AEM), ha sido viable el desarrollo de electrocatalizadores a partir de material no-noble que puedan competir con los materiales a base de Pt, abriéndose las puertas al desarrollo de electrocatalizadores más baratos ²⁸.

Entre las tecnologías de conversión de energías que buscan sustituir a las tecnologías basadas en el consumo de combustibles fósiles, las celdas combustible de membrana (MFCs) han alcanzado grandes aplicaciones, especialmente en el rubro automotriz ⁷, particularmente, las MFCs alimentadas por hidrógeno registra grandes avances en su escalamiento como tecnología de conversión de energía sin emisión de componentes de carbono ⁷⁴. Aun así, resulta indispensable mejorar distintos aspectos de la celda tales como la durabilidad del cátodo y la membrana así como su diseño de empaquetamiento en la celda, además de mejorar tanto la electrocatálisis de las reacciones de reducción y oxidación del oxidante (oxígeno o aire) y del combustible (hidrógeno, etanol, etc) y respectivamente, siendo la electrocatálisis de la ORR un factor limitante a tomar en cuenta ^{49,75}. Además, los trabajos de investigación apuntan al uso de materiales de bajo costo como los metales de transición no nobles que puedan reemplazar a los electrocatalizadores comerciales basados en Pt, aprovechando del hecho que presentan mayor estabilidad que el Pt en medio alcalino y que la ORR se ve favorecida en dicho medio ²⁸. Por tal motivo, el desarrollo y estudio de electrocatalizadores de elevada actividad electrocatalítica a la ORR basados en metales de transición no nobles forma parte del contexto de mejorar el rendimiento del cátodo, así como el efecto en la actividad electrocatalítica causado por las propiedades texturales del soporte carbonoso, en este caso las nanofibras de carbono, son foco central del presente tratado de investigación.

HIPÓTESIS

Se propone que el diseño de electrocatalizadores de óxido de hierro soportadas en nanofibras de carbón preparadas a distintas temperaturas, en base a investigaciones previas donde se indica las marcadas diferencias estructurales y texturales que presenta el material carbonoso al cambiar de temperatura. De esta manera, se espera observar las diferencias en crecimiento del Fe_3O_4 sobre el material carbonoso, su dispersión y los factores estructurales y texturales del compósito. De esta manera, se espera una diferenciación en la electrocatálisis a la ORR en medio alcalino, influenciado por la dispersión del TMO en el material carbonoso, a su vez que presente mayores zonas de acceso a los reactantes dependiendo del soporte utilizado.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Desarrollar nanofibras de carbón y estudiar su utilidad como soporte inerte de nanoestructuras de magnetita en la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino

Objetivos específicos

- Sintetizar nanofibras de carbono a distintas temperaturas y evaluar sus propiedades estructurales y texturales mediante espectroscopia Raman, termogravimetría, adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X.
- Impregnar nanoestructuras de magnetita en nanofibras de carbono y evaluar sus propiedades estructurales y texturales por espectroscopia Raman, termogravimetría, adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X.
- Caracterizar electroquímicamente los materiales sintetizados mediante voltamperometría cíclica.
- Evaluar la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados frente a la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino utilizando voltamperometría lineal en electrodo rotatorio de disco-anillo rotatorio.

CAPÍTULO 1

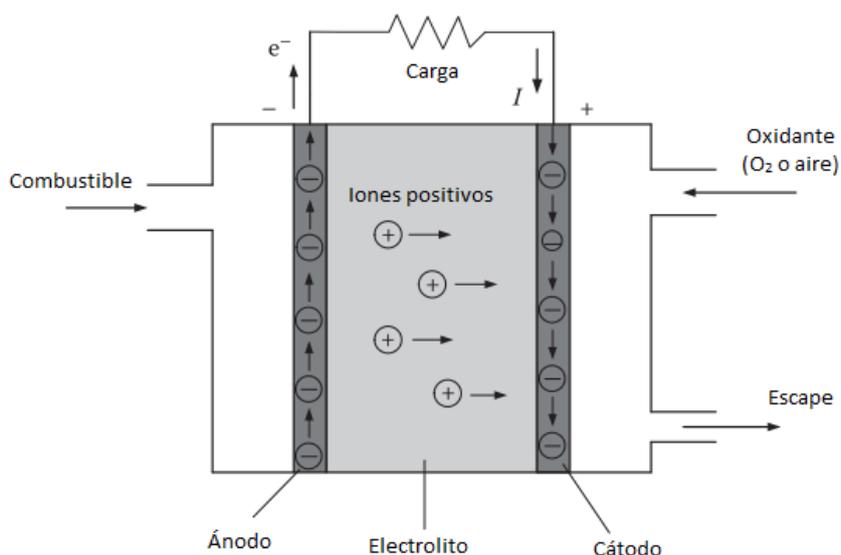
MARCO TEÓRICO

1.1 Pila de combustible

Una pila de combustible es un conjunto de celdas electroquímicas que convierten la energía química obtenida de la reacción entre un combustible y un oxidante en electricidad y calor, siendo producidos continuamente mientras la celda sea alimentada de combustible y oxidante, lo que lo diferencia de una batería, ya que la energía química proviene de los compuestos presentes en ella ⁷⁶.

La composición básica de toda celda de combustible consiste de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por el electrolito y conectados por medio de un circuito externo, como se esboza en la figura 1. Los electrodos se encuentran expuestos al flujo de gas o líquido, los cuales suministran el combustible u oxidante, debido a ello, los electrodos deben ser permeables, por lo que se les confiere una estructura porosa, en cambio el electrolito debe poseer la menor permeabilidad a los gases que sea posible, además de presentar elevada resistencia eléctrica ya que solo debe permitir la conducción iónica ⁷⁷.

Figura 1. Esquema básico de una pila de combustible



Las reacciones electroquímicas involucradas tienen lugar en los electrodos para producir corriente eléctrica continua, y éstas varían acorde al tipo celda de combustible considerado (figura 2). Por ejemplo, en una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), se dan ha lugar son las siguientes reacciones:

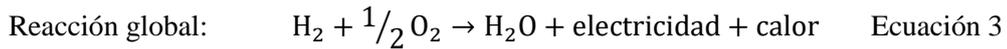
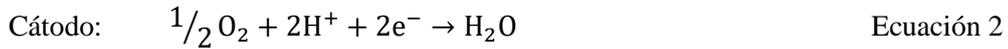
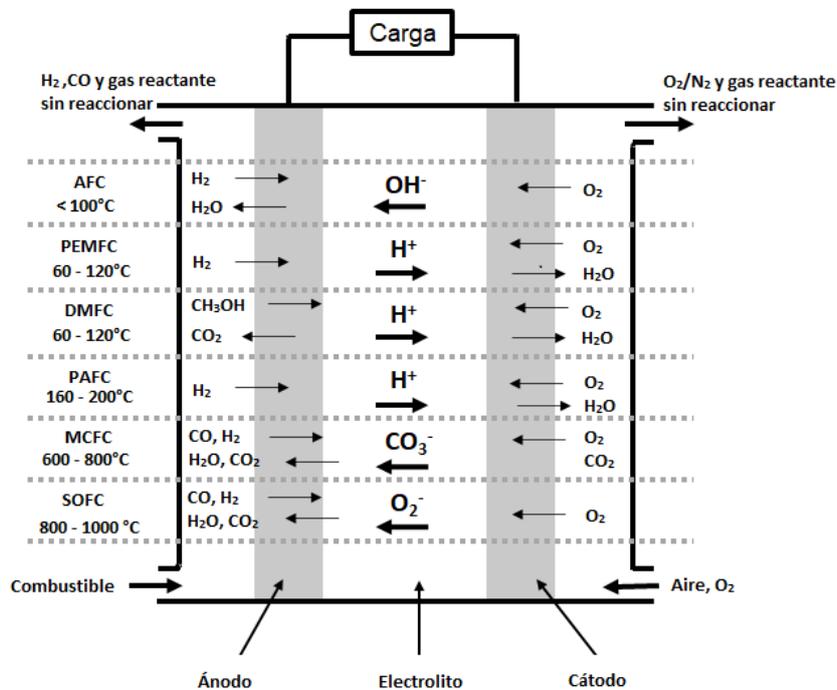


Figura 2. Reacciones involucradas acorde al tipo de celda de combustible



1.1.1 Tipos de pilas de combustible

Las pilas de combustible generalmente suelen clasificarse acorde al tipo de electrolito empleado. La tabla 1 resume los distintos tipos de pilas y sus principales características. Otra manera de clasificar es acorde a la temperatura de operación, dividiéndose en pilas de baja temperatura (20 - 250 °C) y de alta temperatura (600 - 1000 °C), siendo las características fisicoquímicas y termomecánicas de los componente de la celda las que condicionan las temperaturas de operación^{78,79}. Dentro de las pilas de baja de temperatura se encuentran las pilas de combustibles alcalina (AFC), de metanol directo (DMFC), de ácido fosfórico (PAFC) y de membrana polimérica (PEMFC). En cuanto a las pilas de combustibles de alta temperatura,

tenemos a las pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) y de óxido sólido (SOFC) ^{77,80}.

Tabla 4. *Diferentes tipos de celda de combustible desarrolladas*

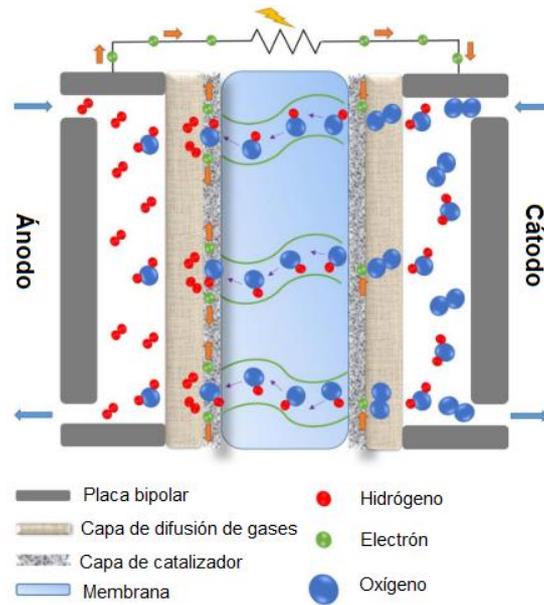
	AFC (Alcalina)	PEMFC (Membrana electrolito polimérico)	DMFC (Metanol directo)	PAFC (Ácido fosfórico)	MCFC (Carbonato fundido)	SOFC (Óxido sólido)
Temperatura de operación (°C)	< 100	60 - 120	60 - 120	160 – 220	600 - 800	800 -1000
Combustible	H ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ /CO/HC reformados	H ₂ /CO/HC reformados	H ₂ /CO/HC reformados
Electrolito	Hidróxido de potasio	Polímero sólido (nafión)	Polímero sólido (nafión)	Ácido fosfórico	Carbonato de potasio - litio	Óxido sólido (itrio, zirconio)
Transportador de carga en electrolito	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Eficiencia eléctrica (sistema)	35 – 55%	35 – 45%	35 – 45%	40%	> 50%	> 50%
Rango de Potencia /Aplicaciones	5-150 KW Nicho de mercado (militar, espacial)	5-250 KW Vehículos, portátiles	5KW Portátiles, equipos electrónicos	50KW - 10MW Sector terciario	100KW - 2 MW Propulsión naval, ciclo combinado	100 - 250 KW Aplicaciones estacionarias

Nota. La tabla fue adaptada del artículo “Environmental aspects of fuel cells: A review” realizado por Abdelkareem, M.A. y colaboradores. (2021). Science of the Total Environment, 752, 141803.

1.1.2 Pila de combustible de membrana de intercambio aniónico

En el desarrollo de las pilas de combustible, las pilas de combustible alcalina (AFC) fueron una de las primeros dispositivos desarrollados que se pusieron en práctica, a pesar de ello, fue ignorada por décadas por la comunidad científica debido a factores técnicos y económicos ⁸¹. El resurgimiento de las AFC se logró gracias al reemplazo del electrolito líquido por una membrana de intercambio aniónico (AEM), surgiendo un nuevo tipo de dispositivo llamado pila de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC, figura 3) ²⁸.

Figura 3. Esquema básico de una AEMFC



Nota. La figura fue adaptada de artículo “Review—Recent Progress in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Suitable for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells”, (p.F1504), por He, Q.; Cairns, E. J., *J. Electrochem. Soc.* 2015, 162 (14)

Las ventajas que presentan las AEMFCs incluyen ²⁸:

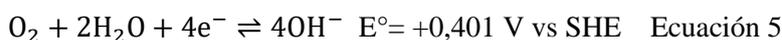
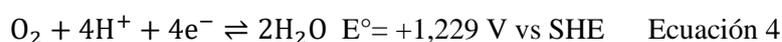
- La cinética de la ORR que se da en el cátodo es más fácil en ambientes alcalinos.
- Varios de los metales no nobles que son inestables por el ambiente ácido ofrecido por las PEMFC pueden ser utilizados en las AEMFC.
- Los aniones hidroxilo y las moléculas de agua conducidas por electroósmosis generalmente migran de cátodo al ánodo, por lo que se evitaría el cruce del combustible en la dirección opuesta.
- A pesar de la exposición al aire o CO₂ (en el caso las DMFC), no se producen la formación de bicarbonato o carbonatos metálicos ya que las AEMFCs están exentas de iones metálicos.

1.1.2.1 Limitaciones de las AEMFCs relacionadas con el cátodo

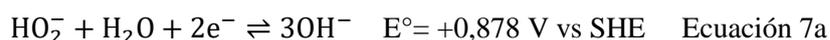
Uno de los principales desafíos que se presenta en la zona cátodica de una pila de combustible es la cinética lenta de la ORR, el cual dificulta la utilización eficiente de la energía almacenada y la obtención de altos rendimientos para la reducción completa del oxígeno⁸², asimismo dicha cinética puede ser afectada por el pH del electrolito, la naturaleza de los contraiones del hidróxido, temperatura, etc.^{83,84}. Fundamentalmente, la eficiencia y rendimiento están gobernados por la dificultad en generar la ruptura del enlace O=O (energía de enlace de 498 kJ mol⁻¹) de manera electroquímica y la generación de intermediarios (OOH*, O*, y OH*) durante la ORR, los cuales terminan contaminando la celda^{82,85}. Debido a ello, una de las prioridades en las investigaciones es respecto a la catálisis de una reducción completa del oxígeno en medio alcalino.

1.1.3 Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

Aspectos termodinámicos y cinéticos de la ORR. El potencial estándar de la reducción completa de oxígeno puede variar dependiendo del pH. En medio básico, el oxígeno se reduce a iones hidroxilo (OH⁻) a un potencial teórico de 0,401 V vs potencial del electrodo estándar de hidrógeno (SHE), y en medio ácido, un potencial teórico de 1,229 V vs SHE a través de reacciones que involucra 4 electrones²⁰.

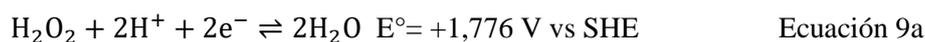


A su vez, la ORR también puede darse a través de formación de intermediarios: en medio básico, el oxígeno se reduce a ion superóxido de hidrógeno (HO₂⁻) por un proceso de reducción que involucra 2 electrones (ecuación 6), siendo seguido ya sea por la reducción del intermediario (ecuación 7a) o por su dismutación (ecuación 7b)⁴⁹.



En medio ácido, el proceso es parecido, con la diferencia que se forma el peróxido de hidrógeno como intermediario (H₂O₂)⁴⁹.





En condiciones de no estándar, se utiliza la ecuación de Nerst para describir cuantitativamente el potencial de reducción de oxígeno:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde E° es el potencial estándar de reducción a 298 K, R es la constante de los gases, T es la temperatura en kelvin, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y a es la actividad de las especies oxidadas y reducidas. A las condiciones de 298 K y 1 atm de presión del gas O_2 , E° puede expresarse en función al electrodo reversible de hidrogeno (RHE) ²⁰.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SHE}} + 0.059 \times \text{pH} \quad \text{Ecuación 11}$$

Las ecuaciones de arriba describen las reacciones que envuelven a la ORR, sin embargo, las investigaciones sobre el mecanismo de la ORR indican que hay diferentes vías para lograr la reducción de oxígeno que involucra la formación de varias especies químicas intermediarias durante el proceso ⁴⁹. Los mecanismos que se suelen proponer son los mecanismos asociativo y disociativo en medio ácido y básico acorde a la tabla 2. Donde * representa los sitios activos del electrocatalizador, (l) y (g) se refieren a las fases líquida y gaseosa, y O^* , OH^* y HOO^* representan a los intermediarios adsorbidos ⁸⁵.

En el mecanismo asociativo, la molécula de O_2 se adsorbe a la superficie activa del electrocatalizador para luego proceder a procesos de reducción que involucra transferencias electrónicas acopladas a protones (H^+), donde el ion hidronio y el H_2O participan como donadores de protones en los medios ácido y básico respectivamente, en cambio, en el mecanismo disociativo, se presenta la previa ruptura del enlace $\text{O}=\text{O}$ del O_2 al momento de interacción con la superficie activa del catalizador para luego darse cada especie intermediaria O^* continué con procesos de reducción por transferencia electrónica acoplada a protones, pero que a diferencias del mecanismo anterior, no se observa la formación de especies HOO^* ^{49,86}

Tabla 5. Mecanismos propuestos de la ORR

	Medio ácido	Medio básico
Mecanismo asociativo	$O_2(g) + * \rightarrow O_2^*$ $O_2^* + H^+ + e^- \rightarrow HOO^*$ $HOO^* + H^+ + e^- \rightarrow O^* + H_2O(l)$ $O^* + H^+ + e^- \rightarrow HO^*$ $HO^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O(l) + *$	$O_2(g) + * \rightarrow O_2^*$ $O_2^* + H_2O(l) + e^- \rightarrow HOO^* + OH^-$ $HOO^* + e^- \rightarrow O^* + OH^-$ $O^* + H_2O(l) + e^- \rightarrow HO^* + OH^-$ $HO^* + e^- \rightarrow OH^- + *$
Mecanismo disociativo	$O_2(g) + * + * \rightarrow O^* + O^*$ $O^* + H^+ + e^- \rightarrow HO^*$ $HO^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O(l) + *$	$O_2(g) + * + * \rightarrow O^* + O^*$ $O^* + H_2O(l) + e^- \rightarrow HO^* + OH^-$ $HO^* + e^- \rightarrow OH^- + *$

Nota. La tabla fue adaptada a partir de “A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts” realizado por Ma, R. y col. (2019). *Npj Computational Materials*, 5(1), 78.

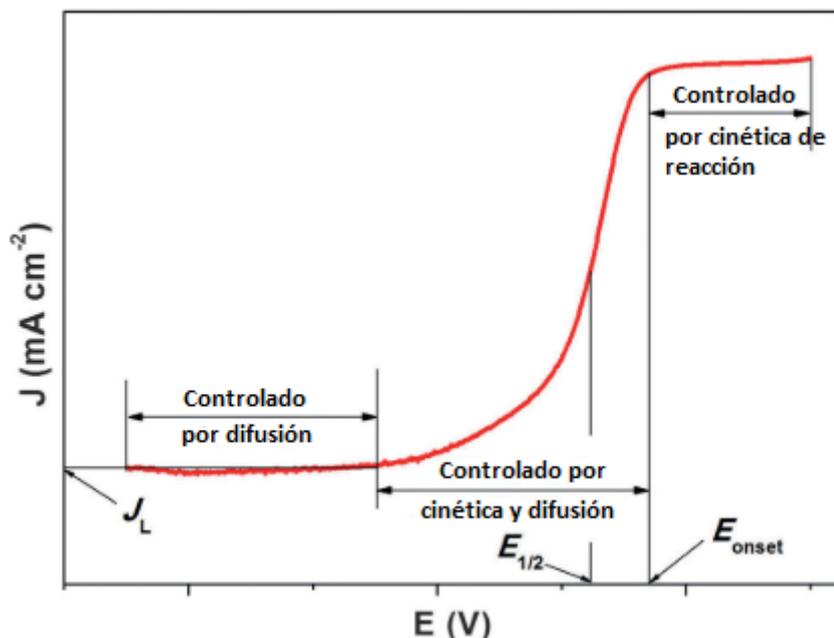
Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores para la ORR. Al evaluar el rendimiento de los electrocatalizadores hacia la ORR, es deseable probarlos cuando están implementados en una pila de combustible y comparar los diferentes catalizadores en condiciones de funcionamiento idénticas, sin embargo, resulta ser impráctico debido a que el ensamblaje de los electrodos con la membrana requiere de trabajo especializado, además de abundantes equipos y materiales, por lo que resulta adecuado el uso de técnicas de detección rápida para caracterizar los comportamientos electroquímicos de los materiales recientemente desarrollados a escala de laboratorio ^{21,25}.

Debido a ello, mediciones voltamperométricas utilizando electrodo de disco rotatorio (RDE) o en un electrodo de disco - anillo rotatorio (RRDE) con una capa del electrocatalizador sobre ella han sido ampliamente utilizadas para evaluar el comportamiento de catalizadores en un electrolito determinado ²⁵.

La figura 4 muestra la típica curva de polarización de la ORR sobre un catalizador, dicha curva suele estar dividida en tres zonas donde la ORR está controlada de distintas maneras. La primera zona es llamada la zona controlada por la cinética de reacción, se caracteriza por el lento crecimiento de la densidad de corriente conforme disminuye el potencial aplicado ²¹, a su vez en esta zona se puede determinar el potencial onset (E_{onset}), considerado como el potencial a la cual inicia la reacción y parámetro cualitativo de la actividad electrocatalítica de un catalizador a la ORR, cuanto el valor de E_{onset} es más positivo, significa que la actividad del catalizador es mayor ^{20,21}. Sin embargo, la definición de E_{onset} varía de una publicación a otra, unos definen al E_{onset}

como el potencial correspondiente al 5% de la densidad de corriente controlada por la difusión (J_D)⁸⁷, otros reportes lo definen como el potencial donde la pendiente del voltamperograma no exceda los $0,1 \text{ mA cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$ ⁸⁸.

Figura 4. Curva de polarización de la ORR



Nota. La figura fue adaptada del artículo “Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction”, (p.2654), por Xia, W y col., *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2016, 55 (8)

La segunda zona es el dominio en el cual tanto la cinética de reacción como la difusión de las especies electroactivas ejercen control. En este espacio, la reacción global se acelera a medida que el potencial disminuye, lo que se refleja en un notorio aumento en la densidad de corriente medida. Un parámetro significativo derivado de esta región es el potencial de semionda ($E_{1/2}$), que corresponde al potencial en el cual se alcanza el 50% de la densidad de corriente controlada por la difusión (J_D)⁸⁷.

La región final se conoce como la zona influenciada por la difusión. En esta sección, la velocidad de reacción en el electrodo está determinada por el transporte de masa, y la densidad de corriente se establece en función de la difusión de los reactantes^{21,88}. Otro indicador importante de la eficacia electrocatalítica de un catalizador es la densidad de corriente cinética (J_k), que puede calcularse mediante la evaluación de la reacción de la ORR en un sistema de electrodo con convección forzada. En este sistema, la densidad de corriente medida durante el experimento (J) y las propiedades hidrodinámicas del proceso están vinculadas mediante la ecuación de Koutecký-Levich (ecuación 17)²⁰.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_D} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde J_K y J_D son las densidades de corriente limitadas por la cinética de reacción y la difusión de la ORR respectivamente, ω es la velocidad de rotación del disco del electrodo (en rpm), B es calculado por la curva de Koutecký-Levich, siendo B determinado por la ecuación de Levich ²⁰ :

$$B = 0.2nFA(D_{O_2})^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde n representa el número de electrones transferidos por molécula de oxígeno, F es la constante de Faraday, D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito, ν es la viscosidad cinética, A es el área del electrodo y C_{O_2} es la concentración del oxígeno en el bulk del electrolito ²⁰.

Distintos trabajos reportados hasta el momento revelan que la ORR es altamente dependiente del potencial electroquímico aplicado ⁸⁹, la dependencia de la corriente producida durante la reacción sobre el potencial aplicado puede ser descrita a través de la ecuación de Butler – Volmer, en el cual considera que las reacciones de oxidación y reducción están en equilibrio (en este caso serían la reacciones de evolución de O_2 (OER) y reducción de O_2 respectivamente) y controladas solo por procesos de transferencias de carga, además que la influencia de la transferencia de masa no es tomada en cuenta ^{20,89}:

$$j = j_o \times \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad \text{Ecuación 11}$$

En la ecuación 11, j y j_o representan a las densidades de corriente en el electrodo y de intercambio respectivamente, α_a y α_c representan a los coeficientes de transferencia anódica y catódica ($\alpha_a + \alpha_c = 1$), η representa al sobrepotencial el cual es diferencia del potencial del electrodo al potencial estándar ($\eta = E - E^\circ$), z es el número de electrones envueltos en la reacción; F , R y T son la constante de Faraday, la constante de los gases y la temperatura respectivamente.

Cabe resaltar que la densidad de corriente de intercambio (j_o) puede ser usado como indicador de la actividad intrínseca ya que refleja la interacción entre los reactantes y el electrocatalizador, por lo que mayores valores de j_o demuestran un mejor desempeño del electrocatalizador, sin embargo, como j_o es obtenido a partir de condiciones de equilibrio ($\eta=0$, las corrientes anódicas y catódicas son iguales), dicho valor no puede ser medido de manera directa debido a que la corriente neta sería cero a tales condiciones. Por tal motivo, si se toma en cuenta valores de potencial donde la ORR tome predominio sobre la OER, η presentaría valor

mayor a cero, y en este sentido, la ecuación de Butler – Volmer el cual viene contribuido principalmente por la ORR puede reducirse a la ecuación de Tafel:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c z F} \ln j_o - \frac{RT}{\alpha_a z F} \ln j = a - b \ln j \quad \text{Ecuación 12}$$

En la ecuación 12, el valor de j_o se puede calcular a partir del intercepto (a) de la gráfica de η vs $\ln(j)$, mientras que b corresponde a la pendiente de Tafel. Esta última proporciona información sobre el mecanismo de reacción de la ORR ^{89,90}. El proceso de la ORR es de naturaleza compleja y, hasta la fecha, continúa siendo un tema de debate. Esto se debe a que implica no solo varios pasos intermedios, sino también otros factores, como transferencias de electrones ligadas a protones (H^+), además de cambios en la estructura de la superficie del electrodo en relación con las variaciones en el potencial ⁹¹.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

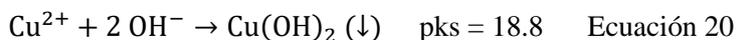
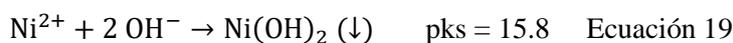
2.1 Procedimiento experimental

2.1.1 *Crecimiento de las nanofibras de carbono*

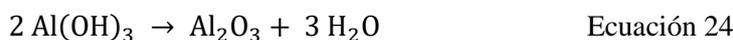
Para el crecimiento de las nanofibras de carbón (CNFs) se necesitó previamente la preparación de un catalizador, por lo que primero se describirá el proceso de obtención de dicho catalizador además del equipo utilizado para la obtención de las nanofibras de carbono mediante la descomposición catalítica de metano.

2.1.2 *Catalizador para el crecimiento de nanofibras de carbono*

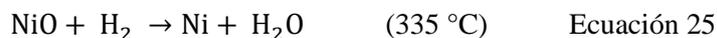
El catalizador empleado para el crecimiento de las nanofibras de carbono (CNF) se compone de Ni, Cu y Al en una proporción atómica de 78:6:16, respectivamente. La preparación de este catalizador se llevó a cabo utilizando el método de coprecipitación, el cual involucra la formación simultánea de los hidróxidos metálicos a partir de sus sales de nitratos ⁹². En este proceso de preparación, se disolvieron cantidades adecuadas de las sales de nitrato, a saber, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, en una solución acuosa. Luego, se agregó una solución saturada de carbonato de sodio hasta alcanzar un pH de 7, lo que ocasionó la formación simultánea de los respectivos hidróxidos metálicos, de acuerdo con las siguientes reacciones ⁹³:



Luego el sólido obtenido fue lavado con abundante agua y secado en una estufa a 120 °C durante 24 h, donde posteriormente fue calcinado en una mufla a una temperatura de 450 °C durante 8 h, obteniendo sus óxidos correspondientes ⁹³:



Posteriormente, una masa conocida (1,0 g) del sólido obtenido fue introducida en un reactor y se procedió a calentar hasta una temperatura de 550 °C en flujo de nitrógeno (50 mL min⁻¹) a una velocidad de calentamiento de 15 °C min⁻¹ y luego se redujo a dicha temperatura bajo un flujo de hidrógeno (20 mL min⁻¹) durante 1 h, de esta forma se obtuvo Ni y Cu metálicos:

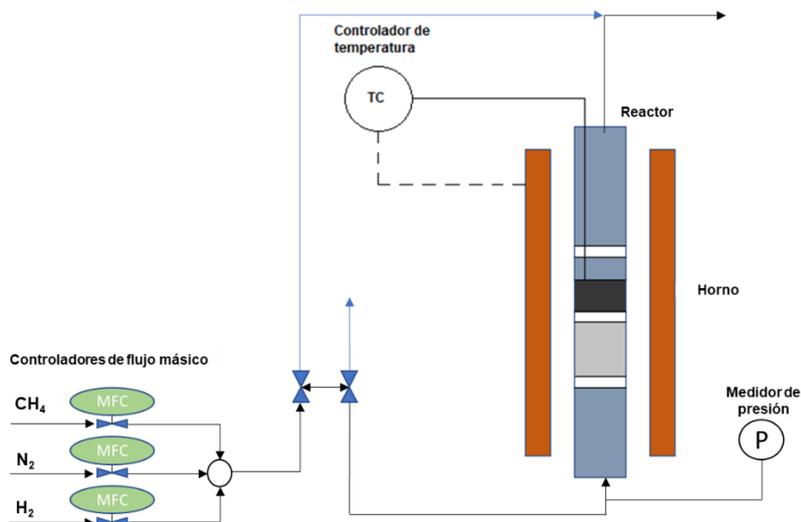


El óxido de aluminio permanece como tal, actuando como promotor textural en el catalizador y evitando la sinterización térmica del níquel ⁹³.

2.1.3 *Proceso de crecimiento de las nanofibras de carbono*

El catalizador de Ni.Cu.Al fue previamente tamizado (tamaño de partícula: 100 - 200 μm) y 300 mg del catalizador fueron colocados en un reactor, el cual consta de un controlador de flujo másico Bronkhortst para cada gas, un controlador de temperatura al que va conectado un termopar que se encuentra al interior del reactor, un medidor de presión a la entrada y otros accesorio para su correcto funcionamiento (figura 5) ⁹³.

Figura 5. *Esquema del reactor utilizado para la preparación de las CNFs*



Después el catalizador fue calentado hasta la temperatura determinada bajo flujo de nitrógeno (50 mL min⁻¹) con una velocidad de calentamiento de 15 °C min⁻¹ para luego iniciar la descomposición catalítica del metano (flujo: 50 mL min⁻¹). El proceso de crecimiento de las

nanofibras de carbono se llevó a cabo mediante la descomposición termocatalítica del metano (ecuación 27) en un reactor de lecho fijo, se puede observar en la figura 5 una representación esquemática del reactor utilizado ⁹³.

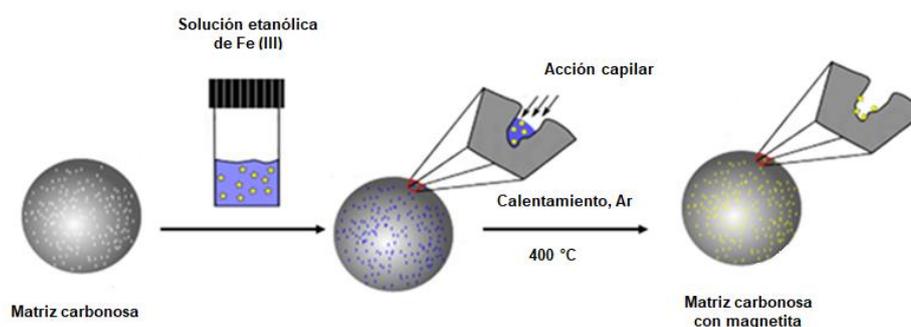


Luego el material carbonoso fue lavado con ácido perclórico diluido para remover el catalizador restante, y enjuagado varias veces con agua. En el presente trabajo se evaluaron valores de temperatura de síntesis de 600 y 700 °C con tiempos de síntesis de 10 horas.

2.2 Síntesis de electrocatalizadores de magnetita soportada en CNF

Para la síntesis de la magnetita soportadas en CNF se utilizó el método de impregnación húmeda (figura 6) el cual consistió en agregar 500 mg del material carbonoso sobre una disolución etanólica conteniendo la cantidad deseada de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con el objetivo de tener dos relaciones másica de Fe/CNF de 1:5, luego la mezcla fue agitada dando el tiempo suficiente para que se evapore todo el etanol a temperatura ambiente. El material resultante fue tratado térmicamente a 400 °C por 4 horas bajo flujo de Ar (100 mL min^{-1}), donde se obtuvo los electrocatalizadores de magnetita soportadas en las nanofibras de carbón.

Figura 6. Representación esquemática de preparación de las nanoestructuras de magnetita soportada en CNF



2.3 Caracterización y ensayos de actividad electroquímica

2.3.1 Preparación de tinta para las caracterizaciones electroquímicas

Con el propósito de realizar el análisis electroquímico de las CNFs y de la magnetita soportada en este material carbonoso, se elaboró una suspensión acuosa que contenía 2,0 mg del material objeto de estudio. Este material se dispersó en una mezcla compuesta por 25 μL de Nafión, 150 μL de isopropanol y 350 μL de agua ultrapura. Posteriormente, se depositaron 20 μL de esta suspensión sobre un electrodo de carbón vítreo, lo que permitió llevar a cabo el análisis electroquímico correspondiente.

2.3.2 Dispositivo y configuraciones utilizadas

Para los análisis de actividad electroquímica de las nanofibras y de los catalizadores soportados sintetizados se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizó el electrodo de carbón vítreo (5,61 mm de diámetro), electrodo reversible de hidrógeno como electrodo de referencia y alambre de Pt como contraelectrodo, además los análisis fueron realizados en solución de KOH 0,1 mol L⁻¹. El equipo utilizado fue un potencióstato – galvanostato Autolab PGSTAT101 (figura 7).

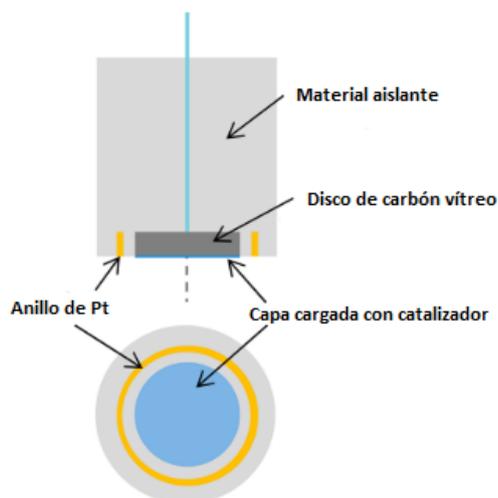
Figura 7. Configuración de una celda electroquímica



Nota. A la derecha: (a) imagen de la celda y el potencióstato-galvanostato Autolab. A la izquierda: configuración de la celda (a) con el contraelectrodo (1), electrodo de referencia (2) y electrodo de trabajo el cual se muestra con mayor detalle (c)

Para los ensayos de actividad electroquímica en la reducción de oxígeno se utilizó como electrodo de trabajo un electrodo de disco-anillo rotatorio (figura 8) con un disco de carbón vítreo (5,61 mm de diámetro) y a su alrededor un anillo de platino (6,25 y 7,92 mm de diámetro interno y externo, respectivamente) con un valor de eficiencia de colección de 0,37, siendo el electrodo de referencia y contraelectrodo los mencionados anteriormente.

Figura 8. Esquema de un electrodo de disco-anillo rotatorio



Nota. La figura fue adaptada del artículo “Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts”, (p.4645), por Ge, X. y col., *ACS Catal.* 2015, 5 (8)

2.4 Métodos de caracterización

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

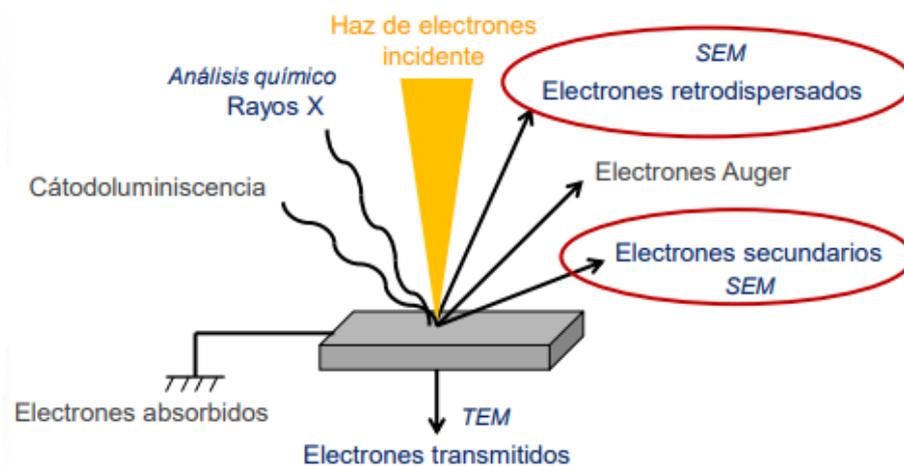
Tanto la microscopía FE-SEM como los SEM convencionales comparten un principio fundamental: implican el direccionamiento de un haz de electrones hacia la superficie de la muestra que se quiere examinar. Este haz de electrones se enfoca en la superficie de la muestra de manera que explora y recorre la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas⁹⁴.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, se produce una interacción entre ambos, dando a lugar a electrones y radiaciones provenientes de distintos tipos de fenómenos causados por dicha interacción (figura 9), la técnica en particular se encarga de detectar los electrones secundarios y retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (<50 eV) que resultan de la emisión de los electrones de valencia por parte de los átomos

constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) lo que proporciona información acerca de la topografía de la superficie ⁹⁴.

Por otro lado, los electrones retrodispersados se refieren a aquellos electrones del haz inicial que han interactuado mediante colisiones con los átomos de la muestra y, como resultado, han sido redirigidos. Debido a que estos electrones poseen una energía superior en comparación con los electrones secundarios, ofrecen detalles sobre las regiones más internas o profundas de la muestra ⁹⁴.

Figura 9. Interacción de los electrones con la muestra



La principal distinción de la microscopía FE-SEM radica en la utilización de un cañón de emisión de campo que genera haces de electrones de alta y baja energía, los cuales están altamente enfocados. Este enfoque mejorado resulta en una resolución espacial mejorada, reduce la acumulación de cargas en la muestra bajo observación y minimiza el daño en muestras delicadas. A través de esta técnica, se obtiene información detallada sobre la morfología, la estructura y el tamaño de partícula de la muestra ⁹⁴.

En este estudio, la adquisición de datos en el FE-SEM fue posible gracias a la colaboración del Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Donde se empleó un microscopio FE-SEM Hitachi SU-8230, que incluye un analizador de dispersión de energía de rayos X (EDX), del cual se proporcionará una descripción más detallada más adelante en el informe.

2.4.2 *Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X*

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX o EDS) es una técnica de análisis que implica el uso de un detector conectado a un microscopio electrónico de barrido para llevar a cabo un microanálisis químico. Esta técnica se enfoca en la evaluación de los rayos X que son emitidos por los átomos cuando pasan de un estado excitado a su estado fundamental. Esta excitación ocurre cuando un haz de electrones provoca el retiro de uno de los electrones internos del átomo, lo que crea un “hueco”, y este espacio es rápidamente ocupado por un electrón de una de las capas más externas ⁹⁴.

La posibilidad de obtener datos sobre la composición elemental presente en una muestra se debe a que los rayos X que se analizan mediante esta técnica son energías específicas que cada elemento emite cuando se les irradia con un haz de electrones. Además, la proporción relativa de cada elemento puede determinarse a través de la relación entre las intensidades de los rayos X que se detectan. Esto se vuelve particularmente útil en la identificación de la composición elemental de Fe y O en las muestras de magnetita soportadas en las CNFs. Los análisis se llevaron a cabo utilizando el microscopio SEM del Laboratorio de Películas Delgadas, que cuenta con un detector EDX Röntec XFlash de Si (Li).

2.4.3 *Difracción de rayos X*

La técnica de difracción de rayos X implica dirigir un haz de rayos X hacia la muestra que se desea examinar. Al igual que otras formas de radiación electromagnética, esta radiación interactúa con los electrones presentes en la materia y da lugar a la dispersión. En su mayoría, la radiación dispersada por un átomo se cancela mutuamente con la dispersión irradiada por otros átomos cercanos, no obstante, en ciertos casos, los rayos X que inciden en planos cristalográficos específicos y forman ángulos particulares con ellos que se refuerzan en lugar de cancelarse mutuamente. Este fenómeno se conoce como difracción y obedece a las condiciones establecidas por la ley de Bragg ⁹⁵:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2 d_{hkl}} \quad \text{Ecuación 28}$$

En esta ecuación, θ representa la mitad del ángulo entre el haz difractado y el haz original, λ corresponde a la longitud de onda de los rayos X, y d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalinos que provoca la interferencia constructiva del haz. La información que proporciona la difracción de rayos X acerca de los materiales de carbono se relaciona con la medida en la que un

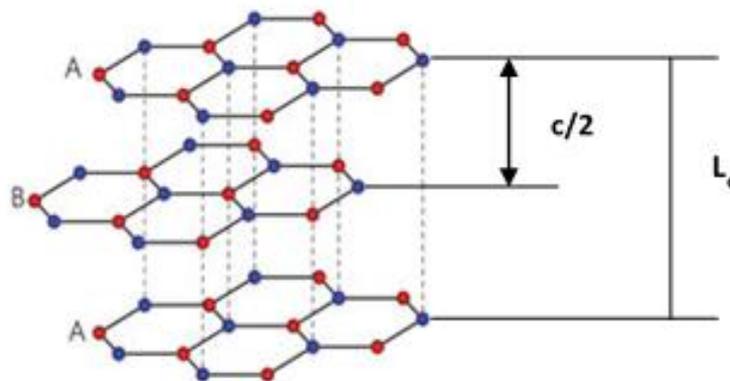
material de carbono se asemeja a la estructura gráfrica. Esto se determina mediante la medición de la distancia interplanar de la familia de planos (002), que se caracteriza por mostrar un pico de difracción a un ángulo de $25 - 26^\circ$ (2θ). Al aplicar la ley de Bragg (ecuación 29), es posible calcular la distancia entre los grafenos ($c/2$; figura 10), mientras que mediante la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 30), se puede determinar el tamaño del dominio cristalino en la dirección c (L_c ; figura 10). Ambos cálculos se aplican al pico (002) ⁹⁶.

$$c/2 = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta_{002}} \quad \text{Ecuación 29}$$

$$L_c = \frac{0.94\lambda}{\beta_{002} \text{ Cos } \theta_{002}} \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde $c/2$ es el espaciado entre grafenos promedio, L_c es el tamaño de cristal promedio en dirección c , λ es la longitud de onda de la radiación (0,15406 nm), β_{002} es la anchura de pico a media altura (en radianes), y θ_{002} es el valor del ángulo de difracción del pico.

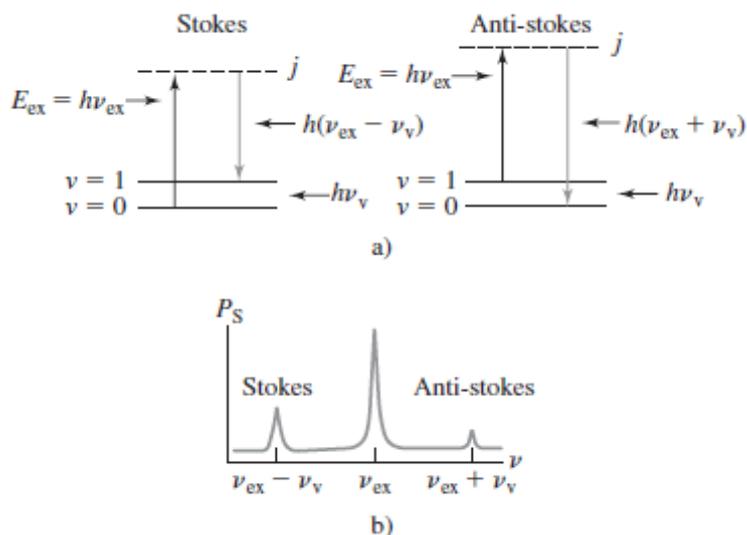
Figura 10. Estructura cristalina hexagonal tipo Bernal (ABA) del carbono gráfrico



2.4.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis en el que se irradia luz monocromática visible o infrarroja sobre la muestra, el cual genera su dispersión en todas las direcciones. Dicha dispersión puede ser elástica o inelástica, en la dispersión elástica, la radiación incidente es la misma que la producida luego de la dispersión, siendo la radiación reemitida conocida como difusión de Raeleigh. En el caso de la dispersión inelástica, la radiación incidente y producida luego de la dispersión son diferentes por lo que las emisiones producidas pueden ser de frecuencia menor (difusión de Stokes) y mayor (difusión de anti-Stokes) a la de la radiación incidente ⁹⁷.

Figura 11. Origen del espectro Raman



Nota. La figura fue adaptada del libro *Principios de Análisis Instrumental* (p.482), por Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, Sexta Ed.; Learning, C.: México, 2008

El comportamiento principal de los espectros Raman en los materiales carbonosos está representado por las bandas G y D, los cuales se encuentran ubicados alrededor de los 1560 y 1360 cm^{-1} respectivamente ^{98,99}. La banda G está relacionada con los modos vibracionales de todos los átomos de C tipo sp^2 presentes en el anillo que conforman a los planos grafénicos del material carbonoso, en cambio la banda D representan a modos vibracionales de contracción y relajación simultánea de los enlaces C-C en el anillo, este último se asocia a la presencia de defectos cristalinos en los planos basales ⁹⁸.

Los diversos materiales carbonosos se distinguen por medio de la medición de la anchura de la banda D y la relación de intensidades ID/IG. Estos parámetros se emplean con regularidad para determinar la dimensión del grano en la dirección que es paralela a los planos de base del grafeno (L_a) en un material de naturaleza gráfica ^{100,101}. En esta investigación, se utilizó un espectroscopio Raman del modelo Horiba Scientific Xplora, el cual está equipado con tres tipos de láser distintos (rojo, verde y azul), y cuenta con óptica preparada para el láser ultravioleta, así como un detector CCD. Este equipo se encuentra disponible en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

2.4.5 *Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido*

Los análisis termogravimétricos se efectuaron en una atmósfera que contiene oxígeno, y esto proporciona información crucial sobre la reactividad y la capacidad de resistencia a la oxidación de los materiales, un aspecto que está relacionado con su estructura. Además, empleamos esta técnica para determinar cuantitativamente la concentración de metales tanto en las nanofibras de carbono (donde se encuentra el catalizador $\text{NiCuAl}_2\text{O}_3$) como en la magnetita que está soportada sobre estas nanofibras (carga másica de). Los análisis TGA-oxígeno se llevaron a cabo utilizando una termobalanza atmosférica de Perkin Elmer, que se encuentra en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 10 °C por minuto, desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 900 °C.

2.4.6 *Fisorción de nitrógeno*

La adsorción física de nitrógeno es una de las técnicas comúnmente empleadas para evaluar la porosidad en una variedad de materiales, lo que proporciona información sobre la superficie específica y la configuración de poros del material en cuestión. El análisis de la porosidad se realiza mediante el estudio de las isothermas de adsorción, y el primer paso en este proceso implica identificar su forma. La mayoría de las isothermas de adsorción se pueden clasificar en uno de los seis grupos reconocidos por la IUPAC, y cada uno de estos grupos está relacionado con diferentes tipos de estructuras porosas ¹⁰².

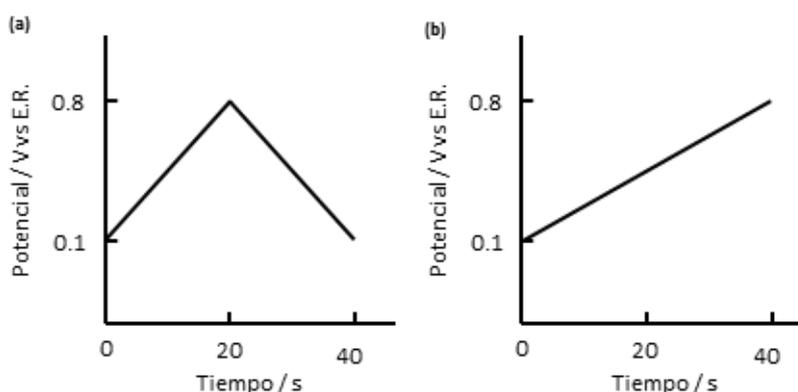
Para determinar el área superficial, empleamos uno de los modelos más ampliamente utilizados, conocido como el método BET (Brunauer, Emmett, Teller). Este método involucra la medición de la cantidad de gas inerte (generalmente nitrógeno) necesaria para formar una monocapa molecular sobre la superficie de la muestra, bajo condiciones criogénicas (a -196°C), y a partir de datos como la presión relativa y el volumen adsorbido, que se obtienen de la isoterma, aplicamos el método mencionado para calcular el volumen de la monocapa adsorbida (la cantidad adsorbida por gramo de sólido que cubre completamente la superficie con una capa de una molécula de espesor), por lo tanto, podemos determinar el área superficial del material bajo estudio ^{102,103}. Además, a partir de la isoterma de adsorción, es posible calcular el volumen de los poros y la distribución de sus tamaños. El cálculo del volumen de poro se basa en el método de un solo punto, mientras que la distribución de los tamaños de los poros se determina mediante la ecuación BJH (Barrett, Joyner y Halenda), específicamente en la región de desorción de la isoterma ¹⁰⁴, además el área y volumen de los microporos se calcularon por el método t-plot. Estos análisis se realizaron utilizando un equipo Micromeritics Gemini VII 2930, ubicado en el

Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

2.4.7 Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad electroquímica

Para la caracterización electroquímica se utilizaron técnicas tales como la voltamperometría cíclica (CV) y la voltamperometría lineal (LV) siendo su diferencia en la variación del potencial aplicado frente al tiempo (figura 12).

Figura 12. Técnicas voltamperométricas

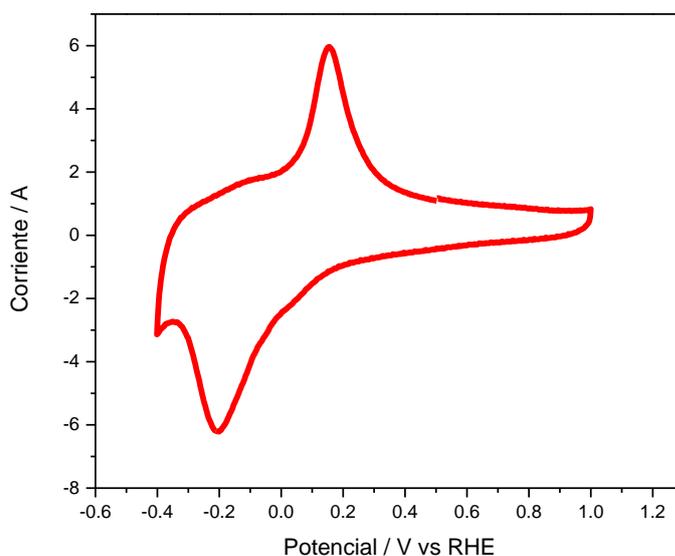


Nota. Variación del potencial aplicado frente al tiempo en una voltamperometría cíclica (a) y una voltamperometría lineal (b)

Los valores de potencial utilizados son respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE). A continuación se resume los distintos procedimientos utilizados ¹⁰⁵:

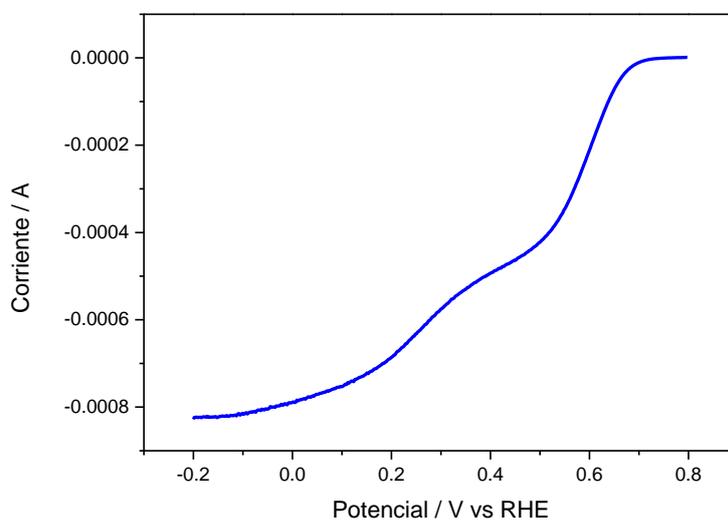
Voltamperometría cíclica. Consiste en el ciclado en un rango de valores de potencial dados y cierta velocidad de barrido (generalmente 50 ó 100 mV s^{-1}) y en electrolito alcalino (KOH 0,1 mol L^{-1}), en el cual se registra la corriente (figura 15). El rango de potencial en lo que se tiene lugar el ciclado va de 0 V a +1.0 V para las nanofibras de carbón, y de -0,4 V a +1,0 V para la magnetita soportada en los materiales carbonosos.

Figura 13. *Ejemplo de voltamperograma cíclico*



Voltamperometría lineal. Los análisis de actividad electroquímica hacia la reducción de oxígeno (ORR) se llevaron a cabo mediante voltamperometría lineal, utilizando para ello el electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE) en un medio electrolítico de KOH 0,1 mol L⁻¹ y saturado de oxígeno, para ello se burbujeó con el gas durante media hora. Posteriormente se realizaron barridos lineales de -0,8 V vs RHE hasta un potencial de +0,2 V vs RHE, las medidas se realizaron a diferentes velocidades de rotación del electrodo: 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm (figura 14). Además, el potencial onset (E_{onset}) fue determinado como el potencial en el cual la densidad de corriente es -0.1 mA cm⁻².

Figura 14. *Ejemplo de voltamperograma lineal obtenido en medio electrolítico con oxígeno*



CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Proceso de crecimiento de nanofibras de carbono

En esta primera serie de ensayos, la síntesis de nanofibras de carbono (CNF) fueron realizadas a dos temperaturas: 600 y 700 °C. Trabajos previos indican que las nanofibras de carbono (CNFs) preparadas a tales temperaturas presentan una marcada diferencia en la conversión de metano a carbono, donde una mayor temperatura de síntesis implica una mayor conversión de metano, y por ende, un mayor crecimiento de las CNFs acorde a la reacción (ecuación 27) ^{93,106,107}:



Otra de las razones a tomar en cuenta es que el tiempo de contacto del gas con el sólido disminuye con la temperatura. En este tipo de reacciones donde uno de los productos es sólido, ocurre un aumento del tiempo de residencia del reactante conforme transcurre el tiempo, debido a la expansión del lecho conforme se va dando la reacción, y a su vez, la formación de las CNFs, por consiguiente, tiempos muy prolongados (más de 10 horas) y temperaturas mayores a las usadas generarían la desactivación del catalizador debido a que las partículas metálicas que lo conforman estarían encapsuladas por el material carbonoso depositado ^{93,108}.

Una manera de evaluar el crecimiento de las CNF es mediante la velocidad de deposición normalizada de la CNF ($\text{mg}_c/\text{g}_{pc} \text{ min}$), que representa la cantidad de miligramos de carbono depositado (mg_c) por gramo de precursor catalítico (g_{pc}) en un período de tiempo. Como se muestra en la tabla 6, el aumento de la temperatura de síntesis genera un incremento en las velocidades de crecimiento del material carbonoso, siendo este fenómeno directamente relacionado con un mayor porcentaje de conversión de metano a carbono ^{93,108}.

Tabla 6. Velocidad de deposición de carbono a distintas temperaturas

Temperatura (°C)	Velocidad de crecimiento (mg/g _{pc} min)
600	13,1
700	31,7

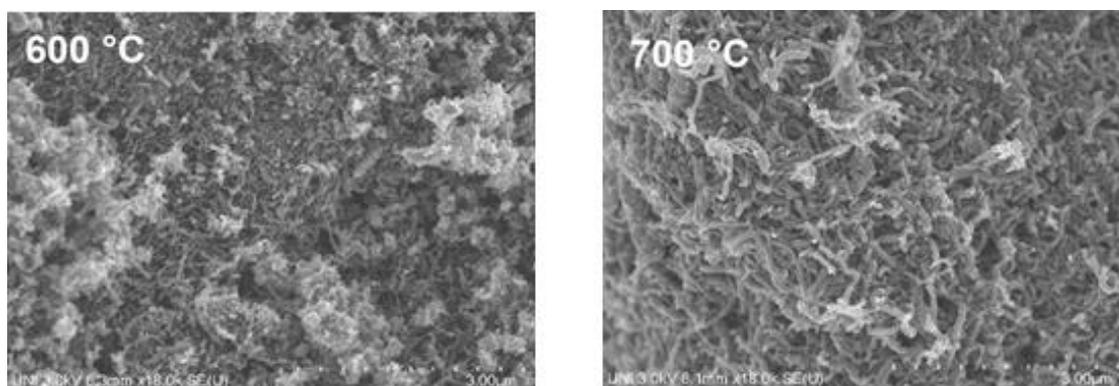
El incremento en la tasa de crecimiento de las CNFs se atribuye a dos factores principales. En primer lugar, la reacción se vuelve termodinámicamente más favorable a medida que la temperatura aumenta. Además, desde una perspectiva cinética, las reacciones también se ven impulsadas por temperaturas más altas. A temperaturas más bajas, la velocidad inicial de formación de los productos de carbono es mayor, pero esto conlleva a la sinterización de la fase metálica del catalizador, lo que a su vez provoca una aceleración en la velocidad de desactivación del catalizador. Como resultado, la velocidad de crecimiento del carbono disminuye ¹⁰⁹.

3.2 Morfología y estructura de las nanofibras de carbono

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Acorde a las imágenes SEM mostradas en la figura 15, los materiales carbonosos sintetizados a diferentes temperaturas presentan una morfología filamentososa característica de las nanofibras de carbono.

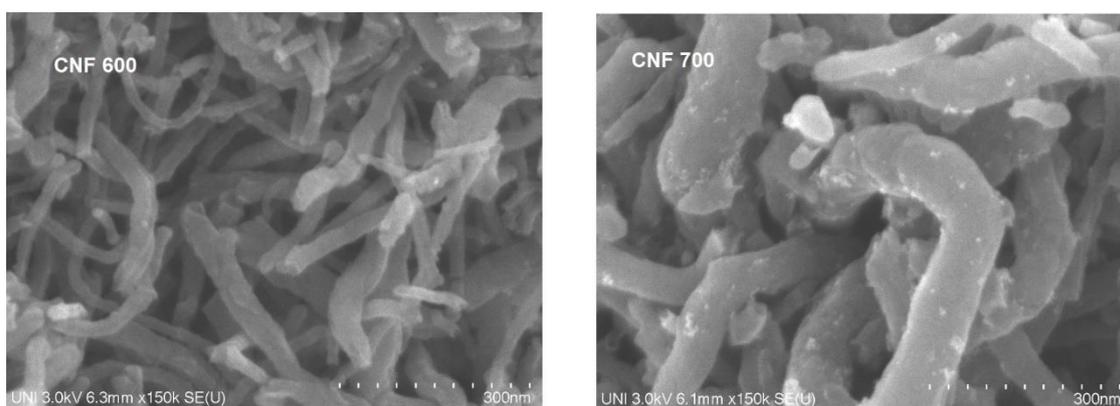
Figura 15. Micrografías SEM de las CNFs obtenidas a diferentes temperaturas



De acuerdo a los observado en las imágenes, las CNFs crecieron en direcciones aleatorias, lo que genera zonas de entrecruzamiento entre ellas. Acorde a lo reportado por Van Der Lee y colaboradores, el grado de entrecruzamiento aumenta conforme disminuye la velocidad de crecimiento del carbono, estando ligado a menores temperatura de síntesis ¹¹⁰. Lo mencionado anteriormente también se corrobora en la figura 15, donde se muestra un mayor grado de entrecruzamiento por parte de las CNFs sintetizadas a menor temperatura, las cuales poseen una menor velocidad de crecimiento del material carbonoso.

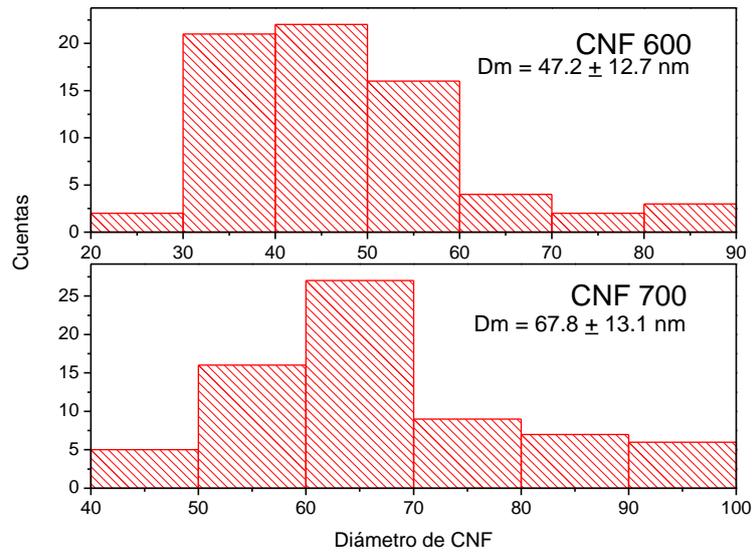
Una evaluación más detallada de la morfología de las CNFs se muestra en la figura 16, en el cual las imágenes SEM fueron evaluadas con un mayor grado de magnificación. De las imágenes, se observan grandes diferencias en el grosor de las CNFs según su temperatura de síntesis, siendo las CNFs obtenidas a mayor temperatura (700 °C) las que presentan mayor grosor.

Figura 16. *Micrografía SEM con magnificación aumentada de las CNFs preparadas a distintas temperaturas*



En este sentido, se presenta la distribución de diámetros de las CNFs sintetizadas (figura 17). En la imagen se logra observar que las CNFs preparadas a 700 °C (CNF 700) presenta un diámetro promedio mayor de las CNFs preparadas a 600 °C (CNF 600) además de un crecimiento más controlado, dichos cambios vienen relacionados con la mayor velocidad de crecimiento de las CNFs a mayor temperatura ¹⁰⁹.

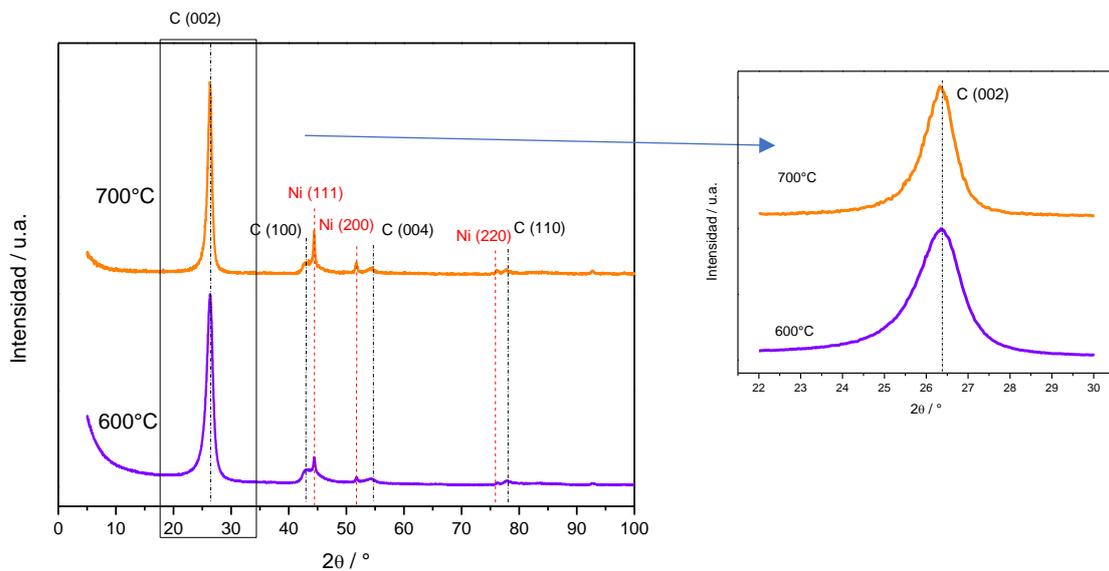
Figura 17. *Distribución de diámetros de las CNF 600 y CNF 700*



3.2.2 *Difracción de rayos X y espectroscopía Raman*

Las estructuras cristalinas de las CNF fueron estudiadas mediante difracción de rayos X (XRD), como se muestra en la figura 18:

Figura 18. *Difractogramas de las CNF en función de la temperatura de síntesis*



Nota. A la izquierda: difractograma completo. A la derecha: detalle del pico C (002) entre $2\theta = 22^\circ$ - 30°

En la figura 18, se aprecia un pico de difracción que es notablemente intenso en comparación con otros picos del carbono. Este pico se encuentra a valor aproximado de 2θ de 26° y corresponde a las difracciones en el plano cristalino (002) de la estructura carbonosa de las CNFs, siendo el aumento en la temperatura de síntesis lo que conduce al fortalecimiento de la intensidad de este pico C (002), además de estrecharlo ligeramente y desplazarlo levemente hacia ángulos mayores. Esto implica que el material carbonoso experimenta un aumento en su grado de ordenamiento estructural debido a la elevación de la temperatura de síntesis ¹¹¹.

En ambos difractogramas también aparecen otros picos de difracción a valores de 2θ de 44,5 ; 51,9 y 75,9 relacionados con la difracción en las caras cristalinas (111), (200) y (220) de níquel (Ni) perteneciente a los restos de catalizador utilizado, no se logra observar picos de difracción del Cu, ya que su señal se suele intercalarse con la señal dada por la estructura cristalina del Ni ¹¹², también es importante destacar que no se identificaron picos de difracción que correspondieran a especies oxidadas del catalizador (como NiO, CuO o Al₂O₃). Esto sugiere que estas especies están presentes en concentraciones que son o bien demasiado bajas para ser detectadas por el equipo de análisis o simplemente no están presentes en las muestras.

Los parámetros de la posición 2θ así como su anchura a la altura media de pico (β) obtenidos de los difractogramas, nos permiten evaluar el grado de grafitización de nuestros materiales. Acorde a las leyes de Bragg y de Debye-Scherrer se han determinado tanto el tamaño del grano en dirección perpendicular a los planos grafénicos (L_c), el distanciamiento interplanar entre los mismos ($c/2$), así como la cantidad de planos grafénico que conforman al cristal ($L_c/(c/2)$). Los resultados son mostrados en la tabla 7.

Tabla 7. *Propiedades estructurales de las CNFs en función de la temperatura de síntesis obtenidos en el XRD*

Temperatura de síntesis °C	Posición C(002) - 2θ °	β			
		C(002) °	c/2 nm	L_c nm	$L_c/(c/2)$ -
600	26,25	1,228	0,338	6,94	20
700	26,27	0,852	0,338	10,0	30

Al observar la Tabla 7, se puede notar que el aumento de la temperatura de síntesis da como resultado materiales carbonosos con un mayor grado de grafitización. Esto se evidencia por el desplazamiento del pico C(002) hacia ángulos de difracción mayores, así como por la disminución de los valores de β ⁹³. El cociente entre L_c y $c/2$ proporciona una indicación del

número de planos grafénicos que componen cada grano. Este valor varía de 20 a 30 a medida que la temperatura cambia de 600°C a 700°C. Esto sugiere que el CNF 700 contiene una mayor cantidad de planos grafénicos en su grano, con distancias interplanares similares al de CNF 600.

La espectroscopía Raman nos ofrece información complementaria a los resultados obtenidos en la difracción de rayos X. En la figura 19 se muestran los espectros Raman en el rango de 600 a 2000 cm^{-1} de la CNF 600 y CNF 700. Las principales características de los espectros Raman en los materiales carbonosos son las llamadas bandas G y D, que se encuentran aproximadamente en 1560 y 1360 cm^{-1} respectivamente ^{98,99}. En los materiales carbonosos con alto grado de grafitización, sus espectros Raman suelen estar dominados por modos vibracionales de enlace C-C relacionados a átomos de carbono con nubes electrónicas de hibridación sp^2 (banda G), porque la excitación visible siempre resuena con los estados π . En cambio, materiales carbonosos con menor grado de grafitización, bandas asociadas a modos vibracionales de enlace C-C de carbonos con hibridación sp^3 (banda D) son los que suelen tomar mayor notoriedad, a su vez se genera otra banda D' de intensidad más débil alrededor de los 1620 cm^{-1} , ya que debido a su proximidad entre las bandas G y D', este último suele aparecer como un hombro en la señal resultante (figura 20) ⁹⁹.

Con dicha premisa, se evaluó la contribución de las 3 bandas (D, G y D') en los espectros obtenidos mediante la función de Lorentz ¹¹³. El ajuste de los espectros se muestra en la figura 20 y los resultados derivados de ello se resume en la tabla 8. Siendo la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) un parámetro importante en la evaluación del grado de ordenamiento estructural del carbono, ya que un menor valor de I_D/I_G representa a un mayor grado de ordenamiento ⁹⁹.

Figura 19. *Espectros Raman de los CNF a distintas temperaturas de síntesis*

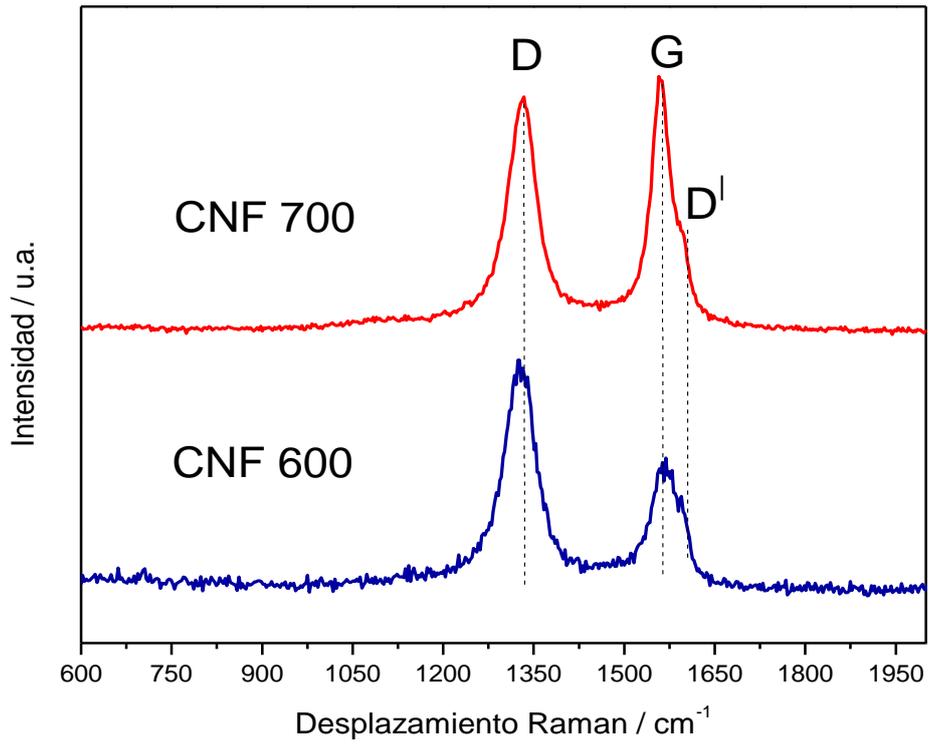


Figura 20. *Ajuste de los picos en los espectros Raman de CNF obtenidas a 600 °C (CNF 600) y a 700 °C (CNF 700)*

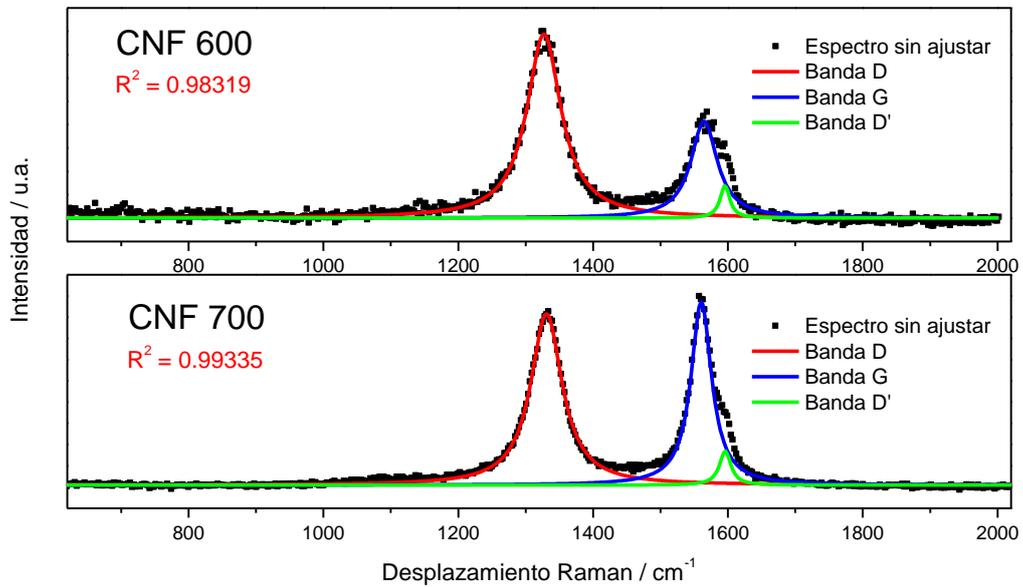


Tabla 8. *Resultados extraídos de los espectros Raman de CNF preparados a diferentes temperaturas de síntesis*

Temperatura de síntesis °C	Posición de pico D cm ⁻¹	Posición de pico G cm ⁻¹	Posición de pico D' cm ⁻¹	I _D /I _G	La nm
600	1326,9	1563,1	1596,0	1.92	2.76
700	1331,6	1559,1	1598,0	0.94	5.64

Como se puede apreciar en la Tabla 8, la relación I_D/I_G en CNF 700 es inferior en comparación con el de CNF 600. Este hallazgo sugiere un incremento en el nivel de ordenamiento estructural del material, y esto se debe al empleo de una temperatura de síntesis más elevada. Además, se llevaron a cabo los cálculos para determinar los tamaños de grano en dirección paralela a los planos grafénicos (L_a) del material carbonoso, utilizando la ecuación adaptada basada en la de Tuinstra-Koenig ¹⁰¹:

$$L_a = \frac{4.4}{I_D/I_G} \times \left(\frac{2.41}{E_L(\text{eV})} \right)^4 \quad \text{Ecuación 28}$$

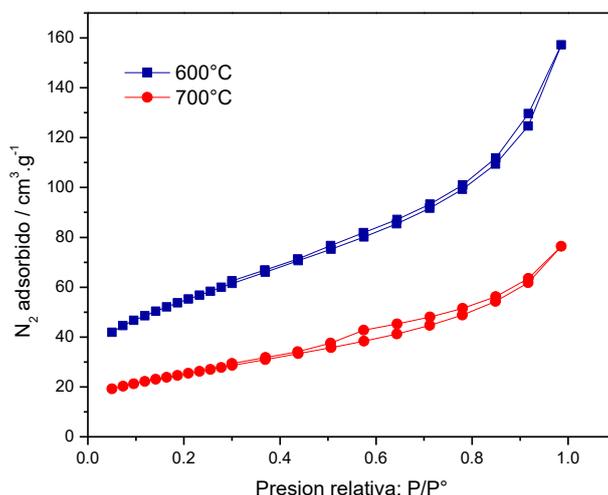
Donde L_a es el tamaño del grano en la dirección paralela a los grafenos, E_L es la energía del láser, en esta ocasión se utilizó un láser de 532 nm de longitud de onda, lo que corresponde a una energía de incidencia de 2.33 eV. Acorde a esta relación, se puede establecer que a medida que la relación I_D/I_G aumenta, el valor de L_a disminuye. Los resultados obtenidos para L_a y L_c indican que en el CNF 700 se obtienen tamaños de grano más grandes en comparación con el CNF 600. Además, se observa un aumento en la cantidad de planos grafénicos en el CNF 700 en comparación con el CNF 600, lo que también sugiere un mayor grado de ordenamiento en el primero.

3.2.3 Estructura porosa de las nanofibras de carbono

Las características texturales de las CNFs se evaluaron mediante la fisisorción de gas nitrógeno (N₂) y se realizaron análisis de las isothermas resultantes, como se puede apreciar en la figura 21. Acorde a la clasificación de las isothermas de adsorción según IUPAC, las CNFs que se sintetizaron exhiben isothermas de tipo IV. Esto se debe a la presencia de histéresis en un rango de presiones relativas entre 0.4 y 1, el cual está vinculada con la condensación capilar del N₂ en superficies mesoporosas y la adsorción limitante en el rango de presiones relativas elevadas ¹⁰².

Esto indica que las CNFs presentan muy poca microporosidad y que la adsorción de las moléculas del gas se da principalmente en los mesoporos (2 – 50nm) del material carbonoso.

Figura 21. *Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las CNF con temperatura de síntesis de 600°C y 700°C*



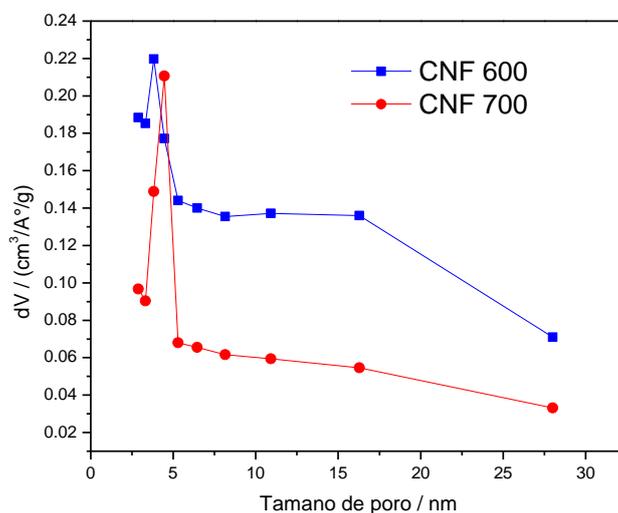
Acorde a la temperatura de síntesis del material soportado, las histéresis son de tipo H3 y H4 para las CNF 600 y CNF 700 respectivamente, siendo la histéresis tipo H3 relacionado con poros tipo hendidura, y las de tipo H4, un caso más extremo que la H3, donde los poros son más estrechos ¹¹⁴. A partir de las isotermas obtenidas, se llevaron a cabo diversas determinaciones, que incluyeron la medición del área superficial específica utilizando el método de Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.), el cálculo del volumen total de poros mediante la aplicación de la ecuación de punto único, la evaluación de la contribución de los microporos (S_{micro}) en términos de área utilizando la ecuación del método t y, por último, se realizó un análisis de la distribución de tamaños de poro utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (B.J.H.) basado en la isoterma de desorción tal como se resume en la tabla 9.

Tabla 9. *Parámetros estructurales de los CNF obtenidos de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno*

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{meso} (cm ³ /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Tamaño medio de poro (nm)
CNF 600	190,8	23,3	167,5	0.243	0.011	7.64
CNF 700	88.9	6.0	82.9	0.118	0.003	6.84

De la tabla 9, se registra que la CNF 600 presenta un área superficial (S_{BET}) mayor a las CNF 700. Esto se debe a que el área superficial de las CNFs es otorgada principalmente por la porosidad generada por el espacio intersticial entre CNFs adyacentes. Por lo que mayores valores de diámetro de CNFs, como en el caso de las CNF 700, implican un decrecimiento tanto en su área superficial como en su volumen de poro^{108,111}. Además, acorde a las áreas y volúmenes de microporos determinados, ambas CNF presentan poca contribución de microporosidad. A su vez, acorde al diagrama de distribución de poro (figura 22), las CNFs presentan dos máximos de tamaño de poro en el rango de 3 – 5 nm y de 10 – 25 nm, en el cual las CNF 700 presentan mayor predominio de mesoporos de 3 – 5 nm que las CNF 600, concordando con las histéresis mostradas en sus isotermas de tipos H4 y H3 respectivamente.

Figura 22. *Distribución de tamaños de poro de las CNFs*



3.3 Síntesis y caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores de magnetita soportadas en las nanofibras de carbón

3.3.1 Preparación de los electrocatalizadores de magnetita soportadas en carbón por el método de impregnación húmeda

En el método de impregnación húmeda, primero se deja interactuar la sal precursora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con el material carbonoso, permitiendo que dicha sal ácida de Lewis interactúe con los sitios básicos presentes en el material carbonoso, lo que conllevaría a una fácil infiltración de éste a los poros del carbón. Además, estos sitios básicos generalmente son provistos por electrones tipo π provenientes de planos basales en la superficie del carbón siendo y que son generados luego de tratamientos térmicos a alta temperatura¹¹⁵.

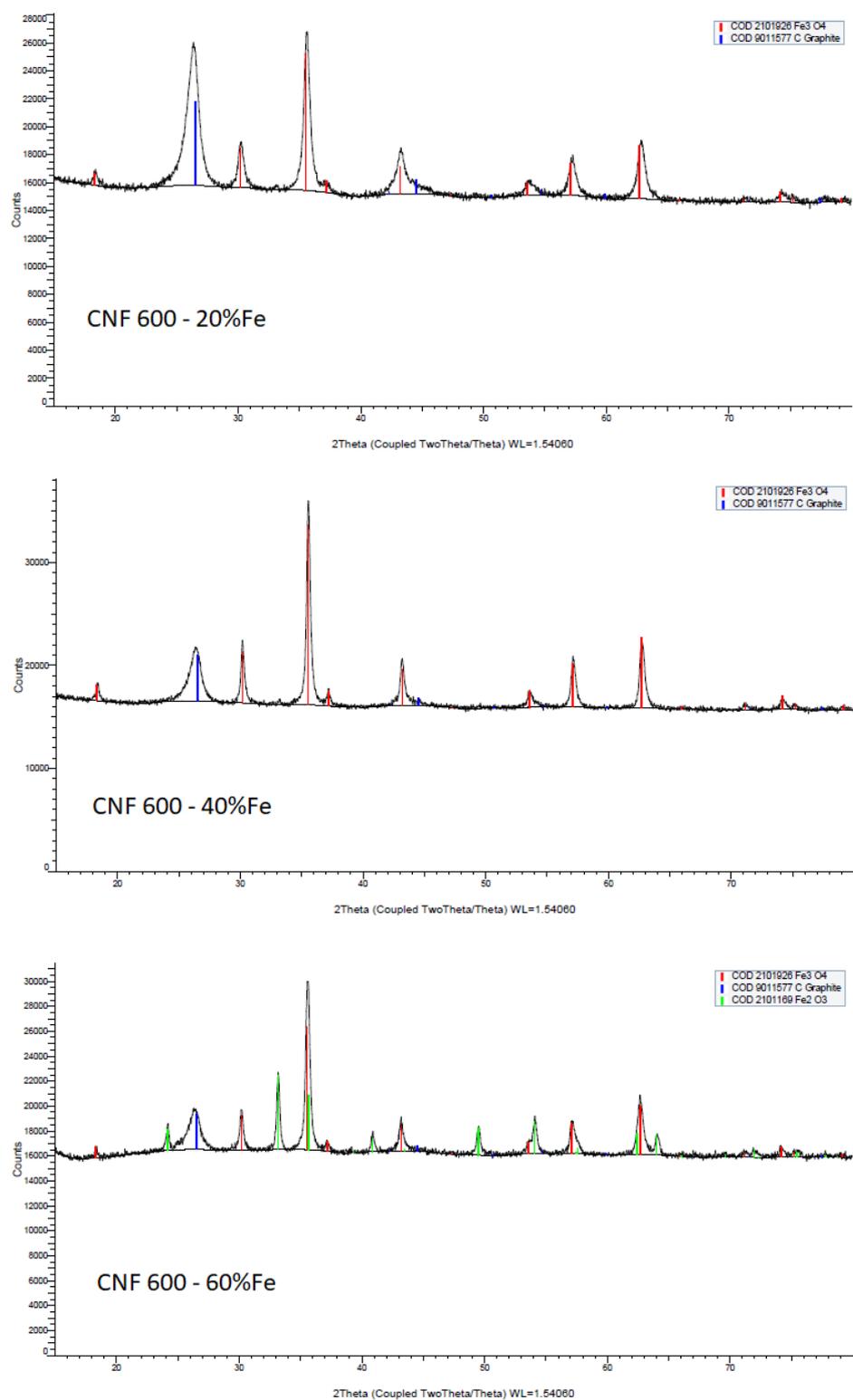
A parte de mejorar la interacción del carbón con la sal precursora, los sitios básicos en la superficie del carbón también permite que se dé una reducción parcial de los iones Fe^{3+} de la sal impregnada en el carbón mientras se realiza el tratamiento térmico en medio de argón, por lo que no se necesita de un medio reductor para la conversión de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a Fe_3O_4 .

Con dicha premisa, se utilizó dicho método para preparar los electrocatalizadores de magnetita soportadas en CNF 600 y CNF 700 utilizando una carga másica teórica del 20% en peso de Fe respecto a la de la CNF. Del cual, dicha concentración de Fe fue elegida debido a análisis previos de difracción de rayos X a CNF 600 con concentraciones mayores de Fe (40% y 60%), los cuales se observan una gran disminución del grado de ordenamiento (observado por el aumento del ancho del pico C (002)) del material carbonoso, llegando incluso a mostrarse picos de difracción característicos que demuestran la formación de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) junto con magnetita tal como lo demuestra la figura 23.

Dichos cambios estructurales son contraproducentes para una efectiva actividad electrocatalítica a la ORR. En primer lugar, una disminución del grado de ordenamiento del CNF implica una disminución de la conductividad eléctrica del material, siendo este último, un factor importante en una elevada actividad hacia la ORR ¹¹⁶. En este caso, el principal aporte a la conductividad eléctrica de las muestras suele ser dado por el material carbonoso, desde que los óxidos de hierro presentan una baja conductividad ^{23,117}, por lo que la disminución en la conductividad conllevaría en una disminución de la activada a la ORR.

En segundo lugar, la formación de hematita en la muestra también sería indicativo de la poco efectiva electrocatálisis a la ORR debido a que la estructura ortorrómbica que presenta no ofrece sitios activos efectivos para la ORR, en comparación a la estructura de espinela inversa de la magnetita, donde los sitios activos que ofrece permite una mayor elongación del enlace O-O del oxígeno al adsorberse en tales sitios, lo que conllevaría una ruptura menos energética de dicho enlace, conduciendo a una ORR completa ²³.

Figura 23. *Difractogramas de rayos X obtenidas de óxidos de hierro soportados en CNF 600 con concentraciones de 20%, 40% y 60% de Fe respecto a la CNF*

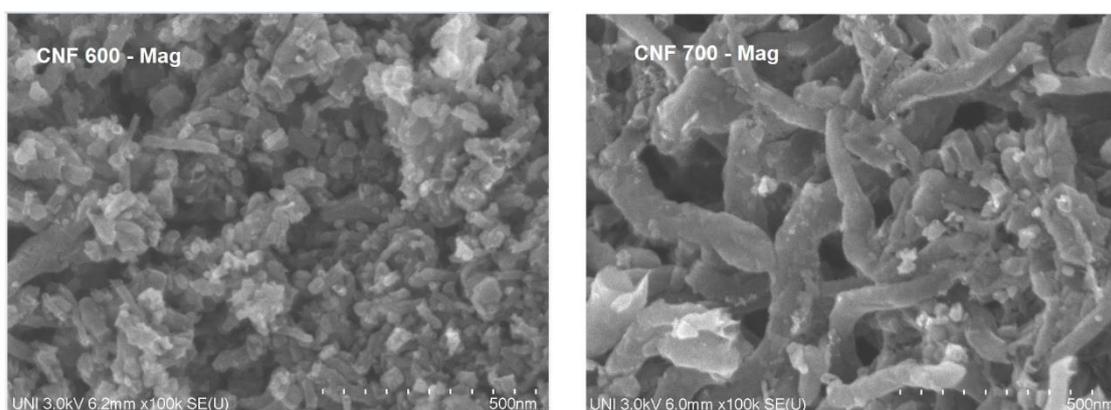


3.4 Morfología y estructura de los electrocatalizadores de magnetita soportada en nanofibras de carbono

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

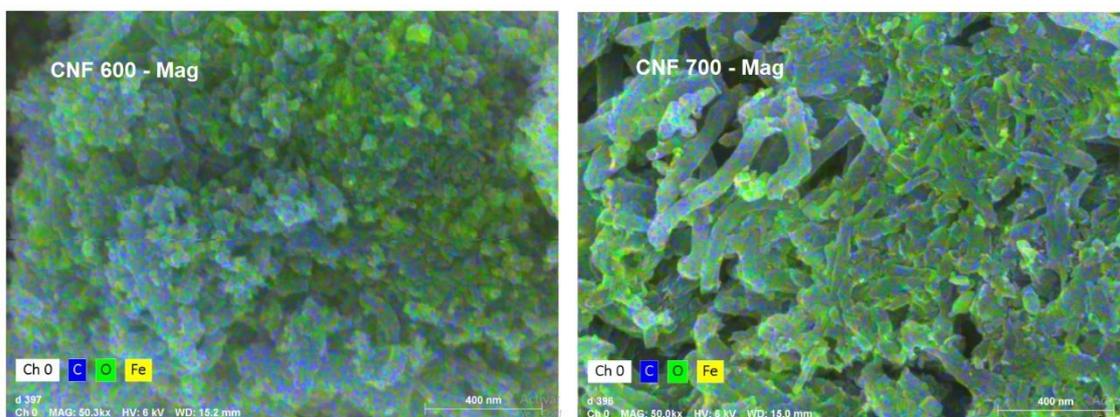
La magnetita soportada en las CNF 600 y CNF 700 (CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag respectivamente) mostraron diferencias morfológicas notables tal como se observa en las imágenes SEM de la figura 24:

Figura 24. Micrografías SEM de la magnetita soportada en las CNF obtenidas a diferentes temperaturas



Al soportarse la magnetita en la CNF 600, dicho material carbonoso pierde su estructura filamentosa a diferencia de la CNF 700, ya que aún conserva la estructura filamentosa que presentaba al inicio. En CNF 700 – Mag, se observa que las partículas de magnetita se encuentran principalmente sobre el material carbonoso, a diferencia de CNF 600 – Mag, donde las partículas de magnetitas no solo ocupan los intersticios, además recubren el material carbonoso. Lo propuesto fue verificado a través de los análisis de EDS, donde se puede diferenciar las zonas de recubrimiento mediante el mapeo de los átomos de C, O y Fe superficiales en los materiales preparados (figura 25).

Figura 25. Micrografía SEM de los átomos superficiales y mapa de abundancia de átomo seleccionados detectados por EDS.



Con el análisis EDS se pudo determinar la carga de Fe respecto al material carbonoso, esto se resume en la tabla, además de la presencia de muy pequeñas cantidades de níquel (~ 1.0% en peso) provenientes del catalizador usador para preparar las CNF.

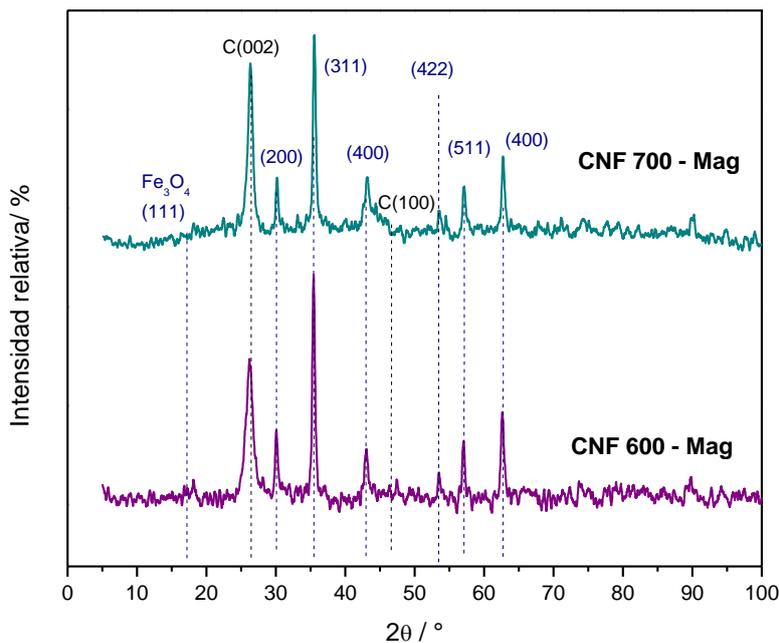
Tabla 10. Electrocatalizadores de Fe_3O_4 soportados en CNF preparados a 600 y 700 °C

Muestra	Concentración nominal de %Fe respecto a masa de C (% másico)	Concentración en %Fe respecto a la masa de C determinado por el EDS (% másico)
CNF 600 – Mag	20	19.5
CNF 700 – Mag	20	24.5

3.4.2 Difracción de rayos X y espectroscopía Raman

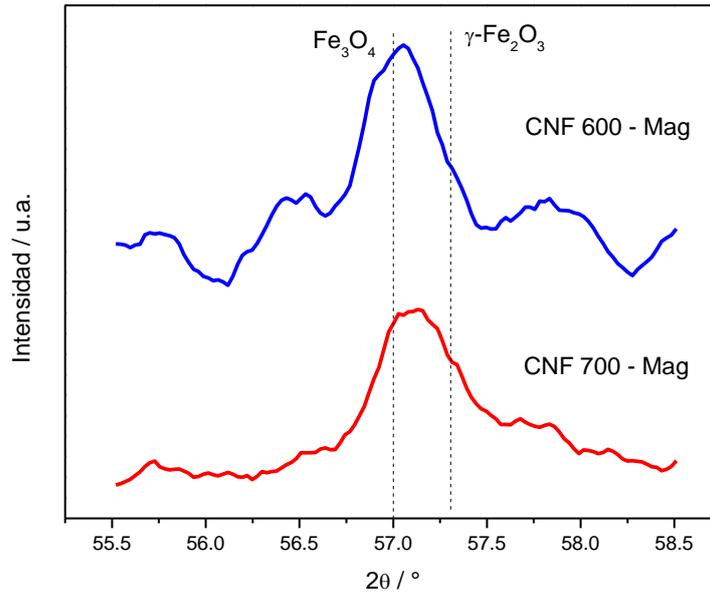
Las estructuras cristalinas de la magnetita soportada en los materiales carbonosos obtenidos fueron estudiadas mediante difracción de rayos X. En la figura 26.

Figura 26. Difractogramas de las CNF 600-Mag y CNF 700-Mag



En la figura 26, se observa que los patrones de difracción mostrados pueden concordar con la magnetita (Fe_3O_4) o su fase oxidada la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ambos presentan un pico de mayor intensidad a valores 2θ alrededor de los 35° debido a la difracción en las caras cristalinas (311) del óxido, una manera cualitativa de diferenciales es a través de pico (511) que suele estar a valor de 2θ alrededor de los $57 - 57,3^\circ$, óxidos puros suelen caracterizarse por presentar un pico simétrico en dicho valor, con la diferencia que en la magnetita pura el pico suele aproximarse a $2\theta = 57^\circ$, en cambio la maghemita suele mostrar pico simétrico a valores de 2θ más cercanos a $57,3^\circ$ ¹¹⁸. Con dicha premisa, se obtiene la figura 28, donde se observa que los patrones de difracción de los picos (511) de ambos materiales están más cercanos a $2\theta = 57^\circ$, lo que indica la presencia de magnetita, pero a su vez presentan pequeños hombros en valores de $2\theta = 57,3$; lo que implica que parte de la magnetita sintetizada forma una solución sólida con la maghemita.

Figura 27. Patrón de difracción del pico (511) obtenido de CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag



La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es la forma oxidada de la magnetita y exhibe una estructura de espinela inversa al igual que ella, pero presentando deficiencia de cationes, lo que genera vacancias que ocupan los sitios octaédricos de la estructura cristalina, por lo que dependiendo del método de síntesis se pueden distribuir de manera aleatoria u ordenada. Como se pudo observar, la maghemita presenta difractogramas muy parecidos a la magnetita, a su vez que puede formar una serie de soluciones sólidas con este último de la forma $\text{Fe}^{3+}_{2+2z/3} \text{Fe}^{2+}_{1-z} \square_{z/3} \text{O}^{2-}_4$, donde z es el parámetro de oxidación que varía de 0 (para magnetita) y 1 (para maghemita) ¹¹⁹.

El parámetro z puede ser inferido del parámetro de red cristalina (a), mediante la siguiente ecuación reportado por Readman y O-Reilly ¹²⁰:

$$a(z) = 8.3956 - 0.0224z + 0.0026z^2 - 0.0273z^3 \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde el parámetro de red cristalina es determinado a partir de la ley de Bragg (ecuación 30) y la relación de la distancia interplanar con los índices de Miller para un cristal cúbico (ecuación 31) acorde a las siguientes ecuaciones ¹²¹:

$$d_{hkl} = \frac{2\lambda}{2\text{sen } \theta} \quad \text{Ecuación 30}$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Ecuación 31}$$

Donde h, k y l son los índices de Miller de la celda unitaria del cristal, λ es la longitud de onda de la fuente (0,15406 nm) y θ es la mitad del ángulo del pico de difracción. Con dicha premisa, se obtuvieron los parámetros de red cristalina (a) y de oxidación (z) de las CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag utilizando el pico del plano cristalino (311). Los resultados están resumidos en la tabla 11.

Tabla 11. *Parámetro de red y de oxidación de la CNF 600 - Mag y CNF 700 – Mag*

Muestra	a (Å)	z
CNF 600 - Mag	8,391	0,02
CNF 700 - Mag	8,369	0,12

De la tabla 11, se observa que la CNF 700 – Mag muestra un mayor valor del parámetro de oxidación de la magnetita comparado al CNF 600 – Mag, a su vez esto se ve reflejado en sus parámetros de red, ya que dependiendo que tan cercano se encuentre del parámetro de red de la magnetita (8,396 Å) o maghemita (8,337 Å) ya se puede tener un indicio del grado de oxidación de la magnetita el cual es corroborado con los valores de z obtenidos. Como los valores de z de ambos óxidos de hierro soportados son tan bajos, se puede considerar que en su mayoría se encuentra compuesto por magnetita. De los difractogramas también se calcularon distintos parámetros estructurales tales como distancia interplanar entre los grafenos del material carbonoso ($c/2$), el ancho del microcristal de carbón en la dirección perpendicular a los grafenos y el tamaño del cristal de la magnetita, los cuales fueron comparados con los parámetros calculados de los materiales carbonosos como se muestra en la tabla 12.

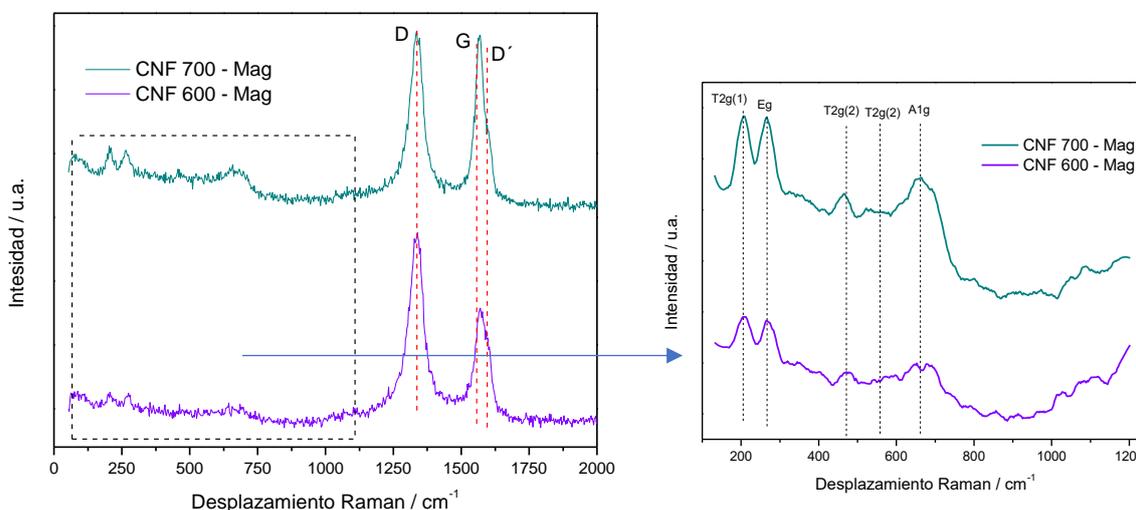
Tabla 12. *Propiedades estructurales de las CNF en función de la temperatura de síntesis obtenidos en el XRD*

Muestra	Posición	Posición	β		$c/2$ nm	L_c nm	$L_c/(c/2)$	Tamaño
	C(002) - 2θ °	Fe ₃ O ₄ (311) - 2θ °	β C(002) °	Fe ₃ O ₄ (311) °				de cristal de Fe ₃ O ₄ nm
CNF 600 - Mag	26,21	35.45	1,112	0.417	0.340	7.10	21	20.9
CNF 700 - Mag	26,33	35.55	0,844	0.427	0.339	10.25	30	20.4
CNF 600	26,25	-	1,228	-	0,338	6,94	20	-
CNF 700	26,27	-	0,852	-	0,338	10	30	-

De la tabla 12, se registra un mayor cambio del parámetro β a menores valores cuando el óxido de hierro se soporta en CNF 600 que en CNF 700, lo que indicaría un aumento de la cristalinidad de las CNF 600 en mayor grado que la CNF 700, además se muestra que no hubo una variación notable tanto en la distancia entre grafenos como en los parámetros L_c y $c/2$ del material carbonoso luego de que el óxido fue soportado en él, a su vez se observa que el tamaño de cristal del óxido de hierro es ligeramente mayor cuando se soporta en CNF 600, esto debido a los mayores tamaños de poro que presenta la CNF 600 comparado al CNF 700 ¹²².

La espectroscopía Raman nos muestra información que se complementa con los resultados de la difracción de rayos X. En la figura 28 se muestra los espectros Raman en el rango de 100 a 2000 cm^{-1} de la magnetita soportada en CNF 600 y CNF 700. Se logra observar en ambos espectros que aparte de las bandas D, G y D' provenientes de vibraciones de los enlace C-C en los materiales carbonosos, también se logran distinguir más bandas en el rango de 200 a 700 cm^{-1} , las cuales están relacionadas con modos vibracionales correspondientes de enlaces en donde están involucrados los iones Fe^{3+} y O^{2-} ubicados en los sitios octaédricos del cristal, ya que son los que presentan actividad en el espectro Raman ^{123,124}.

Figura 28. Espectros Raman de la magnetita soportada en las CNF a distintas temperaturas de síntesis (CNF 600 y CNF 700).



Nota. A la izquierda: espectro completo. A la derecha: detalle de los picos en el rango de 150 a 1000 cm^{-1} .

Como se indica en la tabla, son cinco modos vibracionales relacionados a las bandas obtenidas en el espectro, siendo el modo $T_{2g(1)}$ generado por el movimiento traslacional de todo el Fe_3O_4 , el modo E_g ocasionado por la flexión asimétrica del O respecto al Fe, el modo $T_{2g(2)}$ se produce por el estiramiento asimétrico del enlace Fe-O, y por último, el modo A_{1g} es ocasionado por el estiramiento simétrico del enlace Fe-O ¹²³.

Tabla 13. *Bandas de los espectros Raman de la magnetita soportada en CNF 600 y CNF 700*

Desplazamientos Raman observados			Asignación
cm ⁻¹			
CNF 600 - Mag	CNF 700 - Mag		
205	207		Modo vibracional T _{2g} (1)
265	270		Modo vibracional E _g
465	470		Modo vibracional T _{2g} (2)
576	545		Modo vibracional T _{2g} (2)
670	675		Modo vibracional A _{1g}

Al igual que en los soportes carbonosos, también se determinaron la relación I_D/I_G y el parámetro de La en las muestras CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag bajo la misma metodología, siendo estos parámetros comparados a los obtenidos en las CNF, tal como se muestra en la tabla 14.

Tabla 14. *Resultados extraídos de los espectros Raman del CNF 600 y CNF 700, y de la magnetita soportada en ellas*

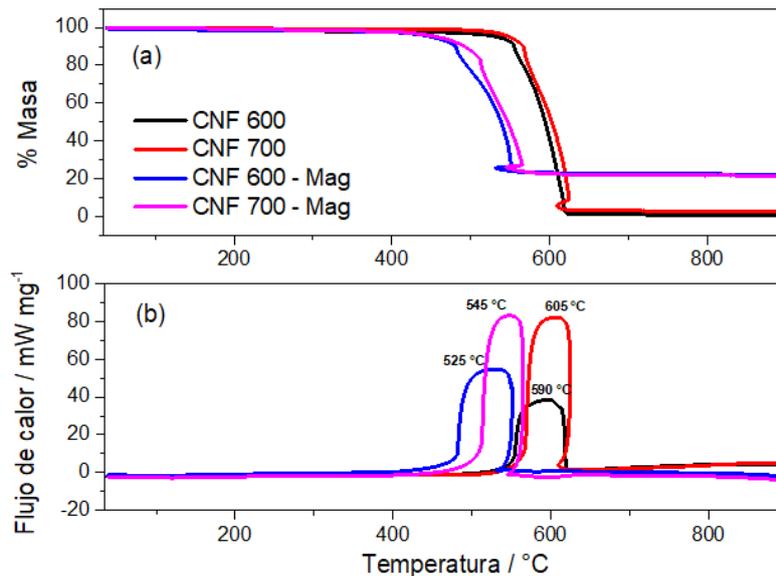
Muestra	Posición de pico D cm ⁻¹	Posición de pico G cm ⁻¹	Posición de pico D' cm ⁻¹	I _D /I _G	La nm
CNF 600 - Mag	1334,4	1569	-	1.64	3.07
CNF 700 - Mag	1335,2	1567,0	1601,8	0.99	5.05
CNF 600	1326,9	1563,1	1596,0	1.92	2.76
CNF 700	1331,6	1559,1	1598,0	0.92	5.64

La tabla 14 nos revela un cambio en el parámetro I_D/I_G de los carbonos luego que la magnetita es soportada. El caso más notable es cuando la magnetita es soportada en la CNF 600, donde se muestra un aumento notable de la grafitización del material carbonoso comparada a las CNF 600, a su vez muestra ligeros cambio en las dimensiones del cristal (relacionado al aumento y disminución de los parámetros La y Lc respectivamente). Estos resultados estarían relacionados con la ruptura no tan severa de la de la estructura filamentosa de las CNF observados en el análisis SEM, estos eventos son parecidos a los reportados por Yoon y colaboradores, en el que mediante la activación de nanofibras con KOH generaron su fragmentación, resultando en estructuras de carbono con mayor cristalinidad debido a una fragmentación no tan severa como para desestructurar y reordenar los grafenos, por lo que presentaron aumento del grado de grafitización así como la distancia entre grafenos se mantuvo sin notable variación ¹²⁵.

3.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis TG y DSC de las muestras sintetizadas fueron realizados para investigar la estabilidad del material con la temperatura. Del TGA se logra observar que la masa final luego de la oxidación de las nanofibras es despreciable por lo que las cantidades de catalizador Ni.Cu.Al son mínimas. Por otro lado, por debajo de los 150 °C, las muestras exhiben ligeras pérdidas de masa asociadas a la evaporación de agua adsorbida en su superficie. Pérdidas de masa alrededor del 2 % detectadas en el rango de 200 a 400 °C (CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag) y de 200 a 500 °C (CNF 600 y CNF 700) se asocian a la pirólisis de grupos funcionales oxigenados, liberando CO₂ y H₂O¹²⁶. Posteriormente se observa una pérdida dramática de masa en el rango de 400 – 570 °C (CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag) y 500 – 630 °C (CNF 600 y CNF 700). Se observa una disminución de la temperatura de oxidación en las nanofibras de carbón soportadas con magnetita, lo que indicaría una fuerte interacción entre la magnetita y el material carbonoso. Por otra parte, se observa una mayor temperatura de oxidación en las muestras con CNF 700, la cual está relacionada a su mayor grado de grafitización, confirmando los análisis anteriores^{108,127}. Cabe añadir que luego de la pérdida dramática de masa de CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag las masas de las muestras se mantienen a un valor constante, lo que demuestra la obtención de hematita (α -Fe₂O₃) con alto grado de cristalinidad, el cual es estable térmicamente¹²⁷. En este sentido, se calculó el porcentaje másico de Fe respecto al material carbonoso, los cuales son 19,7 % y 19,0% para CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag respectivamente, los cuales se acercan al valor nominal (20,0 %).

Figura 29. Termogramas y calorimetría diferencial de barrido de las muestras sintetizadas

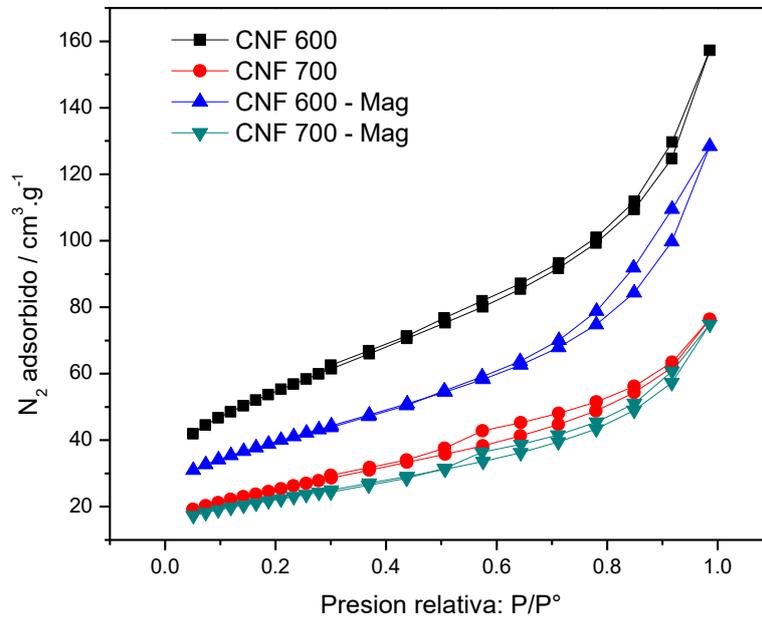


3.4.4 Estructura porosa de la magnetita soportada en CNF

Se procedió a evaluar las características texturales de la magnetita soportada en las CNFs mediante la fisisorción de gas nitrógeno (N₂) y luego se analizaron las isothermas resultantes. Estos resultados se compararon con los obtenidos para los materiales carbonosos, como se muestra en la figura 30. Según la clasificación de las isothermas de adsorción según IUPAC, se encontró que la magnetita soportada en las CNFs preparadas a diferentes temperaturas de síntesis también exhibe isothermas de tipo IV. Este hallazgo sugiere que la mayoría de los materiales soportados presentan en mesoporos en su mayoría.

En las isothermas se logra observar una disminución de la cantidad absorbida de gas luego que la magnetita es soportada en las CNF, además aparece un incremento de la histéresis en el caso de la CNF 600 – Mag, lo que conllevaría en un cambio notable en la geometría de los poros, lo que podría estar relacionada con la pérdida de la estructura fibrosa del material carbonoso como fue observado en las micrografías SEM.

Figura 30. *Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las CNF con temperatura de síntesis de 600°C y 700°C*



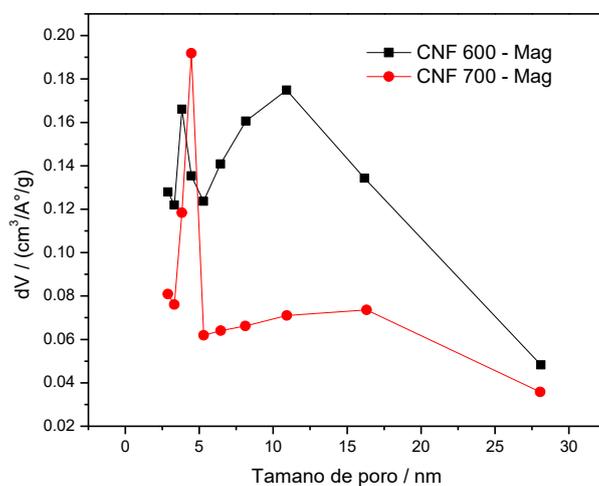
A partir de las isothermas se determinaron el área superficial específica mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.), el volumen total de poro aplicando la ecuación de único punto ($P/P^{\circ} = 0.986$), la contribución de la microporosidad en términos de área y volumen a través de la ecuación del método t (tabla 15), y por último la distribución de tamaños de poro aplicando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (B.J.H.) a la isoterma de desorción.

Tabla 15. *Parámetros estructurales de los CNF obtenidos de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno*

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (cm^3/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Volumen de microporo (cm^3/g)	Tamaño medio de poro (nm)
CNF 600 – Mag	137,0	21,77	115,3	0,199	0,0107	7,97
CNF 700 – Mag	77,2	9,7	67,5	0,116	0,0047	7,55
CNF 600	190,8	23,3	167,5	0,243	0,0110	7,64
CNF 700	88,9	6,0	82,9	0,118	0,0030	6,84

La muestra CNF 600 - Mag presenta dos máximos en la distribución de tamaño de poro calculado por el método BJH, uno alrededor de 2,70 nm y otro entre los 7 y 16 nm, mientras el CNF 700 - Mag presenta una distribución de poro donde predominan tamaños de poro de 4,6 nm y de 12 - 20 nm. Además, en la tabla 15 se observa una pérdida de mesoporosidad y que los volúmenes de poro disminuyen luego de que la magnetita es soportada en las CNFs, siendo más notable en CNF 600 – Mag, lo que podría deberse a la ruptura de las nanofibras producto de la incorporación de magnetita.

Figura 31. *Distribución de tamaños de poro para CNF 600 - Mag y CNF 700 – Mag.*

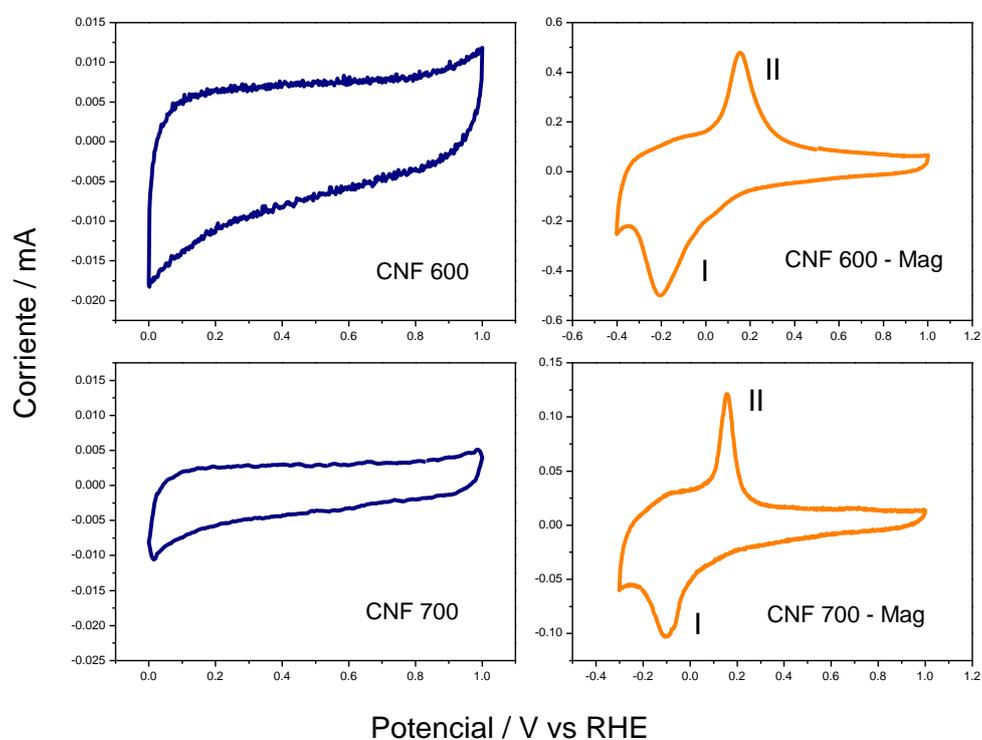


3.5 Estudio electroquímico de las CNFs y de los electrocatalizadores de magnetita soportada en CNF

3.5.1 Caracterización por voltamperometría cíclica en KOH 0.1M

La técnica de voltamperometría cíclica se emplea para investigar los diversos procesos electroquímicos que ocurren entre el electrolito y la superficie del electrodo que ha sido modificado con el catalizador de interés. La caracterización electroquímica se realizó utilizando una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo consistió en un disco de carbón vítreo con un diámetro de 5,61 mm, sobre el cual se aplicaron 20 μL de una tinta que contenía la muestra dispersa en agua, isopropanol y un ionómero (Nafion[®]). Para obtener más detalles sobre los procedimientos experimentales, se pueden consultar en la sección 2.3.2 de la tesis. En la figura 32, se presentan los voltamperogramas cíclicos (CVs) obtenidos de las nanofibras sintetizadas (CNF 600 y CNF 700), así como de las nanoestructuras de magnetita soportadas en estos materiales carbonosos (CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag) en un entorno saturado de nitrógeno.

Figura 32. Voltamperogramas cíclicos obtenidas de las nanofibras de carbón (CNF 600 y CNF 700) y de las nanoestructuras de magnetita soportadas en dichos carbonos (CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag)



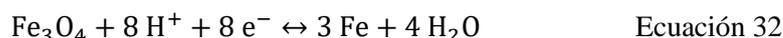
Nota: Los experimentos fueron realizados a $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; KOH 0,1 mol L⁻¹

Como se muestra en la figura 32, los CVs obtenidos de las nanofibras de carbón presentan corrientes capacitivas sin involucrar reacciones redox, mientras que en el caso de las nanoestructuras de magnetita soportadas en las CNF se observan picos máximos de reducción (pico I) y oxidación (pico II) a valores de potencial mostrados en la tabla 16:

Tabla 16. Picos máximos de oxidación y reducción en los CVs de la magnetita soportada en CNF

Muestra	Pico I V vs RHE	Pico II V vs RHE
CNF 600 - Mag	-0.205	0.155
CNF 700 - Mag	-0.100	0.157

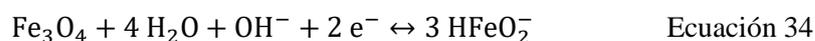
El pico I se encontraría asociado a procesos de reducción de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} presentes en la magnetita a Fe^0 acorde a la reacción ¹²⁸:



Pero varios estudios sugieren que la reducción de la magnetita se da por la formación de compuestos de Fe (II) acorde a la reacción mostrada ^{129,130} :



Además de que no puede ser excluida la posibilidad de generarse iones solubles HFeO_2^- ^{130,131}.



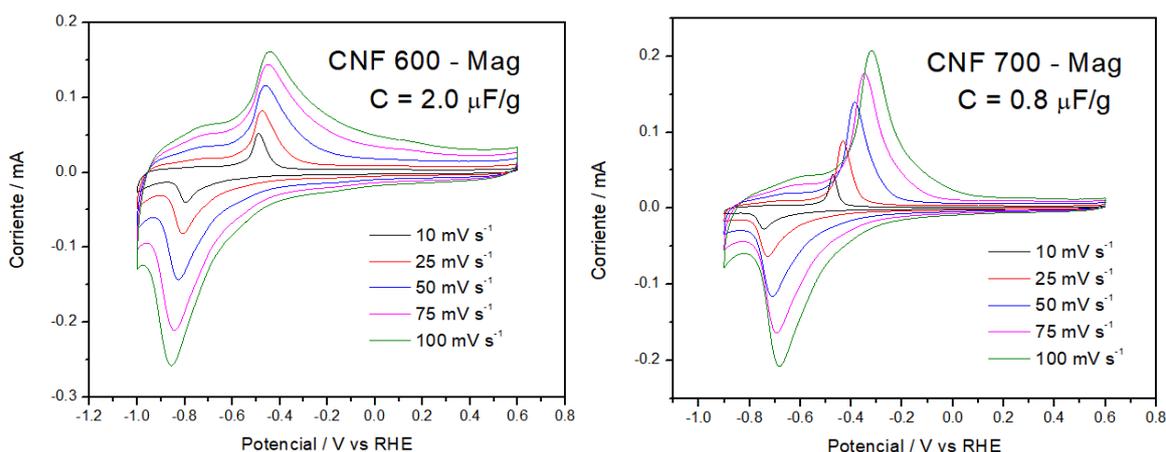
Tanto las reacciones 33 y 34 serían considerados como posibles eventos durante la reducción del óxido debido al ambiente alcalino con el que se está trabajando. Por otra parte, el pico II corresponde a la reacción de oxidación de las especies de Fe (II) para la formación de la magnetita ¹²⁹. Otro aspecto importante a evaluar es el área electroquímicamente activa (ECSA) de CNF 600 – Mag y CNF – 700 Mag, ya que es un elemento que suele tener un impacto en la actividad electrocatalítica en la ORR, ya que una mayor valor de ECSA estaría vinculado a una mayor cantidad de sitios disponibles para que las especies electroactivas accedan, lo que facilitaría que la ORR ocurra con un sobrepotencial más bajo ¹³². Una manera semicualitativa de evaluar el

ECSA es a través de la determinación de la capacitancia diferencial del material ¹³³. Por tal motivo, se realizaron voltamperogramas cíclicos en el rango de -1,2 – 0,6 V vs RHE, donde la capacitancia diferencial fue determinada utilizando la región capacitiva (0,0 – 0,6 V vs RHE) de los voltamperogramas a través de la siguiente ecuación 35.

$$C_d = i/v \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde i (expresado en amperios) es la corriente y v es la velocidad de barrido (medido en $V s^{-1}$), por lo que la capacidad se calcula en faradios. Con esta fórmula, la corriente de una voltamperometría cíclica puede ser expresada como capacidad diferencial, esto debido a que la corriente pseudocapacitiva en el rango analizado es mínimo, por lo que no requiere factores de corrección. En este sentido, se determinó el valor de C_d por unidad de masa a las velocidad más lenta ($10 mV s^{-1}$), de esta manera se asegura que la mayor cantidad de especie electroactiva recubra la superficie del electrodo ^{133,134}. Con ello se obtiene que la CNF 600 – Mag ($2,0 \mu F \cdot g^{-1}$) posee mayor capacidad diferencial por unidad de masa que CNF 700 – Mag, ($0,8 \mu F \cdot g^{-1}$), lo que indicaría un mayor valor del ECSA. Esto puede estar relacionado a la mayor área mesoporosa que presenta CNF 600 – Mag frente a CNF 700 – Mag.

Figura 33. Voltamperogramas cíclicos obtenidas de CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag a diferentes valores de velocidad de barrido



Nota: Los experimentos fueron a realizados a diferentes valores de $v = 10, 25, 50, 75$ y $100 mV \cdot s^{-1}$, en medio nitrogenado de KOH $0,1 mol L^{-1}$. Los cálculos de capacitancia diferencial por unidad de masa se realizaron utilizando la zona capacitiva del voltamperograma (0,0 a 0,6 V vs RHE).

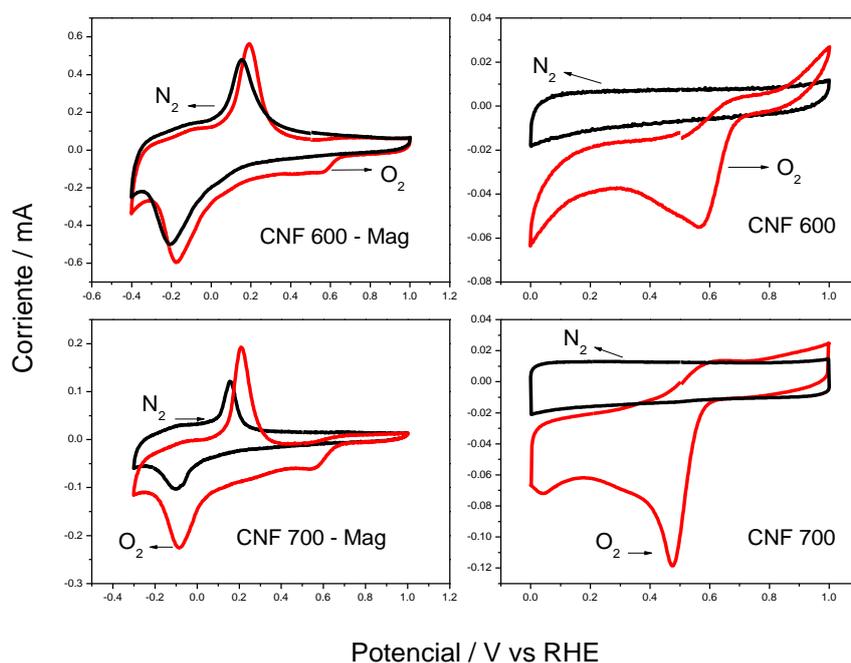
3.6 Análisis de la actividad hacia la reducción de oxígeno en medio alcalino

En esta sección analizaremos la actividad hacia la reducción de oxígeno (ORR) de las CNF y de la magnetita soportada en ellas. En primer lugar, se realizaron análisis por voltamperometría cíclica de los materiales sintetizados en un medio alcalino saturado de oxígeno, como se detallará a continuación.

3.6.1 Análisis de la actividad hacia ORR en medio alcalino por voltamperometría cíclica

De la misma manera que se empleó la voltamperometría cíclica para analizar el comportamiento electroquímico de los materiales en un entorno alcalino inerte, se llevaron a cabo estudios voltamperométricos de los materiales preparados en un entorno alcalino saturado de oxígeno. Los resultados de estas pruebas se muestran en la figura 34.

Figura 34. Voltamperogramas cíclicos en CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag en medio inerte y saturado con oxígeno



Nota: Los experimentos fueron realizados a $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$

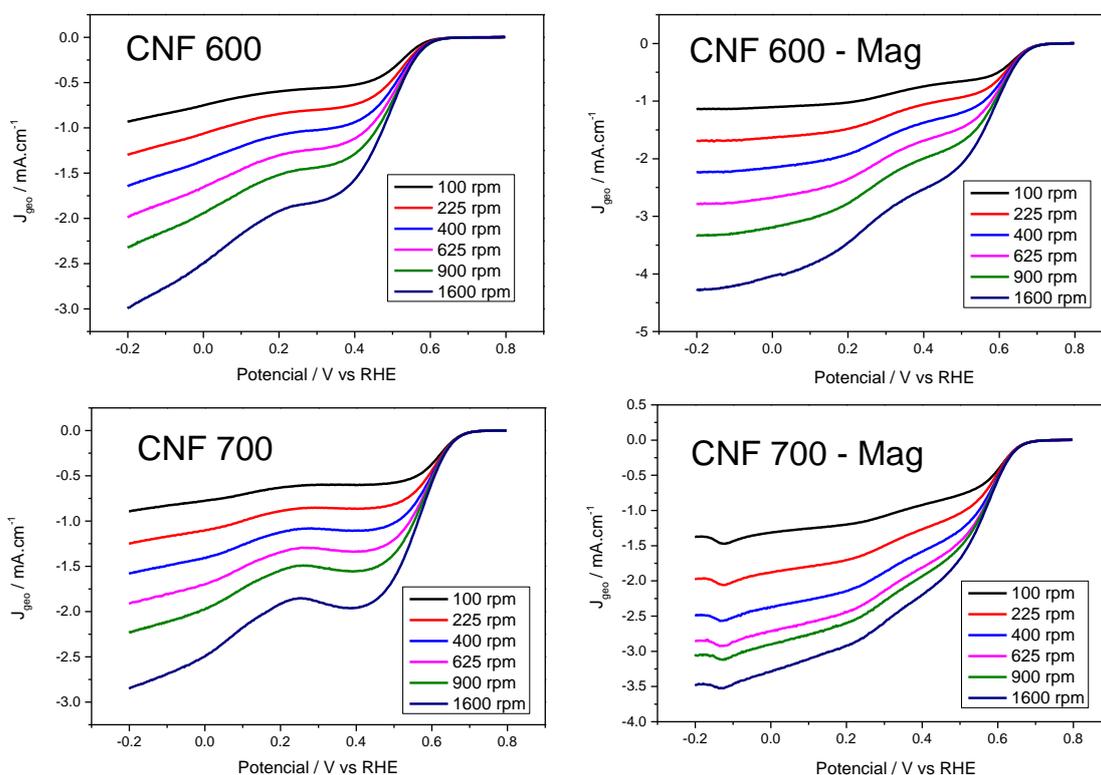
En la figura 33 son comparados los CVs de los materiales realizados en medio alcalino inerte y saturado con oxígeno, se logra observar cambios notables, principalmente por la aparición de un pico de reducción a distintos potenciales dependiendo del material: 0,48 (CNF 700); 0,56 (CNF 700 – Mag); 0,56 (CNF 600) y 0,57 V vs RHE (CNF 600 – Mag), este pico es atribuido a

la reducción de oxígeno sobre la superficie del material ¹³⁵, se observa potenciales de ORR más positivos cuando la magnetita es soportada en las CNF, dando un indicio de mayor actividad hacia la ORR comparado a sus soportes ²³, un análisis más profundo se realiza en la siguiente sección.

3.6.2 Análisis de la actividad hacia ORR en medio alcalino por voltamperometría lineal a convección forzada

En esta sección es estudiado la cinética del ORR sobre CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag. Para ello se realizaron voltamperometrías lineales a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidad de barrido utilizando un electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE), aplicándose un potencial constante de 1.5 V vs RHE al anillo de platino del RRDE y un potencial que varía de $0,8$ a $-0,2 \text{ V}$ vs RHE a razón de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ al disco del RRDE (el cual contiene una capa del material de análisis con distintas velocidades de rotación (ω): 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm tal como se presenta en la figura 35.

Figura 35. Voltamperogramas lineales de CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag.



Nota: Los experimentos fueron realizados en medio de $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturado con oxígeno, y a distintas velocidades de rotación del electrodo: 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm a $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

En la figura 35, se muestran los perfiles voltamperométricos correspondientes a la ORR para las muestras CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag. A partir de los voltamperogramas, se puede determinar el potencial onset (E_{onset}), el cual se calcula como el potencial en el cual la densidad de corriente alcanza $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^{22,136}. Este valor se considera uno de los distintos parámetros que indican la actividad electrocatalítica de un material en la ORR. En este sentido, se resume los valores de E_{onset} para CNF 600, CNF 700, CNF 600 y CNF 700 mag en la tabla 17.

Tabla 17. *Valores de Eonset para CNF 600, CNF 700, CNF 600 mag y CNF 700 mag*

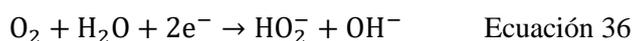
Muestra	Potencial onset (E_{onset})
CNF 600	0,58
CNF 700	0,66
CNF 600 mag	0,68
CNF 700 mag	0,66

En la evaluación de la electrocatalisis de la ORR, valores de E_{onset} más positivos implica que la ORR se da a menores sobrepotenciales, significando una mayor actividad electrocatalítica a la ORR, a su vez estos cambios a valores más positivos de E_{onset} se relacionan a un incremento en la densidad de sitios activos o sitios accesibles, a su vez de una mayor conductividad eléctrica del material ^{116,132}. En este sentido, se observa que las CNF 700 presenta un E_{onset} más positivo que CNF 600, esto a pesar que las propiedades texturales del CNF 600 indican que dicho material posee mayor área de micro y mesoporo que CNF 700, lo que implicaría una mayor densidad de sitios accesibles a que se dé la ORR, pero este efecto estaría en contraposición a la menor conductividad que presenta las CNF 600 comparado a la CNF 700, en la cual, la conductividad eléctrica de CNF 700 suele ser 3 veces a la de CNF 600 acorde a la literatura ¹⁰⁸.

Por otro lado, luego de que la magnetita es soportada en CNF 600 y CNF 700, se observa los dos casos. En el primer caso, cuando la magnetita es soportada en CNF 600 se observa un aumento de 0.1 V en el E_{onset} , esto puede ser debido a que a pesar que las pruebas texturales demuestran una disminución notable del área ($190,8$ a $137,0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) debido principalmente a la disminución en la mesoporosidad ($167,5$ a $115,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), la disminución sitios accesibles a la ORR se vería compensada por el aumento de sitios activos otorgados por el óxido metálico soportado. En el segundo caso, cuando la magnetita es soportada en CNF 700 no se observa un cambio en el E_{onset} . Este resultado puede deberse principalmente a las propiedades texturales del CNF 700.

Teniendo en cuenta que dicho material carbonoso presenta poros más estrechos y en menor cantidad que la CNF 600, y que a pesar de que el óxido metálico se soportado presente mayor actividad hacia la ORR mayor que el propio material carbonoso ¹³⁷, la accesibilidad que presente hacia tales sitios activos se ve disminuida, como lo demuestra la disminución en el área mesoporosa (82,9 a 67,5 m².g⁻¹), además que no se vería un gran aporte a la conductividad eléctrica de CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag ya que la magnetita presenta baja conductividad eléctrica ¹¹⁷.

Por otra parte, los perfiles voltamperométricos nos muestran un aumento de la densidad de corriente hasta la formación de una meseta entre 0,3 V y 0,5 V aproximadamente, lo que implica la formación del anión peróxido como intermediario de la reacción de ORR (ecuación 37), a su vez, se observa una meseta más prominente en los materiales carbonosos (CNF 600 y CNF 700) comparado a los que presenta magnetita soportado en ellos (CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag), lo que implica que dicha reacción que involucra 2 electrones tiene mayor predominio durante la ORR ¹³⁸.



Un análisis más profundo de la electrocatálisis de la ORR implica la determinación del número de electrones transferidos (n) en la reacción a un valor de potencial específico. Históricamente, este valor de n en la ORR se ha calculado mediante la aplicación de la ecuación de Koutecký-Levich utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE). De esta manera, las propiedades electroquímicas e hidrodinámicas del electrodo se relacionan con la ecuación de Koutecký-Levich, la cual indica que la corriente medida en el electrodo (J) depende tanto de la corriente cinética (J_K) como de la corriente de difusión límite (J_d). El valor de J_K está determinado por la cinética de la reacción, mientras que J_d está relacionada con la velocidad de difusión de las especies electroactivas hacia el electrodo. Este último valor es influenciado por la velocidad de rotación del RDE. Por lo tanto, la ecuación se expresa de la siguiente manera ¹³⁹:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{J_d} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad \text{Ecuación 37}$$

Donde ω es la velocidad de rotación del electrodo (en rpm), B es calculado por la curva de Koutecký-Levich, siendo B determinado por la ecuación de Levich:

$$B = 0.2nFA(D_{\text{O}_2})^{2/3}\nu^{-1/6}C_{\text{O}_2} \quad \text{Ecuación 38}$$

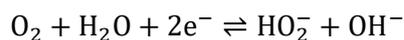
En la ecuación 38, n representa el número de electrones transferidos por molécula de oxígeno, F es la constante de Faraday ($F = 96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito ($1.93 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), ν es la viscosidad cinética ($0.01009\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), A es el área del electrodo ($A = 0,2472\text{ cm}^2$) y C_{O_2} es la concentración del oxígeno en el bulk, en el cual usualmente se utiliza un ambiente saturado en oxígeno, siendo su concentración de $1,26 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A pesar las importantes aplicaciones de la ecuación de Koutecký-Levich, actualmente, el desarrollo del electrodo rotario de disco-anillo (RRDE) ha permitido una mejor interpretación de los datos obtenidos ya que además de poderse determinar el valor de n , se puede calcular el porcentaje de iones peróxido generados durante la ORR de manera experimental utilizando un segundo electrodo de trabajo (anillo de Pt), el cual oxida el intermediario producido en el primer electrodo de trabajo (disco de carbón vítreo con la película de material de análisis)^{20,136}. En este sentido, se evaluó la electrocatálisis de la ORR utilizando ambos métodos. Para ello, se evaluaron los valores de n a lo largo del potencial de análisis (-0,2 a 0,8 V vs RHE) utilizando la ecuación de Koutecký-Levich y los valores de n determinados experimentalmente utilizando las corrientes producidas en los electrodo de disco y anillo de la RRDE a diferente velocidades rotación por medio de la ecuación 39.

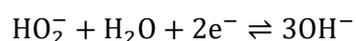
$$n = 4 \frac{I_D}{I_D + I_R/N} \quad \text{Ecuación 39}$$

Donde N es el coeficiente de eficiencia de colección del anillo ($N = 0,37$), I_R es corriente producida por el anillo de platino e I_D es la corriente total producida en el disco¹³⁹. En este sentido, se muestra la figura 33. Los valores de n obtenidos a partir del RRDE mostraron que la velocidad de rotación juega un papel importante el valor de n ya que cuanto más rápida sea la velocidad de rotación (ω), mayor es la transferencia de electrones a sobrepotenciales bajos (de 0,6 a 0,4V vs RHE aproximadamente), es decir, la ORR aumenta su selectividad a la formación de hidróxido^{136,140}.

Esto puede relacionarse al mayor flujo de especies electroactivas en la superficie del electrodo debido al aumento de ω (mayor convección), dando a lugar la posibilidad de que el oxígeno pueda acceder a más sitios activos (microporos) para formar iones peróxido (vía 2 electrones)¹³⁶. Por otro lado, dichos iones peróxido producidos puede ser adsorbidos en estos microporos para promover una mayor reducción a hidróxido, conduciendo a valores de n mayores a potenciales medios (de 0,4 a 0,1 V vs RHE aproximadamente) vía reacción de (2+2) electrones (ecuaciones 40 y 41a) conforme a las ecuaciones así como a un proceso de dismutación (ecuación 41b)⁴⁹.



Ecuación 40

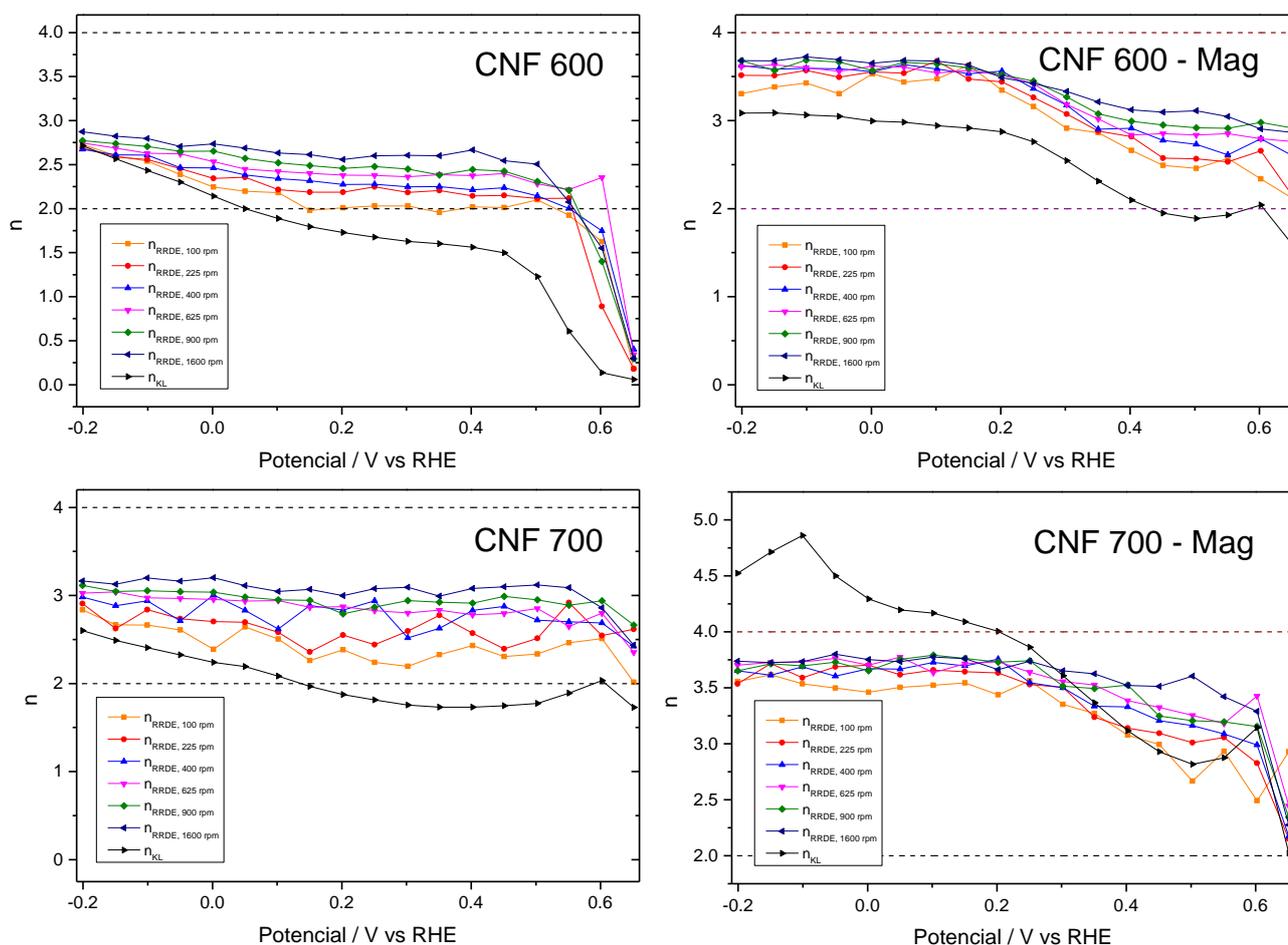


Ecuación 41a



Ecuación 41b

Figura 36. Número de electrones transferidos (n) para la ORR medidos en CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag.



Nota: Los experimentos fueron realizados en medio de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturado con oxígeno, y a distintas velocidades de rotación del electrodo: 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm a $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los valores de n fueron determinados por la ecuación de Koutecký – Levivh y por medidas realizadas en el RRDE a distinta velocidades de rotación.

En este sentido, valores intermedios de n entre 2 y 4 nos indican una combinación de los procesos de dismutación y de reducción de los intermediarios peróxido, en el cual valores de n que se aproximen más a 4, nos mostraría un mayor predominio de la reducción del intermediario a hidróxido¹⁴¹. Debido a ello, cuando se comparan los valores de n a 1600 rpm de velocidad de rotación (valor normalmente usado para realizar las comparaciones), se observa que a sobrepotenciales bajos (0,6 – 0,4 V vs RHE), las CNF 600 presenta valores de n de 2 – 2,5, lo que

implica un predominio a las reacciones de ORR que involucra 2 electrones. Por otro lado, en los casos de CNF 700, CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag se observa valores de n de 2,5 - 3,2, presentando valores similares de n a sobrepotenciales bajos, por lo que se corrobora la tendencia de presentar potenciales onset similares, debido a diversos factores tales como la conductividad eléctrica del material, así como la densidad de sus sitios activos o sitios accesibles¹³². Cabe añadir que dichos materiales pese a demostrar reacciones que involucran 2 electrones, presentan mayor predominio a las reacciones de (2+2) electrones comparado a las CNF 600, evidenciando una mayor actividad electrocatalítica a la ORR, yendo acorde a lo explicado en los potenciales onset y perfiles voltamperométricos observados.

Por el contrario, a sobrepotenciales medios (0,4 - 0,2 V) se logra observar cambios notorios cuando se comparan los valores de n . En el caso de CNF 600 se observa valores de n que ronda los 2 - 2,5, mientras que las CNF 700 muestran valores de n de 3,1, mostrándose la diferencia en predominios hacia una reacción de 2+2 electrones. Esto incluso se hace más notable para los casos CNF 600 - Mag (n de 3,1 - 3,6) y CNF 700 - Mag ($n = 3,8$), en el cual el CNF 700 - Mag muestra el mayor predominio a la reacción de (2+2) electrones comparado a las demás muestras, denotándose una mayor actividad electrocatalítica a una reducción completa del oxígeno comparado a las demás muestras.

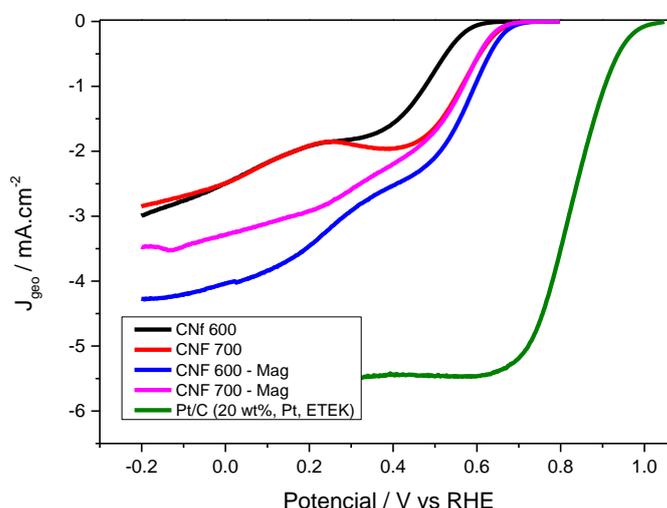
Por otra parte, se observa imprecisiones al evaluarse el valor de n utilizando la ecuación de Koutecky - Levich, tales como presentar valores de n menor a 2 o n mayor a 4 en ciertos rangos de potencial. Este tipo de imprecisiones se puede deber a que la teoría de Koutecky - Levich está desarrollada para reacciones reversibles de primer orden basándose en la normalización de las densidades de corriente a partir del área geométrica del electrodo de trabajo, por lo tanto, tanto las densidades de corriente limitada por difusión como los números de electrones transferidos depende del área de sustrato. Ya que las pruebas para ORR se realizan depositando una capa fina del material de análisis sobre el sustrato, se considera que la capa fina expuesta al electrolito sea plana y lisa para que tenga la misma área geométrica del electrodo. Sin embargo, en materiales porosos como los electrocatalizadores a base de carbono, el área en la que puede actuar las moléculas de oxígeno son significativamente más que el área geométrica, la cual no es tomada en cuenta en las ecuaciones de Koutecky - Levich. Además que la porosidad del material aumenta la retención de subproductos de la ORR, conllevando a un segundo proceso de reducción dentro de la estructura porosa del material¹³⁶.

En este sentido, se utilizaron los experimentos con RRDE para determinar el porcentaje de aniones peróxido ($\%HO_2^-$) a lo largo del potencial del análisis a través de la ecuación 42.

$$\%HO_2^- = 200 \frac{I_{R/N}}{I_D + I_{R/N}} \quad \text{Ecuación 42}$$

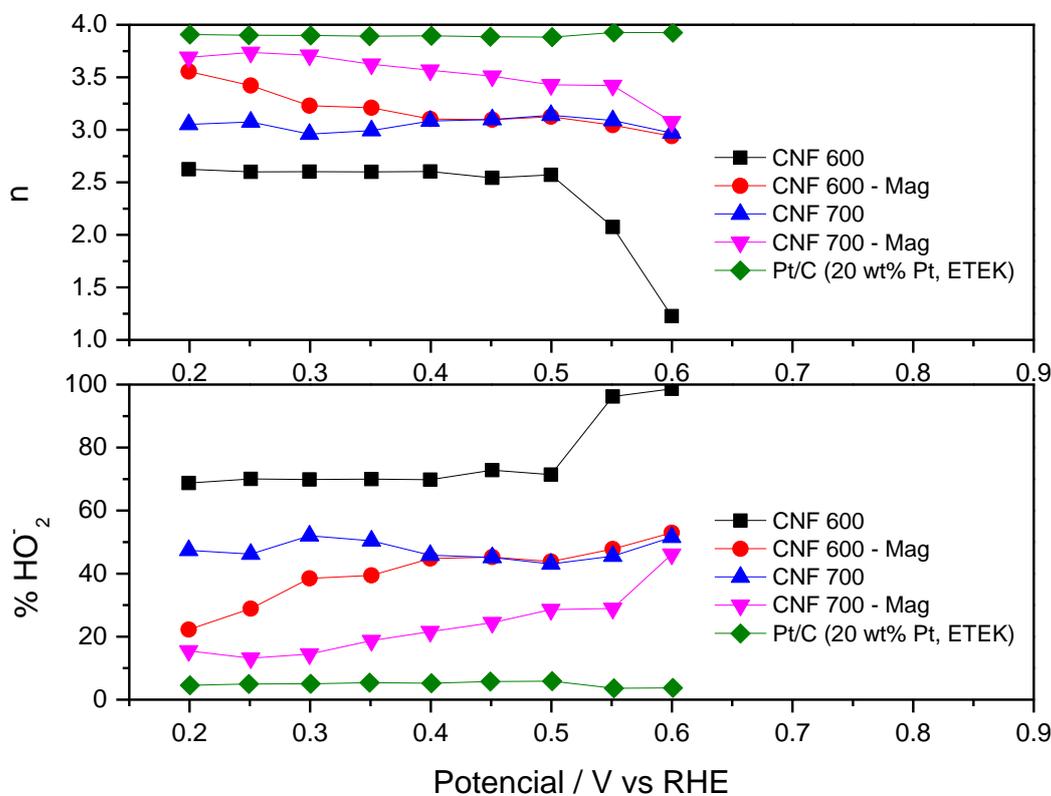
Para ello se utilizaron las corrientes de disco y anillo de las muestras de análisis a velocidad de rotación de 1600 rpm y fueron comparadas con las de un catalizador de platino comercial (Pt/C, 20% en peso de Pt, ETEK) acorde a la figura 37.

Figura 37. Voltamperogramas lineales de CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag, CNF 700 - Mag y catalizador de platino comercial



A partir de los voltamperogramas lineales obtenidos, se calcularon los parámetros de n y $\%HO_2^-$ desde valores de sobrepotencial bajos a valores de sobrepotencial medios conforme se muestra en la figura 38. Acorde a la figura, cuando se evalúa a sobrepotenciales bajos (0,6 – 0,4 V vs RHE) tanto los valores de n como el ion peróxido oxidado presentados varían de forma diferente dependiendo del material analizado. En el caso de CNF 600 se observa un aumento progresivo del valor de n hasta llegar al valor 2,5, demostrando que la ORR se da por medio de una reacción que involucra 2 electrones para producir intermediarios peróxido, lo cual contrasta con valores de $\%HO_2^-$ que van del 100 al 70 %, indicando que solo una pequeña parte de los intermediarios generados han seguido reduciéndose hasta formar iones OH^- , del cual se mantiene con dicha tendencia a potenciales más negativos. Caso contrario, las CNF 700 muestra un valor promedio de n de 3,0 en todo el rango de potencial de análisis, el cual se ve reflejado con valores de $\%HO_2^-$ que ronda los 47 – 52%, lo que corrobora que las CNF 700 existe una mezcla de reacciones que involucran tanto 2 como 2+2 electrones, lo que permite una menor cantidad de especie intermediaria presente.

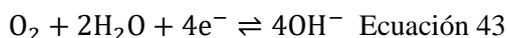
Figura 38. Experimentos en el electrodo de disco - anillo rotatorio (RRDE) para CNF 600, CNF 700, CNF 600 - Mag, CNF 700 - Mag y Pt/C.



Nota: Los experimentos fueron realizados en medio de KOH 0,1 mol L⁻¹ saturado con oxígeno, y analizado a velocidad de rotación de 1600 rpm y $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En los casos en que la magnetita es soportada en los materiales carbonosos se registra un notable cambio en los valores de n y $\% \text{HO}_2^-$. Para el caso de CNF 600 – Mag, se observa que a sobrepotenciales bajos (0,6 – 0,4 V vs RHE), el valor de n varía de 2,8 a 3,1 para luego aumentar hasta 3,6 ha sobrepotenciales medios (0,4 - 0,2 V vs RHE), lo cual se contrasta con valores de $\% \text{HO}_2^-$ aproximados a 55 % a sobrepotenciales bajos, que luego continúa disminuyendo hasta 20 % a potenciales medios, lo que indica la reducción del intermediario a iones OH^- conforme aumenta el sobrepotencial. Por otro lado, se observa un comportamiento distinto en la CNF 700 – Mag, valores de n de 3,1 a 3,6 a sobrepotenciales bajos, demuestra una reacción mixta de reacciones que involucran 2 y 2+2 electrones con un mayor predominio de la segunda reacción, esto se evidencia con valores de $\% \text{HO}_2^-$ que va de 45% disminuyendo rápidamente a 20 % conforme aumenta el sobrepotencial, llegando hasta valores del 15 % a sobrepotenciales medios (0,4 – 0,2 V vs RHE), demostrando una mayor actividad electrocatalítica comparada a las muestra anteriores. Pese a ello, no se pudo superar al electrocatalizador de platino de comercial, en la cual ya en sobrepotenciales bajos demuestra altos valores de n cercanos a 4 ($n = 3.9$), evidenciado con

la poca generación de iones HO_2^- en todo el rango de potencial de análisis, lo que demuestra que la ORR se da prácticamente vía reducción directa que involucra 4 electrones ²⁰ :



3.6.3 Estudio del mecanismo de reacción de la ORR en medio alcalino para las muestras sintetizadas

En el estudio del mecanismo de reacción de la ORR, los diagramas de Tafel suelen ser utilizados para estudiar los mecanismos de reacción y determinar el paso limitante de la velocidad de una reacción (rds) a través de las pendientes de Tafel calculadas ²². En este sentido, se realizaron los diagramas de Tafel (Figura 39) y se calcularon las pendientes de Tafel a bajos sobrepotenciales (desde su E_{onset} hasta valores 100 mV más negativos) para todos los materiales sintetizados (Tabla 18), la cual se tuvo en cuenta la corrección del transporte de masa en los cálculos de la densidad de corriente cinética en cuenta la masa a través de la ecuación 44 ¹¹⁶:

$$j_K = \frac{j_L \times j}{j_L - j} \quad \text{Ecuación 44}$$

Donde j_K es la densidad de corriente cinética corregida por transporte de masa, j es la densidad de corriente medida y j_L es la densidad de corriente limitada por difusión ¹¹⁶.

Figura 39. Diagrama de Tafel a bajo sobrepotencial basado en los voltamperogramas lineales a 1600 rpm de CNF 600, CNF 700, CNF 600 – Mag y CNF 700 – Mag.

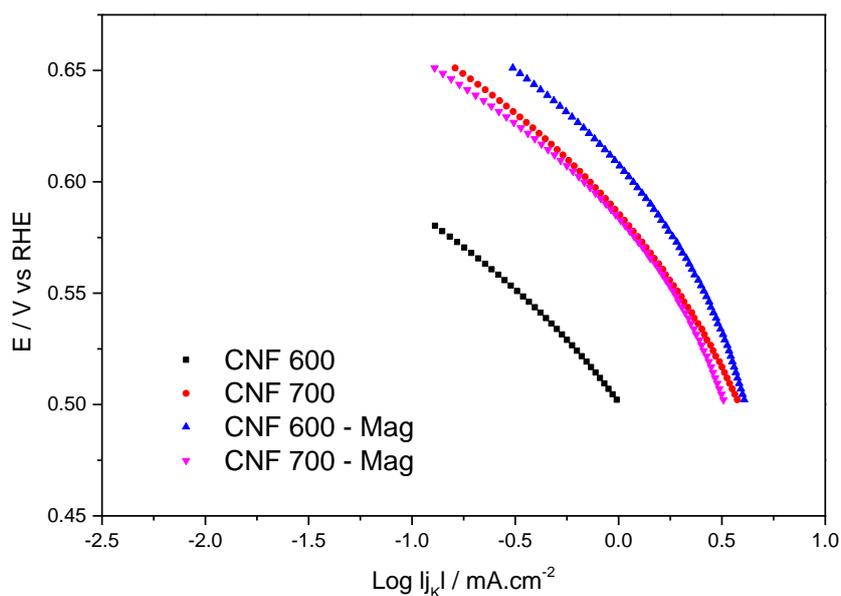


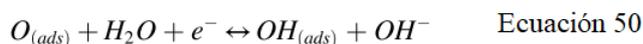
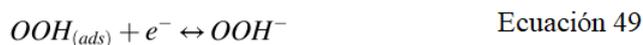
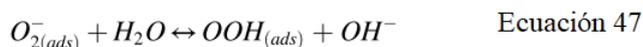
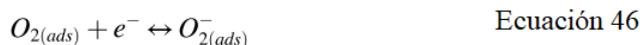
Tabla 18. Comparación de las pendientes de Tafel de las muestras sintetizadas y el catalizador comercial de platino

Muestra	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)
CNF 600	95,6
CNF 700	77,6
CNF 600 mag	87,8
CNF 700 mag	69,6
Pt/C	59,1

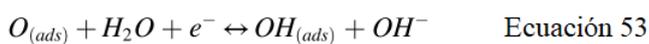
En este contexto, generalmente es aceptado que el oxígeno se puede reducir en medios alcalinos mediante dos mecanismos de reacción diferentes ²², ya sea, mecanismo asociativo o mecanismo de disociativo:

Figura 40. Mecanismo asociativo y disociativo de la ORR en medio alcalino

(A) Mecanismo asociativo:



(B) Mecanismo disociativo:



De los resultados obtenidos, se observan diferentes valores de pendiente de Tafel que disminuyen desde 95.6 hasta 59.1 mV dec⁻¹, siguiendo la secuencia CNF 600 – Mag > CNF 700 > CNF 700 – Mag > CNF 600 > Pt/C. Un decrecimiento en la pendiente de Tafel indica cambios en el proceso que limita la velocidad de reacción (rds) de ORR, apuntando hacia un proceso más efectivo ¹⁴². Según cálculos teóricos y considerando el mecanismo asociativo como el más energéticamente favorable en este tipo de materiales en medio alcalino ^{90,142}, valores de pendiente de Tafel cercanos a 60 mV dec⁻¹ se asocian a la ecuación 47 como rds, en cambio pendientes de Tafel cercanos a 85 mV dec⁻¹ asocian a la ecuación 45 como la rds, mientras que valores más grandes pueden indicar un cambio en el mecanismo de ORR en dirección a un proceso menos efectivo ^{22,143}.

Finalmente, en la tabla 19 se resumen los parámetros de actividad electrocatalítica de la ORR para las muestras sintetizadas y el catalizador de platino comercial (Pt/C). A pesar que las muestras sintetizadas presentaron menor actividad electrocatalítica que el Pt/C, de la tabla se puede concluir que el soporte genera un efecto notable en la actividad electrocatalítica de los materiales. Siendo que a pesar que el CNF 700 – Mag presente menor valor de Eonset que CNF 600 – Mag, los otros parámetros indican que al final presenta mejor actividad electrocatalítica, siendo estos resultados relacionados a las diferencias en sus propiedades estructurales, texturales y de conductividad eléctrica como se ha profundizado en anteriores capítulos de la investigación, lo que abre las puertas a la exploración de nuevos electrocatalizadores basados en óxidos metálicos de transición utilizando las nanofibras de carbono como soporte.

Tabla 19. Comparación de parámetros para la electrocatálisis de la ORR de las muestras analizadas y el catalizador de platino comercial

Muestra	n @ 0,5 V vs RHE	% H ₂ O ^{•-} @ 0,5 V vs RHE	E _{onset} (V vs RHE)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)
CNF 600	2,5	70	0,58	95,6
CNF 700	3,1	42	0,66	77,6
CNF 600 - Mag	3,1	42	0,68	87,8
CNF 700 - Mag	3,5	27	0,66	69,6
Pt/C	3,9	5	0,9	59,1

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron las nanofibras de carbono a dos temperaturas de síntesis: 600 °C y 700 °C (CNF 600 y CNF 700 respectivamente). Las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas demostraron que CNF 700 presentan nanofibras más anchas, pero con una estructura fibrosa con un grado de entrecruzamiento menor al del CNF 600, además de presentar granos más grandes con distancia interplanar similar. Por otro lado, las pruebas de adsorción/desorción de N₂ determinaron que ambas muestras presentan mesoporos principalmente, además de que CNF 600 presenta mayor área superficial.
- Se sintetizaron las nanoestructuras de magnetita soportadas en las CNF 600 y CNF 700, acorde a los análisis por microscopía electrónica de barrido, se observó que las CNF pertenecientes a CNF 700 - Mag aún conservaban su estructura fibrosa a diferencia de CNF 600 - Mag. Esto luego fue corroborado por los análisis de difracción de rayos X y espectroscopía Raman, donde se observó una ganancia del grado de grafitización de CNF 600 - Mag, relacionado con la ruptura de la estructura fibrosa del material. Los análisis de fisisorción de N₂ mostraron una disminución del área BET y del tamaño de poro comparados a las CNF, además que los análisis TG y DSC demostraron la interacción entre el óxido metálico y el material carbonoso.
- Se realizó un estudio electroquímico de las muestras preparadas por voltamperometría cíclica, donde las CNF mostraron un comportamiento capacitivo, a diferencia de CNF 600 y CNF 700, las cuales mostraron un pico de oxidación y reducción del Fe^{II} y Fe^{III} de la magnetita, dándose el último a valores de potencial de -0.205 y -0.100 V vs RHE para CNF 600 - Mag y CNF 700 - Mag respectivamente, por lo que la diferencia en estos valores estaría relacionado a aspectos estructurales de la magnetita soportada en el CNF y la mayor facilidad con que el H₂O y OH⁻ se difunden y adsorben en el CNF 700 - Mag comparado al CNF 600 - Mag, para así dar paso a la reducción.
- Se realizó el análisis de la ORR en medio alcalino en los materiales preparados, luego de que la magnetita fuera soportada en las CNFs, se observa un aumento de la actividad electrocatalítica, siendo más notorio en la CNF 700 - Mag, que a pesar que presente valores de potencial onset más negativos que CNF 600 - Mag, los otros parámetros tales como n, %H₂O y pendiente de Tafel corroboran su mayor actividad. A pesar de ello, no se pudo alcanzar la actividad electrocatalítica que presenta el catalizador comercial de platino.

RECOMENDACIONES

- Para mejorar la actividad electrocatalítica de los materiales obtenidos se pueden realizar otras modificaciones a las nanofibras de carbono ya sea por activación ácida con el objetivo de añadir grupos funcionales que puedan permitir una mejor interacción soporte – óxido metálico, o activación básica para aumentar la porosidad del material carbono.
- Otro aspecto a mejorar sería en abarcar más temperaturas de síntesis para tener un análisis más exhaustivo y de esta forma obtener las condiciones óptima de síntesis.
- Se podría mejorar el protocolo de preparación de la tinta para obtener la carga óptima de catalizador para obtener una mejor actividad del material a la ORR.
- Añadir pruebas de tolerancia al metanol para tomar en cuenta el efecto crossover (transferencia del reactante en el compartimento anódico al compartimento catódico a través de la membrana) que suele suceder en una celda de combustible.

REFERENCIAS

- (1) Brockway, P. E.; Owen, A.; Brand-Correa, L. I.; Hardt, L. Estimation of Global Final-Stage Energy-Return-on-Investment for Fossil Fuels with Comparison to Renewable Energy Sources. *Nat. Energy* **2019**, *4* (7), 612–621. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0425-z>.
- (2) Quaranta, E.; Revelli, R. Gravity Water Wheels as a Micro Hydropower Energy Source: A Review Based on Historic Data, Design Methods, Efficiencies and Modern Optimizations. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *97* (September), 414–427. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.033>.
- (3) Pablo-Romero, M. del P.; Pozo-Barajas, R.; Yñiguez, R. Global Changes in Residential Energy Consumption. *Energy Policy* **2017**, *101* (September), 342–352. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.10.032>.
- (4) Ehsani, M. *Modern Electric, Hybrid Electric and Fuel Cells Vehicles*, Third Edit.; CRC Press: New York, 2018.
- (5) Environmental Protection Agency. Greenhouse Gas Emissions: What are the trends in greenhouse gas emissions and concentrations and their impact on human health and

- environment? <https://www.epa.gov/report-environment/greenhouse-gases> (accessed Jul 4, 2020).
- (6) Agency, I. E. *Global Energy and CO2 Emissions in 2020 – Global Energy Review 2020 – Analysis - IEA*; 2020.
 - (7) Pollet, B. G.; Kocha, S. S.; Staffell, I. Current Status of Automotive Fuel Cells for Sustainable Transport. *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *16*, 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.021>.
 - (8) Spatti, D. H.; Liboni, L. H. B. Emerging Technologies for Renewable Energy Systems. In *Smart Cities Technologies*; InTech, 2016; pp 193–210. <https://doi.org/10.5772/65207>.
 - (9) French, D. Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. *J. Environ. Law* **1998**, *10* (1), 215–224. <https://doi.org/10.1093/jel/10.1.215>.
 - (10) Burleson, E. Paris Agreement and Consensus to Address Climate Challenge. *ASIL INSIGHT, Forthcom.* **2016**.
 - (11) Wang, Y.; Leung, D. Y. C.; Xuan, J.; Wang, H. A Review on Unitized Regenerative Fuel Cell Technologies , Part-A : Unitized Regenerative Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *65*, 961–977. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.046>.
 - (12) Khan, N.; Kalair, A.; Abas, N.; Haider, A. Review of Ocean Tidal, Wave and Thermal Energy Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72* (October 2015), 590–604. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.079>.
 - (13) Kabir, E.; Kumar, P.; Kumar, S.; Adelodun, A. A.; Kim, K. H. Solar Energy: Potential and Future Prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82* (September 2017), 894–900. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094>.
 - (14) Boehm, R. F.; Yang, H.; Yan, J. Introduction: Renewable Energy. In *Handbook of Clean Energy Systems*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2015; pp 1–7. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces001>.
 - (15) Wilberforce, T.; Alaswad, A.; Palumbo, A.; Dassisti, M.; Olabi, A. G. Advances in Stationary and Portable Fuel Cell Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (37), 16509–16522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.057>.
 - (16) Dai, L.; Xue, Y.; Qu, L.; Choi, H. J.; Baek, J. B. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4823–4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>.
 - (17) Stacy, J.; Regmi, Y. N.; Leonard, B.; Fan, M. The Recent Progress and Future of Oxygen Reduction Reaction Catalysis: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *69* (July 2015), 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.135>.
 - (18) Inaba, M.; Quinson, J.; Arenz, M. PH Matters: The Influence of the Catalyst Ink on the Oxygen Reduction Activity Determined in Thin Film Rotating Disk Electrode

- Measurements. *J. Power Sources* **2017**, *353*, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.140>.
- (19) Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. Where the Energy Goes: Gasoline Vehicles <https://www.fueleconomy.gov/feg/atv.shtml> (accessed Jul 4, 2020).
- (20) Ge, X.; Sumboja, A.; Wu, D.; An, T.; Li, B.; Goh, F. W. T.; Hor, T. S. A.; Zong, Y.; Liu, Z. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5* (8), 4643–4667. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00524>.
- (21) Xia, W.; Mahmood, A.; Liang, Z.; Zou, R.; Guo, S. Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (8), 2650–2676. <https://doi.org/10.1002/anie.201504830>.
- (22) Lemes, G.; Sebastián, D.; Pastor, E.; Lázaro, M. J. N-Doped Graphene Catalysts with High Nitrogen Concentration for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Power Sources* **2019**, *438* (August), 227036. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227036>.
- (23) Karunagaran, R.; Coghlan, C.; Tung, T. T.; Kabiri, S.; Tran, D. N. H.; Doonan, C. J.; Losic, D. Study of Iron Oxide Nanoparticle Phases in Graphene Aerogels for Oxygen Reduction Reaction. *New J. Chem.* **2017**, *41* (24), 15180–15186. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02979A>.
- (24) Guan, B. Y.; Yu, L.; Lou, X. W. D. Formation of Single-Holed Cobalt/N-Doped Carbon Hollow Particles with Enhanced Electrocatalytic Activity toward Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (10). <https://doi.org/10.1002/advs.201700247>.
- (25) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J. P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (6), 3594–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- (26) Jing, Y.; Cheng, Y.; Wang, L.; Liu, Y.; Yu, B.; Yang, C. MOF-Derived Co, Fe, and Ni Co-Doped N-Enriched Hollow Carbon as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Eng. J.* **2020**, *397* (March), 125539. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125539>.
- (27) Wang, Y.; Li, J.; Wei, Z. Transition-Metal-Oxide-Based Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (18), 8194–8209. <https://doi.org/10.1039/c8ta01321g>.
- (28) He, Q.; Cairns, E. J. Review—Recent Progress in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Suitable for Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), F1504–F1539. <https://doi.org/10.1149/2.0551514jes>.
- (29) Bonnefont, A.; Ryabova, A. S.; Schott, T.; Kéranguéven, G.; Istomin, S. Y.; Antipov, E. V.; Savinova, E. R. Challenges in the Understanding Oxygen Reduction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides. *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *14*, 23–31.

- <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.09.010>.
- (30) Osgood, H.; Devaguptapu, S. V.; Xu, H.; Cho, J.; Wu, G. Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Mn) Oxides for Oxygen Reduction and Evolution Bifunctional Catalysts in Alkaline Media. *Nano Today* **2016**, *11* (5), 601–625. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.09.001>.
- (31) Lambert, T. N.; Vigil, J. A.; White, S. E.; Delker, C. J.; Davis, D. J.; Kelly, M.; Brumbach, M. T.; Rodriguez, M. A.; Swartzentruber, B. S. Understanding the Effects of Cationic Dopants on α -MnO₂ Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (5), 2789–2797. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11252>.
- (32) Boppella, R.; Lee, J. E.; Mota, F. M.; Kim, J. Y.; Feng, Z.; Kim, D. H. Composite Hollow Nanostructures Composed of Carbon-Coated Ti³⁺ Self-Doped TiO₂-Reduced Graphene Oxide as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (15), 7072–7080. <https://doi.org/10.1039/c7ta00583k>.
- (33) Fu, G.; Yan, X.; Chen, Y.; Xu, L.; Sun, D.; Lee, J. M.; Tang, Y. Boosting Bifunctional Oxygen Electrocatalysis with 3D Graphene Aerogel-Supported Ni/MnO Particles. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (5), 1–10. <https://doi.org/10.1002/adma.201704609>.
- (34) Shi, K. M.; Cheng, X.; Jia, Z. Y.; Guo, J. W.; Wang, C.; Wang, J. Oxygen Reduction Reaction of Fe-Polyaniline/Carbon Nanotube and Pt/C Catalysts in Alkali Media. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (38), 16903–16912. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.244>.
- (35) Liu, S.; Dong, Y.; Wang, Z.; Huang, H.; Zhao, Z.; Qiu, J. Towards Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Doping Cobalt into Graphene-Supported Graphitic Carbon Nitride. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (39), 19657–19661. <https://doi.org/10.1039/c5ta05776k>.
- (36) Goswami, C.; Hazarika, K. K.; Bharali, P. Transition Metal Oxide Nanocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2018**, *1* (2), 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.06.005>.
- (37) Wang, X.; Li, Z.; Qu, Y.; Yuan, T.; Wang, W.; Wu, Y.; Li, Y. Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design. *Chem* **2019**, *5* (6), 1486–1511. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.03.002>.
- (38) Wang, Y.; Jin, J.; Yang, S.; Li, G.; Jiang, J. Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofiber Based Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts with High Activity and Durability. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (26), 11174–11184. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.235>.
- (39) Ruiz-Cornejo, J. C.; Sebastián, D.; Lázaro, M. J. Synthesis and Applications of Carbon Nanofibers: A Review. *Rev. Chem. Eng.* **2020**, *36* (4), 493–511. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0021>.
- (40) Núñez, M.; Lansford, J. L.; Vlachos, D. G. Optimization of the Facet Structure of

- Transition-Metal Catalysts Applied to the Oxygen Reduction Reaction. *Nat. Chem.* **2019**, *11* (5), 449–456. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0247-4>.
- (41) Bu, L.; Feng, Y.; Yao, J.; Guo, S.; Guo, J.; Huang, X. Facet and Dimensionality Control of Pt Nanostructures for Efficient Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Electrocatalysts. *Nano Res.* **2016**, *9* (9), 2811–2821. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1170-2>.
- (42) Xiong, Y.; Shan, H.; Zhou, Z.; Yan, Y.; Chen, W.; Yang, Y.; Liu, Y.; Tian, H.; Wu, J.; Zhang, H.; Yang, D. Tuning Surface Structure and Strain in Pd–Pt Core–Shell Nanocrystals for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Small* **2017**, *13* (7), 1–8. <https://doi.org/10.1002/sml.201603423>.
- (43) Xiong, Y.; Xiao, L.; Yang, Y.; Disalvo, F. J.; Abruña, H. D. High-Loading Intermetallic Pt₃Co/C Core-Shell Nanoparticles as Enhanced Activity Electrocatalysts toward the Oxygen Reduction Reaction (ORR). *Chem. Mater.* **2018**, *30* (5), 1532–1539. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04201>.
- (44) Jung, C.; Lee, C.; Bang, K.; Lim, J.; Lee, H.; Ryu, H. J.; Cho, E.; Lee, H. M. Synthesis of Chemically Ordered Pt₃Fe/C Intermetallic Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction with Enhanced Activity and Durability via a Removable Carbon Coating. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (37), 31806–31815. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07648>.
- (45) Zhang, B. W.; Zhang, Z. C.; Liao, H. G.; Gong, Y.; Gu, L.; Qu, X. M.; You, L. X.; Liu, S.; Huang, L.; Tian, X. C.; Huang, R.; Zhu, F. C.; Liu, T.; Jiang, Y. X.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. Tuning Pt-Skin to Ni-Rich Surface of Pt₃Ni Catalysts Supported on Porous Carbon for Enhanced Oxygen Reduction Reaction and Formic Electro-Oxidation. *Nano Energy* **2016**, *19*, 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.022>.
- (46) Brouzgou, A.; Song, S.; Liang, Z.-X.; Tsiakaras, P. Non-Precious Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media: Latest Achievements on Novel Carbon Materials. *Catalysts* **2016**, *6* (10), 159. <https://doi.org/10.3390/catal6100159>.
- (47) Wan, K.; Long, G. F.; Liu, M. Y.; Du, L.; Liang, Z. X.; Tsiakaras, P. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon: Synthesis and Active Sites for Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 566–571. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.054>.
- (48) Yang, Q.; Xiao, Z.; Kong, D.; Zhang, T.; Duan, X.; Zhou, S.; Niu, Y.; Shen, Y.; Sun, H.; Wang, S.; Zhi, L. New Insight to the Role of Edges and Heteroatoms in Nanocarbons for Oxygen Reduction Reaction. *Nano Energy* **2019**, *66* (September), 104096. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104096>.
- (49) Ma, R.; Lin, G.; Zhou, Y.; Liu, Q.; Zhang, T.; Shan, G.; Yang, M.; Wang, J. A Review of Oxygen Reduction Mechanisms for Metal-Free Carbon-Based Electrocatalysts. *npj*

- Comput. Mater.* **2019**, *5* (1), 78. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0210-3>.
- (50) Martínez-Huerta, M. V.; Lázaro, M. J. Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells. *Catal. Today* **2017**, *285*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.015>.
- (51) Lv, Q.; Si, W.; He, J.; Sun, L.; Zhang, C.; Wang, N.; Yang, Z.; Li, X.; Wang, X.; Deng, W.; Long, Y.; Huang, C.; Li, Y. Selectively Nitrogen-Doped Carbon Materials as Superior Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05878-y>.
- (52) Zhu, X.; Zhu, Y.; Tian, C.; Jin, T.; Yang, X.; Jin, X.; Li, C.; Wang, H.; Liu, H.; Dai, S. Pyrolysis of Conjugated Nanoporous Polycarbazoles to Mesoporous N-Doped Carbon Nanotubes as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (9), 4507–4512. <https://doi.org/10.1039/c6ta09604b>.
- (53) Liu, Y.-L.; Shi, C.-X.; Xu, X.-Y.; Sun, P.-C.; Chen, T.-H. Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbon Spheres as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for an Oxygen Reduction Reaction. *J. Power Sources* **2015**, *283*, 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.151>.
- (54) Jiang, H.; Yao, Y.; Zhu, Y.; Liu, Y.; Su, Y.; Yang, X.; Li, C. Iron Carbide Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Fe-N-Doped Graphene-Like Carbon Hybrids as Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (38), 21511–21520. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06708>.
- (55) Gu, L.; Jiang, L.; Jin, J.; Liu, J.; Sun, G. Yolk-Shell Structured Iron Carbide/N-Doped Carbon Composite as Highly Efficient and Stable Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst. *Carbon N. Y.* **2015**, *82* (C), 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.010>.
- (56) Zhan, Y.; Lu, M.; Yang, S.; Xu, C.; Liu, Z.; Lee, J. Y. Activity of Transition-Metal (Manganese, Iron, Cobalt, and Nickel) Phosphates for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Solution. *ChemCatChem* **2016**, *8* (2), 372–379. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500952>.
- (57) Zhou, T.; Du, Y.; Yin, S.; Tian, X.; Yang, H.; Wang, X.; Liu, B.; Zheng, H.; Qiao, S.; Xu, R.; Liu, X.; Dong, J.; You, B.; Sun, Y. Nitrogen-Doped Cobalt Phosphate@nanocarbon Hybrids for Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Suppl. Inf.* **2016**, *67* (6 mL), 1–11. <https://doi.org/10.1039/C5TA00477B>.
- (58) Yuan, H.; Kong, L.; Li, T.; Zhang, Q. A Review of Transition Metal Chalcogenide/Graphene Nanocomposites for Energy Storage and Conversion. *Chinese Chem. Lett.* **2017**, *28* (12), 2180–2194. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.11.038>.
- (59) Pu, L.; Liu, D.; Li, K.; Wang, J.; Yang, T.; Ge, B.; Liu, Z. Carbon-Supported Binary Transition Metal Chalcogenide Used as Cathode Catalyst for Oxygen Reduction in Microbial Fuel Cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (20), 14253–14263. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.074>.

- (60) Xie, J.; Xie, Y. Transition Metal Nitrides for Electrocatalytic Energy Conversion: Opportunities and Challenges. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22* (11), 3588–3598. <https://doi.org/10.1002/chem.201501120>.
- (61) Luo, J.; Tian, X.; Zeng, J.; Li, Y.; Song, H.; Liao, S. Limitations and Improvement Strategies for Early-Transition-Metal Nitrides as Competitive Catalysts toward the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal.* **2016**, *6* (9), 6165–6174. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01618>.
- (62) Wu, Y.; Shi, Q.; Li, Y.; Lai, Z.; Yu, H.; Wang, H.; Peng, F. Nitrogen-Doped Graphene-Supported Cobalt Carbonitride@oxide Core-Shell Nanoparticles as a Non-Noble Metal Electrocatalyst for an Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (3), 1142–1151. <https://doi.org/10.1039/c4ta03850a>.
- (63) Dai, L.; Liu, M.; Song, Y.; Liu, J.; Wang, F. Mn₃O₄-Decorated Co₃O₄ Nanoparticles Supported on Graphene Oxide: Dual Electrocatalyst System for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium. *Nano Energy* **2016**, *27*, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.07.007>.
- (64) Ren, S.; Ma, S.; Yang, Y.; Mao, Q.; Hao, C. Hydrothermal Synthesis of Fe₂O₃/Polypyrrole/Graphene Oxide Composites as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte. *Electrochim. Acta* **2015**, *178*, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.181>.
- (65) Gunkel, F.; Christensen, D. V.; Chen, Y. Z.; Pryds, N. Oxygen Vacancies: The (in)Visible Friend of Oxide Electronics. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116* (12), 120505. <https://doi.org/10.1063/1.5143309>.
- (66) Odedairo, T.; Yan, X.; Ma, J.; Jiao, Y.; Yao, X.; Du, A.; Zhu, Z. Nanosheets Co₃O₄ Interleaved with Graphene for Highly Efficient Oxygen Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (38), 21373–21380. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06063>.
- (67) Zhao, B.; Zheng, Y.; Ye, F.; Deng, X.; Xu, X.; Liu, M.; Shao, Z. Multifunctional Iron Oxide Nanoflake/Graphene Composites Derived from Mechanochemical Synthesis for Enhanced Lithium Storage and Electrocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (26), 14446–14455. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03477>.
- (68) Liu, S.; Yan, W.; Cao, X.; Zhou, Z.; Yang, R. Bacterial-Cellulose-Derived Carbon Nanofiber-Supported CoFe₂O₄ as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (11), 5351–5360. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.121>.
- (69) Bian, W.; Yang, Z.; Strasser, P.; Yang, R. A CoFe₂O₄/Graphene Nanohybrid as an Efficient Bi-Functional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution. *J. Power Sources* **2014**, *250*, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.024>.
- (70) Liu, S.; Bian, W.; Yang, Z.; Tian, J.; Jin, C.; Shen, M.; Zhou, Z.; Yang, R. A Facile

- Synthesis of CoFe₂O₄/Biocarbon Nanocomposites as Efficient Bi-Functional Electrocatalysts for the Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (42), 18012–18017. <https://doi.org/10.1039/c4ta04115a>.
- (71) Das, V.; Padmanaban, S.; Venkitesamy, K.; Selvamuthukumar, R.; Blaabjerg, F.; Siano, P. Recent Advances and Challenges of Fuel Cell Based Power System Architectures and Control – A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier 2017, pp 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.148>.
- (72) World Meteorological Organization. *The Global Climate in 2015 - 2019*; 2019.
- (73) Agency, I. E. Data and statistics [https://www.iea.org/data-and-statistics?country=PERU&fuel=CO2 emissions&indicator=CO2 emissions by sector](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=PERU&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2%20emissions%20by%20sector) (accessed Jul 5, 2020).
- (74) Eriksson, E. L. V.; Gray, E. M. A. Optimization and Integration of Hybrid Renewable Energy Hydrogen Fuel Cell Energy Systems – A Critical Review. *Appl. Energy* **2017**, 202, 348–364. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.132>.
- (75) Tada, M.; Uruga, T.; Iwasawa, Y. Key Factors Affecting the Performance and Durability of Cathode Electrocatalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Characterized by In Situ Real Time and Spatially Resolved XAFS Techniques. *Catal. Letters* **2015**, 145 (1), 58–70. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1428-9>.
- (76) Supramaniam Srinivasan. *Fuel Cells From Fundamentals to Applications*; Springer, Ed.; Springer: New York, 2006.
- (77) Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* **2001**, 1 (1), 5–39. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G).
- (78) National Energy Technology Laboratory. *Seventh Edition Fuel Cell Handbook*, 7th editio.; University Press of the Pacific: Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV, 2005. <https://doi.org/10.2172/834188>.
- (79) Abdelkareem, M. A.; Elsaid, K.; Wilberforce, T.; Kamil, M.; Sayed, E. T.; Olabi, A. Environmental Aspects of Fuel Cells: A Review. *Sci. Total Environ.* **2021**, 752, 141803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>.
- (80) Hoogers, G. *Fuel Cell Technology Handbook*; Hoogers, G., Ed.; CRC Press: New York, 2003. <https://doi.org/10.5860/choice.40-6435>.
- (81) McLean, G. F.; Niet, T.; Prince-Richard, S.; Djilali, N. An Assessment of Alkaline Fuel Cell Technology. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27 (May), 507–526.
- (82) Risch, M. Perovskite Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Catalysts* **2017**, 7 (5), 25–28. <https://doi.org/10.3390/catal7050154>.
- (83) Moureaux, F.; Stevens, P.; Chatenet, M. Effect of Lithium and Potassium Cations on the Electrocatalytic Properties of Carbon and Manganese Oxide Electrocatalysts Towards the

- Oxygen Reduction Reaction in Concentrated Alkaline Electrolyte. *Electrocatalysis* **2013**, *4*, 123–133. <https://doi.org/10.1007/s12678-013-0127-4>.
- (84) Gores, H. J.; Schweiger, H. Optimization of Electrolyte Properties by Simplex Exemplified for Conductivity of Lithium Battery Electrolytes. In *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*; Kreysa, G., Ota, K. O., Savinell, R. F., Eds.; Springer: New York, 2014; p 118. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5>.
- (85) Chen, L.; Xu, X.; Yang, W.; Jia, J. Recent Advances in Carbon-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chinese Chem. Lett.* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.008>.
- (86) Singh, H.; Zhuang, S.; Ingis, B.; Nunna, B. B.; Lee, E. S. Carbon-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: A Review on Degradation Mechanisms. *Carbon N. Y.* **2019**, *151*, 160–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.075>.
- (87) Zhou, X.; Qiao, J.; Yang, L.; Zhang, J. A Review of Graphene-Based Nanostructural Materials for Both Catalyst Supports and Metal-Free Catalysts in PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (8), 1–25. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301523>.
- (88) Daems, N.; Sheng, X.; Vankelecom, I. F. J.; Pescarmona, P. P. Metal-Free Doped Carbon Materials as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (12), 4085–4110. <https://doi.org/10.1039/c3ta14043a>.
- (89) Wang, J.; Kong, H.; Zhang, J.; Hao, Y.; Shao, Z.; Ciucci, F. Carbon-Based Electrocatalysts for Sustainable Energy Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2021**, *116*, 100717. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100717>.
- (90) Shinagawa, T.; Garcia-Esparza, A. T.; Takanahe, K. Insight on Tafel Slopes from a Microkinetic Analysis of Aqueous Electrocatalysis for Energy Conversion. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (May), 1–21. <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
- (91) Luo, E.; Chu, Y.; Liu, J.; Shi, Z.; Zhu, S.; Gong, L.; Ge, J.; Choi, C. H.; Liu, C.; Xing, W. Pyrolyzed M-N: Xcatalysts for Oxygen Reduction Reaction: Progress and Prospects. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (4), 2158–2185. <https://doi.org/10.1039/d1ee00142f>.
- (92) Shaikhutdinov, S. K.; Avdeeva, L. B.; Goncharova, O. V.; Kochubey, D. I.; Novgorodov, B. N.; Plyasova, L. M. Coprecipitated NiAl and NiCuAl Catalysts for Methane Decomposition and Carbon Deposition I. Genesis of Calcined and Reduced Catalysts. *Appl. Catal. A, Gen.* **1995**, *126* (1), 125–139. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)00289-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)00289-4).
- (93) Sebastián del Río, D. Estructura y Propiedades de Las Nanofibras de Carbono-Aplicación Como Soporte de Electrocatalizadores, Universidad de Zaragoza, 2011.
- (94) Brodusch, N.; Demers, H.; Gauvin, R. *Field Emission Scanning Electron Microscopy: New Perspectives for Materials Characterization*; 2018.

- (95) Chu, P. K.; Li, L. Characterization of Amorphous and Nanocrystalline Carbon Films. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96* (2–3), 253–277. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>.
- (96) Girgis, B. S.; Temerk, Y. M.; Gadelrab, M. M.; Abdullah, I. D. X-Ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions. *Carbon Lett.* **2007**, *8* (2), 95–100. <https://doi.org/10.5714/CL.2007.8.2.095>.
- (97) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*, Sexta ed.; Learning, C., Ed.; México D.F, 2008. <https://doi.org/10.15713/ins.mmj.3>.
- (98) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362* (1824), 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
- (99) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143* (1–2), 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- (100) Wang, Y.; Serrano, S.; Santiago-Avilés, J. J. Raman Characterization of Carbon Nanofibers Prepared Using Electrospinning. *Synth. Met.* **2003**, *138* (3), 423–427. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00472-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00472-1).
- (101) Mallet-Ladeira, P.; Puech, P.; Toulouse, C.; Cazayous, M.; Ratel-Ramond, N.; Weisbecker, P.; Vignoles, G. L.; Monthieux, M. A Raman Study to Obtain Crystallite Size of Carbon Materials: A Better Alternative to the Tuinstra-Koenig Law. *Carbon N. Y.* **2014**, *80* (1), 629–639. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.006>.
- (102) Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- (103) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- (104) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- (105) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Ed.; New York, 2001; pp 1–850.
- (106) Echegoyen, Y.; Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Moliner, R.; Palacios, J. M. Hydrogen Production by Thermocatalytic Decomposition of Methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al Catalysts: Effect of Calcination Temperature. *J. Power Sources* **2007**, *169* (1), 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.058>.
- (107) Pinilla, J. L.; Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Moliner, R.; Palacios, J. M. Activity of NiCuAl Catalyst in Methane Decomposition Studied Using a Thermobalance and the Structural

- Changes in the Ni and the Deposited Carbon. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33* (10), 2515–2524. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.041>.
- (108) Sebastián, D.; Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Moliner, R. Carbon Nanofibers as Electrocatalyst Support for Fuel Cells: Effect of Hydrogen on Their Properties in CH₄ Decomposition. *J. Power Sources* **2009**, *192* (1), 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.092>.
- (109) Villacampa, J. I.; Royo, C.; Romeo, E.; Montoya, J. A.; Del Angel, P.; Monzón, A. Catalytic Decomposition of Methane over Ni-Al₂O₃coprecipitated Catalysts Reaction and Regeneration Studies. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *252* (2), 363–383. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00492-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00492-7).
- (110) Van Der Lee, M. K.; Van Dillen, A. J.; Geus, J. W.; De Jong, K. P.; Bitter, J. H. Catalytic Growth of Macroscopic Carbon Nanofiber Bodies with High Bulk Density and High Mechanical Strength. *Carbon N. Y.* **2006**, *44* (4), 629–637. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.09.031>.
- (111) Lázaro, M. J.; Sebastian, D.; Suelves, I.; Moliner, R. Carbon Nanofiber Growth Optimization for Their Use as Electrocatalyst Support in Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9* (7), 4353–4359. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.M59>.
- (112) Dresselhaus, M. S. *Intercalation In Layered Materials*; Springer: Sicily, 1987.
- (113) Angoni, K. Remarks on the Structure of Carbon Materials on the Basis of Raman Spectra. *Carbon N. Y.* **1993**, *31* (4), 537–547. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90106-K](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90106-K).
- (114) Tang, X.; Jiang, Z.; Li, Z.; Gao, Z.; Bai, Y.; Zhao, S.; Feng, J. The Effect of the Variation in Material Composition on the Heterogeneous Pore Structure of High-Maturity Shale of the Silurian Longmaxi Formation in the Southeastern Sichuan Basin, China. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2015**, *23*, 464–473. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.02.031>.
- (115) Kang, E.; Jung, Y. S.; Cavanagh, A. S.; Kim, G. H.; George, S. M.; Dillon, A. C.; Kim, J. K.; Lee, J.; Text, S. I. Fe₃O₄ Nanoparticles Confined in Mesocellular Carbon Foam for High Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Science (80-.)*. **2011**, *21* (13), 1–5. <https://doi.org/10.1002/adfm>.
- (116) Kostuch, A.; Jarczewski, S.; Surówka, M. K.; Kuśtrowski, P.; Sojka, Z.; Kruczała, K. The Joint Effect of Electrical Conductivity and Surface Oxygen Functionalities of Carbon Supports on the Oxygen Reduction Reaction Studied over Bare Supports and Mn-Co Spinel/Carbon Catalysts in Alkaline Media. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (23), 7578–7591. <https://doi.org/10.1039/d1cy01115d>.
- (117) Hallam, P. M.; Gómez-Mingot, M.; Kampouris, D. K.; Banks, C. E. Facile Synthetic Fabrication of Iron Oxide Particles and Novel Hydrogen Superoxide Supercapacitors. *RSC Adv.* **2012**, *2* (16), 6672–6679. <https://doi.org/10.1039/c2ra01139e>.
- (118) Kim, W.; Suh, C. Y.; Cho, S. W.; Roh, K. M.; Kwon, H.; Song, K.; Shon, I. J. A New

- Method for the Identification and Quantification of Magnetite-Maghemite Mixture Using Conventional X-Ray Diffraction Technique. *Talanta* **2012**, *94*, 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.001>.
- (119) Faivre, D. *Iron Oxides: From Nature to Applications*; Faivre, D., Ed.; Willey-VCH, 2016.
- (120) Readman, P. W.; O'reilly, W. Magnetic Properties of Oxidized (Cation-Deficient) Titanomagnetites (Fe, Ti, □)3O4. *J. Geomagn. Geoelectr.* **1972**, *24* (1), 69–90. <https://doi.org/10.5636/jgg.24.69>.
- (121) Das, N. K.; Chakrabartty, J.; Farhad, S. F. U.; Sen Gupta, A. K.; Ikbali Ahamed, E. M. K.; Rahman, K. S.; Wafi, A.; Alkahtani, A. A.; Matin, M. A.; Amin, N. Effect of Substrate Temperature on the Properties of RF Sputtered CdS Thin Films for Solar Cell Applications. *Results Phys.* **2020**, *17* (April), 0–7. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103132>.
- (122) Cheng, K.; Virginie, M.; Ordonsky, V. V.; Cordier, C.; Chernavskii, P. A.; Ivantsov, M. I.; Paul, S.; Wang, Y.; Khodakov, A. Y. Pore Size Effects in Higher Temperature Fischer-Tropsch Synthesis over Supported Iron Catalysts. *J. Catal.* **2015**, *328*, 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.007>.
- (123) Shebanova, O. N.; Lazor, P. Raman Spectroscopic Study of Magnetite (FeFe2O4): A New Assignment for the Vibrational Spectrum. *J. Solid State Chem.* **2003**, *174* (2), 424–430. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00294-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00294-9).
- (124) Shebanova, O. N.; Lazor, P. Raman Study of Magnetite (Fe3O4): Laser-Induced Thermal Effects and Oxidation. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34* (11), 845–852. <https://doi.org/10.1002/jrs.1056>.
- (125) Yoon, S. H.; Lim, S.; Song, Y.; Ota, Y.; Qiao, W.; Tanaka, A.; Mochida, I. KOH Activation of Carbon Nanofibers. *Carbon N. Y.* **2004**, *42* (8–9), 1723–1729. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.006>.
- (126) Wang, Y.; Liu, Q.; Qi, Q.; Ding, J.; Gao, X.; Zhang, Y.; Sun, Y. Electrocatalytic Oxidation and Detection of N-Acetylcysteine Based on Magnetite/Reduced Graphene Oxide Composite-Modified Glassy Carbon Electrode. *Electrochim. Acta* **2013**, *111*, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.010>.
- (127) Zhou, J.; Song, H.; Ma, L.; Chen, X. Magnetite/Graphene Nanosheet Composites: Interfacial Interaction and Its Impact on the Durable High-Rate Performance in Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2011**, *1* (5), 782. <https://doi.org/10.1039/c1ra00402f>.
- (128) Winston Revie, R. *Uhlig's Corrosion Handbook*, Tercera ed.; Revie, R. W., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2011. <https://doi.org/10.1002/9780470872864>.
- (129) Kitamura, H.; Zhao, L.; Hang, B. T.; Okada, S.; Yamaki, J. Effect of Charge Current Density on Electrochemical Performance of Fe/C Electrodes in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (6), A720. <https://doi.org/10.1149/2.049206jes>.

- (130) Schrebler Guzmán, R. S.; Vilche, J. R.; Arvía, A. J. The Potentiodynamic Behaviour of Iron in Alkaline Solutions. *Electrochim. Acta* **1979**, *24* (4), 395–403. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(79\)87026-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(79)87026-7).
- (131) Monteiro, J. F.; Ivanova, Y. A.; Kovalevsky, A. V.; Ivanou, D. K.; Frade, J. R. Reduction of Magnetite to Metallic Iron in Strong Alkaline Medium. *Electrochim. Acta* **2016**, *193*, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.058>.
- (132) Mazzucato, M.; Daniel, G.; Mehmood, A.; Kosmala, T.; Granozzi, G.; Kucernak, A.; Durante, C. Effects of the Induced Micro- and Meso-Porosity on the Single Site Density and Turn over Frequency of Fe-N-C Carbon Electrodes for the Oxygen Reduction Reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *291*, 120068. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120068>.
- (133) Ragoisha, G.; Aniskevich, Y. How to Measure and Report the Capacity of Electrochemical Double Layers, Supercapacitors, and Their Electrode Materials. *J. Solid State Electrochem.* **2021**, *25* (3), 753–753. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04880-z>.
- (134) Connor, P.; Schuch, J.; Kaiser, B.; Jaegermann, W. The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnOx as an Oxygen Evolution Catalyst. *Zeitschrift fur Phys. Chemie* **2020**, *234* (5), 979–994. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1514>.
- (135) Barros, W. R. P.; Wei, Q.; Zhang, G.; Sun, S.; Lanza, M. R. V.; Tavares, A. C. Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide on Fe₃O₄nanoparticles Supported on Printex Carbon and Graphene. *Electrochim. Acta* **2015**, *162*, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.175>.
- (136) Bouleau, L.; Pérez-Rodríguez, S.; Quílez-Bermejo, J.; Izquierdo, M. T.; Xu, F.; Fierro, V.; Celzard, A. Best Practices for ORR Performance Evaluation of Metal-Free Porous Carbon Electrocatalysts. *Carbon N. Y.* **2022**, *189*, 349–361. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.078>.
- (137) Liu, X.; Hu, W. Iron Oxide/Oxyhydroxide Decorated Graphene Oxides for Oxygen Reduction Reaction Catalysis: A Comparison Study. *RSC Adv.* **2016**, *6* (35), 29848–29854. <https://doi.org/10.1039/C5RA28038A>.
- (138) Ryabova, A. S.; Bonnefont, A.; Simonov, P. A.; Dintzer, T.; Ulhaq-bouillet, C.; Bogdanova, Y. G.; Tsirlina, G. A.; Savinova, E. R. Further Insights into the Role of Carbon in Manganese Oxide / Carbon Composites in the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Electrochim. Acta* **2017**, *246*, 643–653. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.017>.
- (139) Zhang, J.; Xia, Z.; Dai, L. Carbon-Based Electrocatalysts for Advanced Energy Conversion and Storage. *Sci. Adv.* **2015**, *1* (7), e1500564–e1500564. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500564>.

- (140) Gabe, A.; Ruiz-Rosas, R.; González-Gaitán, C.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Modeling of Oxygen Reduction Reaction in Porous Carbon Materials in Alkaline Medium. Effect of Microporosity. *J. Power Sources* **2019**, *412* (July 2018), 451–464. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.075>.
- (141) Zhou, H.; Yang, Y.; You, S.; Liu, B.; Ren, N.; Xing, D. Oxygen Reduction Reaction Activity and the Microbial Community in Response to Magnetite Coordinating Nitrogen-Doped Carbon Catalysts in Bioelectrochemical Systems. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *122*, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.044>.
- (142) Pérez-Rodríguez, S.; Sebastián, D.; Alegre, C.; Tsoncheva, T.; Petrov, N.; Paneva, D.; Lázaro, M. J. Biomass Waste-Derived Nitrogen and Iron Co-Doped Nanoporous Carbons as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Electrochim. Acta* **2021**, *387*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138490>.
- (143) Rivera, L. M.; Fajardo, S.; Arévalo, M. del C.; García, G.; Pastor, E. S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* **2017**, *7* (9). <https://doi.org/10.3390/catal7090278>.

ANEXOS

A. CONGRESOS Y CAPACITACIONES



IV
Congreso
Peruano de
ELECTROQUÍMICA



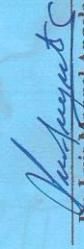
La Sociedad Peruana de Electroquímica otorga la presente

CONSTANCIA

A Rey Antonio Fernández Cori

Por su destacada participación bajo la modalidad de Exposición de póster en el IV Congreso Peruano de Electroquímica con el tema **“Desarrollo de capacitores alcalinos basados en nanoestructuras de magnetita soportadas en nanofibra de carbón”** realizado en la Universidad Nacional de Trujillo el jueves 12 de setiembre del presente año.

Lima, 12 de setiembre de 2019


Dr. Luis Manuel Angelats Silva
Presidente del IV Congreso Peruano
De Electroquímica


Dr. Adolfo La Rosa Toro Gomez
Presidente de la Sociedad Peruana
De Electroquímica



MINISTERIO
DE ECONOMÍA, INDUSTRIA
Y COMPETITIVIDAD



INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA

CERTIFICATE OF SHORT STAY

APPLICANT

Name: REY ANTONIO FERNANDEZ CORI
National ID or passport: 46653611
Centre or Institute: UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
Address: AV. TÚPAC AMARU 210 - RÍMAC, LIMA, PERÚ

HOST INSTITUTION

Name: INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA, CSIC
Address: MIGUEL LUESMA CASTÁN, 50018, ZARAGOZA, SPAIN

RESPONSIBLE RESEARCHER AT THE HOST INSTITUTION

Name: MARÍA JESÚS LÁZARO ELORRI
Position: RESEARCH PROFESSOR

This is to certify that the above applicant has successfully completed a short term research stay in the described host institution from 05/09/2017 to 05/10/2017, dedicated to research activities entitled "Development of microbial fuel cell electrodes based on magnetite nanostructures supported on hierarchical carbonaceous material" for a total of 184 hours of labor.

PLACE AND DATE OF SIGNATURE: ZARAGOZA (SPAIN), 5th OCTOBER 2017

SIGNATURE AND STAMP:

dirección.icb@csic.es

MIGUEL LUESMA CASTÁN 4
50018 ZARAGOZA ESPAÑA
TEL.: +34 976 733 977
FAX: +34 976 733 318

B. PUBLICACIONES

IOPscience Journals Books Publishing Support Login

ECS Meeting Abstracts  The Electrochemical Society
Advancing Solid State Electrochemical Science & Technology

Carbon Nanofiber-Supported Fe₃O₄ nanostructures As Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction

Rey Fernández-Cori¹ and Angélica María Baena Moncada¹ 

© 2019 ECS - The Electrochemical Society
[ECS Meeting Abstracts, Volume MA2019-01, 102-Materials for Low Temperature Electrochemical Systems 5](#)
Citation Rey Fernández-Cori and Angélica María Baena Moncada 2019 *Meet. Abstr. MA2019-01* 1496
DOI 10.1149/MA2019-01/30/1496

[Article and author information](#)

Abstract

Fe₃O₄ nanostructures were supported on carbon nanofiber synthesized at two different temperatures (600 and 700 °C) and tested as cathode catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium. Briefly, an iron oxide precursor, Fe(NO₃)₃·9H₂O, is impregnated in carbon nanofiber (CNF 600 and CNF 700), followed by heat-treatment at 400 °C for 4 h under Ar. The structure and morphology of the catalyst was evaluated by x-ray diffraction, raman spectroscopy scanning electron microscopy and nitrogen sorption isotherms. The electrocatalytic activity towards ORR was investigated by cyclic and linear voltammetries in 0.1 mol.L⁻¹ KOH. Analysis of polarization curves showed the electrocatalytic activity of the materials towards oxygen reduction expressed by on-set potentials which Fe₃O₄/CNF 600 (+0.68 V vs RHE) presents more positive potential than Fe₃O₄/CNF 700 (+0.65 V vs RHE) and mass activity at +0.55 V vs RHE with values of 25.4 A.g⁻¹ (Fe₃O₄/CNF 600) and 14.4 A.g⁻¹ (Fe₃O₄/CNF 700). Nevertheless, the variation of number of exchange electrons (*n*) and peroxide ion percentage (%H₂O⁻) with applied voltage indicate a direct oxygen reduction starts (4 electrons pathway) at more positive potential in Fe₃O₄/CNF 700 (+0.21 V vs RHE) than Fe₃O₄/CNF 600 (+0.12 V vs RHE). These results were obtained by indirect calculation using the Koutecky-Levich equation and confirmed by direct determination of ion peroxide intermediate formation with rotating-ring disk electrode measurements.

Article metrics
78 Total downloads

MathJax
Turn on MathJax

Permissions
Get permission to re-use this article

Share this article


You may also like

JOURNAL ARTICLES

- Free-Standing LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Carbon Nanofiber Network Film As Light-Weight and High-Power Cathode for Lithium Ion Batteries
- Preparation of LaMnO₃-CNF and Activity for Oxygen Electrode Reaction in KOH Aqueous Solution
- Carbon Support Modification for Improving Platinum Performance in PEMFC
- Detection of the Neurodegenerative Drug in a Biological Sample Using Three-Dimensional Sphere Mixed Metal Oxide Tailored with Carbon Fiber as an Electrocatalyst by Voltammetry Technique
- (Invited) Rechargeable Zn-Ion Batteries Via Multifunctional 3D Electrodes and Mixed-Salt Electrolytes
- Direct Growth of Carbon Nanofibers on Nickel Foam and its Application As Electrochemical Supercapacitor Electrodes