



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Síntesis verde de nanopartículas bimetálicas Pt-Ni
mediante método solvotérmico soportadas en biocarbones
obtenidos del *Sargassum sp.*

Tesis que presenta
Adriana García Gamboa

En opción al título de
MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

2022

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.

POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: _____

Adriana García Gamboa

Mérida, Yucatán, México, a 4 de enero 2022.

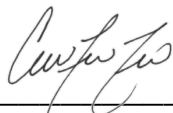
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Adriana García Gamboa titulado “**Síntesis verde de nanopartículas bimetálicas Pt-Ni mediante método solvotérmico soportadas en biocarbonos obtenidos del *Sargassum sp.***” fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de tecnologías electroquímicas para la energía, en los laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Beatriz Escobar Morales, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 4 de enero 2022

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de esta investigación con número de beca 1007448.

Al CONACYT por el apoyo recibido a través de los proyectos: LENERSE 254667 y proyectos Apoyo a la Infraestructura Científica 294697 y 253986.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. por las instalaciones y facilidades otorgadas para la realización de esta investigación.

A mi directora de tesis, Dra. Beatriz Escobar Morales, por brindarme sus conocimientos, contagiarme su optimismo, su apoyo en momentos de adversidad y seguimiento constante para culminar satisfactoriamente esta investigación.

A mi revisora, Dra. Ivonne Alonso Lemus por motivarme a incrementar mis conocimientos en la electroquímica, por sus observaciones, contribuciones y dedicación en la revisión de mi tesis.

A mi revisora, Dra. Daniella Pacheco Catalán por su tiempo dedicado a la revisión de mi tesis.

A los técnicos del laboratorio por su apoyo en la caracterización: Q.I. Tanit Toledano por su colaboración en los análisis EDX, y en particular a M.C. Martín Baas por su apoyo incondicional y conocimientos compartidos. A la Dra. Patricia Quintana Owen y al Ing. Wilian Cauich del Cinvestav-Mérida por su apoyo en la caracterización por XPS.

A la Lic. Julia González Montilla por el apoyo administrativo otorgado durante mi periodo de estudios de maestría.

A David Rosas, por su apoyo incondicional, paciencia, largas horas de discusión y aprendizaje que me ha brindado y sobretodo por su invaluable amistad.

A mi familia, por su inmensurable e incondicional soporte, apoyo, amor y comprensión. Sin ustedes nada de esto sería posible.

A mi amor, Martín Rapado, por su apoyo, cuidado, amor incondicional y por darme ese plus de felicidad y motivación por descubrir nuevas perspectivas en la vida.

A mis amigos, regalos de vida, por darme su consejo, apoyo y alegría siempre.

DEDICATORIA

A mis padres, Adriano García y Nancy Gamboa, por ser mi pilar de vida. Mis logros son posibles en gran medida a ustedes. Gracias por sembrar en mí la semilla de la curiosidad, perseverancia y dedicación. El infinito amor, unión y apoyo que me dan, es el motor que me impulsa diariamente.

A mi hermana, Angélica García, por ser mi ejemplo, mi confidente y mi apoyo incondicional en cualquier circunstancia de la vida. La vida no sería lo mismo sin ti.

A mi abu favorito (+) por haberme enseñado su amor incondicional a la vida y a la felicidad, así como a mi primo romancito (+) y a los que llevo en el corazón, que ahora me dan su guía y cuidado desde un plano distinto al terrenal.

INDÍCE

INDÍCE.....	i
Lista de Tablas.....	iv
Lista de Figuras.....	v
Lista de Abreviaturas.....	vii
Resumen.....	viii
Abstract.....	ix
Introducción.....	1
CAPÍTULO 1	3
ANTECEDENTES	3
1.1 Biomasa	3
1.2 Sargazo.....	4
1.3 Biocarbones	5
1.3.1 Proceso termoquímico de pirólisis.....	7
1.4 Celda de combustible.....	8
1.4.1 Celda de combustible tipo PEM	9
1.5 Reacción de reducción de oxígeno (ORR)	10
1.5.1 Pt como catalizador.....	11
1.5.2 Superficies de carbono dopadas con heteroátomos.....	11
1.6 Nanopartículas	12
1.6.1 Nanopartículas bimetálicas	13
1.7 Método solvotérmico	17
1.8 Síntesis verde	18
Justificación	19
Hipótesis.....	19

Objetivo general.....	20
Objetivos específicos.....	20
CAPÍTULO 2	21
MATERIALES Y MÉTODOS	21
2.1. Obtención y preparación de muestras.....	21
2.1.1. Extracto de sargazo	21
2.1.2. Nanopartículas	22
2.1.3. Biocarbones	25
2.2. Caracterización fisicoquímica.....	27
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	27
2.2.2. Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)	28
2.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	28
2.2.4. Isotermas de adsorción/desorción mediante el método Brunauer, Emmett y Teller (BET)	29
2.2.5. Análisis Elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (CHNS)	29
2.2.6. Espectrometría de infrarrojo por la transformada de Fourier (FTIR)	29
2.2.7. Espectroscopia RAMAN.....	30
2.2.8. Espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDX)	30
2.3. Técnicas electroquímicas.....	30
2.3.1. Voltamperometría cíclica.....	30
2.3.2. Voltamperometría lineal	31
CAPÍTULO 3	34
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1. Biocarbones	35
3.1.1. Difracción de Rayos X (XDR)	35
3.1.2. Isotermas de adsorción/desorción mediante el método Brunauer, Emmett y Teller (BET)	36
3.1.3. Análisis elemental (CHNS).....	37

3.1.4.	Espectroscopia Raman	38
3.2.	Nanopartículas	38
3.2.1.	Difracción de Rayos X (DRX)	39
3.2.2.	Espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDX)	40
3.2.3.	Espectrometría de infrarrojo por la transformada de Fourier (FTIR)	41
3.2.4.	Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)	43
3.2.5.	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	43
3.3.	Electrocatalizadores	50
3.3.1.	Voltamperometría cíclica	50
3.3.2.	Voltamperometría lineal	53
3.3.3.	Koutecky-Levich	56
	CONCLUSIONES	60
	REFERENCIAS	62

Lista de Tablas

Tabla 1.1: NPs de aleación de metales sintetizadas mediante diversos métodos.....	17
Tabla 3.1: Nomenclatura de las muestras y su descripción.	34
Tabla 3.2 Análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de la muestra SKPH.	37
Tabla 3.3 Porcentaje atómico de la muestra de NPs Pt-Ni SGS obtenida por EDX.	41
Tabla 3.4 Información de la composición química de la superficie de la muestra de NPs Pt-Ni SGS mediante la técnica XPS.	44
Tabla 3.5 Información de la composición química de la superficie de las muestras NPs Pt-Ni DGS/SKPH y NPs Pt-Ni SGS/SKPH mediante la técnica XPS.	49
Tabla 3.6 Información de la composición química de la superficie de las muestras NPs Pt-Ni DGS/Vulcan y NPs Pt-Ni SGS/Vulcan mediante la técnica XPS.....	49

Lista de Figuras

Figura 1.1. <i>Sargassum sp.</i> [22].....	5
Figura 1.2. Celda de combustible tipo PEM [45].	10
Figura 1.3 Esquema ilustrativo de un mecanismo para la reacción de reducción de oxígeno en un electrodo de Pt [48].	11
Figura 1.4 Esquema ilustrativo de diferentes configuraciones de nanoestructuras bimetalicas que exhiben distintas propiedades catalíticas [68].....	14
Figura 1.5 NPs bimetalica Ag/Au [61].	14
Figura 1.6 Imagen de TEM de NPs de aleación Ni-NiO, Cu-Ag [69].	15
Figura 2.1 Esquema del proceso de obtención del polvo de sargazo.	21
Figura 2.2 Proceso de obtención del extracto de sargazo.	22
Figura 2.3 Productos obtenidos (NPs y biocarbón) a partir del <i>Sargassum sp.</i>	22
Figura 2.4 Proceso de obtención de NPs Pt y NPs Ni aplicando el método solvotérmico.	23
Figura 2.5 Proceso de obtención de las NPs Pt –Ni SGS aplicando el método solvotérmico.	24
Figura 2.6 Proceso de obtención de NPs Pt-Ni DGS aplicando el método solvotérmico... ..	25
Figura 2.7 Proceso de activación in situ y pirólisis del <i>Sargassum sp.</i>	26
Figura 2.8 Esquema de obtención de los nanocatalizadores de Pt-Ni soportados sobre SKPH y Vulcan XC-72.	26
Figura 2.9 Diagrama de la caracterización físico-electroquímica de los materiales sintetizados.	27
Figura 3.1 Espectro de difracción de rayos X de muestra SKPH [106].	36
Figura 3.2: a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra SKPH y distribución por tamaño de microporos por análisis DFT y b) distribución por tamaño de mesoporos por análisis BJH.	37
Figura 3.3 Espectro Raman correspondiente a la muestra SKPH.	38
Figura 3.4 Espectros de difracción de rayos X de las muestras NPs Ni, NPs Pt y NPs Pt-Ni SGS y NPs Pt- Ni DGS con un acercamiento de los planos cristalinos.	40
Figura 3.5 Imagen obtenida en la prueba EDX de la muestra NPs Pt-Ni SGS.....	41
Figura 3.6 Espectro FTIR de las muestras SE BHT, SE AHT, SE Pt-Ni SGS AHT y SE Pt-Ni DGS.	42
Figura 3.7 Micrografía TEM de la muestra NPs Pt-Ni SGS.....	43

Figura 3.8 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C 1s, Ni 2p y Pt 4f de la muestra de NPs Pt-Ni SGS.....	44
Figura 3.9 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C 1s y O 1s de las muestras de NPs Pt-Ni DGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y NPs Pt-Ni DGS/Vulcan46	
Figura 3.10 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, Ni2p y Pt4f de las muestras de NPs Pt-Ni DGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y NPs Pt-Ni DGS/Vulcan.	48
Figura 3.11 Voltamperograma cíclico en una solución 0.5 M de H ₂ SO ₄ bajo saturación de N ₂ a una velocidad de 20 mV s ⁻¹ de las muestras: a) catalizador comercial Pt/C. b) NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y c) NPs Pt-Ni DGS/Vulcan.....	51
Figura 3.12 Voltamperograma cíclico en una solución 0.5 M de H ₂ SO ₄ bajo saturación de N ₂ a una velocidad de 20 mV s ⁻¹ de las muestras: a) NPs Pt-Ni SGS/SKPH y	52
Figura 3.13 Voltamperograma cíclico en una solución 0.5 M de H ₂ SO ₄ bajo saturación de N ₂ a una velocidad de 20 mV s ⁻¹ de las muestras Pt/C, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan, NPs Pt-Ni DGS/Vulcan, NPs Pt-Ni SGS/SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH.....	53
Figura 3.14 Voltamperogramas a una velocidad de 5 mV s ⁻¹ a 2000 rpm de las muestras: a) catalizador comercial Pt/C, b) NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y c) NPs Pt-Ni DGS/Vulcan.....	54
Figura 3.15 Voltamperogramas a una velocidad de 5 mV s ⁻¹ a 2000 rpm de las muestras: a) NPs Pt-Ni SGS/SKPH, b) NPs Pt-Ni DGS/SKPH.	55
Figura 3.16: Voltamperogramas lineales a una velocidad de 5 mV s ⁻¹ a 2000 rpm de las muestras Pt/C, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan, NPs Pt-Ni DGS/Vulcan, NPs Pt-Ni SGS/SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH.....	56
Figura 3.17 a) Curvas de polarización del catalizador comercial Pt/C a 5 mV s ⁻¹ a diferentes velocidades de rotación. b) Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial Pt/C a 5 mV s ⁻¹ a diferentes velocidades de rotación.	57
Figura 3.18 Curvas de polarización del catalizador a 5 mV s ⁻¹ a diferentes velocidades de rotación y gráficos Koutecky-Levich de los electrocatalizadores NPs Pt-Ni SGS/Vulcan a) y b), c) y d) NPs Pt-Ni DGS/Vulcan.....	58
Figura 3.19 Curvas de polarización del catalizador a 5 mV s ⁻¹ a diferentes velocidades de rotación y gráficos Koutecky-Levich de los electrocatalizadores NPs Pt-Ni DGS/SKPH a) y b) NPs Pt-Ni SGS/SKPH c) y d).	59

Lista de Abreviaturas

NPs	Nanopartículas (<i>Nanoparticles</i>)
NCs	Nanocatalizadores (<i>Nanocatalysts</i>)
MFE	Electrocatalizadores libres de metales (<i>Metal-free electrocatalysts</i>)
TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
ORR	Reacción de Reducción de Oxígeno (<i>Oxygen Reduction Reaction</i>)
FC	Celda de combustible (<i>Fuel Cell</i>)
PEMFC	Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (<i>Proton Exchange Membrane Fuel cell</i>)
PEM	Membrana de Intercambio Protónico (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
FCC	Estructura del tipo cúbica centrada en las caras (<i>Face-Centered Cubic</i>)

Resumen

La humanidad se enfrenta a las consecuencias del uso desmedido e inadecuado de tecnologías basadas en hidrocarburos, por lo tanto, la utilización de la energía renovable es una estrategia clave para contribuir a solucionar los problemas medioambientales y económicos ocasionados por el cambio climático, de este modo, un área de oportunidad altamente atractiva es desarrollar sistemas de bajo costo y amigables con el ambiente a partir del aprovechamiento de la materia orgánica, empleando por ejemplo, el alga marina *Sargassum sp.*, la cual es un recurso natural muy abundante y disponible para su aprovechamiento sustentable, el cual, en las últimas décadas ha representado un grave problema social, económico, ambiental y de salud para la sociedad.

En este proyecto se desarrollaron electrocatalizadores empleando como materia prima el *Sargassum sp.* para sintetizar un biocarbón como soporte de nanopartículas (NPs) bimetálicas Pt-Ni mediante un método de síntesis verde, donde el extracto del *Sargassum sp.* fue utilizado como agente reductor. Los electrocatalizadores obtenidos mostraron buen desempeño electroquímico al ser evaluados como cátodos para una celda de combustible.

La investigación que se ha desarrollado es de tipo correlacional con diseño experimental realizada a las muestras de NPs y electrocatalizadores obtenidos. Se emplearon técnicas físico-electroquímicas y su actividad catalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno en medio ácido (0.5 M de H_2SO_4) fue evaluada para determinar su desempeño en aplicaciones para celdas de combustible.

El biocarbón obtenido a partir de *Sargassum sp.* (SKPH) fue principalmente amorfo con 70% de carbono y alta área superficial ($1836.468 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y se obtuvieron NPs con 26.29% e.p*gramo de muestra de Pt con tamaños de cristalita de $\approx 16 \text{ nm}$. Los electrocatalizadores con soporte SKPH presentaron comportamientos electroquímicos cercanos al catalizador comercial con potenciales de inicio cercanos a 0.880 V vs RHE y con rutas de reacción caminadas de 2 y 4 electrones con tan solo un contenido de Pt menor a la mitad de lo empleado comercialmente; por lo tanto, su estudio continúa siendo de interés debido al bajo costo de la materia prima comparado con el costo de emplear materiales convencionales.

Palabras clave: sargazo, síntesis verde, nanopartículas, electrocatalizadores.

Abstract

Humanity is facing the consequences of the excessive and inappropriate use of technologies based on the extraction and use of hydrocarbons, therefore, the use of renewable energy is a key strategy to help solve the environmental and economic problems caused by the climate change, thus, a highly attractive area of opportunity is to develop low-cost and environmentally friendly systems from the use of organic matter, using, for example, the seaweed *Sargassum* sp., which is a natural resource abundant, which is available for sustainable use and which, in recent decades, has represented a serious social, economic, environmental and health problem for society.

In this project, electrocatalysts were developed using *Sargassum* sp. as raw material. to synthesize a biochar as a support for Pt-Ni bimetallic nanoparticles (NPs) by means of a green synthesis method, where the *Sargassum* sp extract was used as a reducing agent. The electrocatalysts obtained showed good electrochemical performance when evaluated as cathodes for a fuel cell.

The research that has been developed is of a correlational type with an experimental design carried out on the samples of NPs and the electrocatalysts obtained. Physical electrochemical techniques were used and their catalytic activity for the Oxygen Reduction Reaction in acid medium (0.5 M H₂SO₄) was evaluated to determine their performance in fuel cell applications.

The biochar obtained from *Sargassum* sp. (SKPH) was mainly amorphous with 70% carbon and high surface area (1836.468 m² g⁻¹) and NPs with predominant Pt content (26.29% ep per gram of sample) and crystallite sizes of \approx 16 nm were obtained. . The SKPH-supported electrocatalysts presented electrochemical behaviors close to those of the commercial catalyst, with starting potentials close to 0.880 V vs RHE and with 2- and 4-electron walked reaction pathways with only a Pt content less than half that used commercially; therefore, its study continues to be of interest due to the low cost of the raw material compared to the cost of using conventional materials.

Keywords: sargassum, green synthesis, nanoparticles, electrocatalysts.

Introducción

El cambio climático, la inadecuada utilización de las fuentes hídricas y los mercados cambiantes son la consecuencia del uso de tecnologías basadas en la extracción y aprovechamiento de hidrocarburos [1].

Como mencionan H. Lee *et al.* [2] entre los retos que la sociedad debe enfrentar, se encuentra el de desarrollar sistemas de bajo costo, amigables con el ambiente y que brinden una gran eficiencia de almacenamiento y conversión de energía. Una opción es la bioenergía que es un tipo de energía renovable que se produce a partir del aprovechamiento de la materia orgánica e industrial formada en algún proceso biológico o mecánico, para la producción de energía eléctrica y térmica [3].

Debido a que los océanos tienen aproximadamente la mitad de la biodiversidad mundial, pueden ser considerados como una fuente potencial de recursos. Dentro de esta biodiversidad se encuentra el alga marina *Sargassum sp.*, la cual es un recurso natural muy abundante, que está disponible para su aprovechamiento sustentable [4].

B. Escobar *et al.* [5] reportaron que en los últimos años, una extensa inundación del *Sargassum sp.* cubrió las playas turísticas del Caribe, Golfo de México, Este de África y Brasil, en más de un metro de altura de alga marina. Los impactos económicos en la industria del turismo del Caribe Mexicano sugieren que es urgente generar alternativas para el uso de estos abundantes residuos marinos. El *Sargassum sp.* debido a su abundante contenido energético, de carbono y bajo ciclo de vida de gases de efecto invernadero es considerado un alternativa prometedora para diversas aplicaciones [6,7]. Su estudio como materia prima en el campo de la conversión y el almacenamiento de energía es interesante y prometedor [5].

Recientemente, investigadores de todo el mundo se han enfocado en el uso potencial de la biomasa, lo que ha abarcado los residuos de *Sargassum sp.* como fuentes alternativas para la elaboración de biocarbones (carbón activado), así como la síntesis de nanopartículas (NPs) metálicas o nanocatalizadores metálicos (NCs) [8].

Además, el uso de materiales de desecho provenientes de la biomasa para preparar biocarbones se están convirtiendo en una tendencia en la preparación de materiales para electrodos en diferentes aplicaciones relacionadas con la generación y almacenamiento de la energía, debido principalmente a que los materiales carbonosos son ampliamente utilizados debido a su buena

conductividad eléctrica, alta estabilidad química, alta densidad energética así como sus largos ciclos de vida [8].

En lo referente a la síntesis de NPs, desde hace varios años se han desarrollado diversas rutas de obtención las cuales muchas veces tienen un impacto negativo en el medio ambiente debido al uso de agentes químicos, por este motivo resulta una alternativa tecnológicamente viable la síntesis de NPs metálicas mediante extractos provenientes del *Sargassum sp.* por ser un proceso más amigable con el medio ambiente.

K. Lu y E. Mosquera *et al.* [9] definen como nanopartícula a cualquier partícula con un tamaño mayor a 1 nm y menor a 100 nm, cuya interacción con otras especies y el entorno, así como sus propiedades mecánicas, morfológicas y ópticas son útiles para mejorar el proceso de catálisis. En la actualidad, las NPs bimetálicas son atractivas debido a sus propiedades únicas y aplicación en sistemas de almacenamiento y conversión de energía. Dependiendo de cantidad de metales involucrados y su distribución en la estructura de las NPs, estas se pueden clasificar en monometálicas, bimetálicas, aleaciones y core-shell (núcleo-coraza). Por lo tanto, desarrollar y caracterizar materiales innovadores, así como la implementación de estos en diversos sistemas electroquímicos de conversión o almacenamiento de energía y sus evaluaciones de desempeño, resultan clave para contribuir a solucionar los problemas medioambientales y económicos ocasionados por el cambio climático. Así, el aprovechamiento del *Sargassum sp.* como materia prima para biocarbones y como agente reductor para la síntesis de NPs bimetálicas resulta sumamente interesante.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Durante junio del 2011, la macroalga *Sargassum sp.* comenzó a invadir las costas del caribe, en cantidades sin precedentes. Las playas turísticas fueron cubiertas en algunos lugares con más de un metro de altura de alga marina. Una inundación de extensión similar se presentó desde abril del 2014 y persistió durante el 2015 [10]. En México, las costas del mar caribe recibieron el asentamiento del sargazo de la especie *Sargassum sp.* desde mediados del 2014 hasta finales del 2015, generando una acumulación de masa en descomposición color café, denominada marea café de sargazo, trayendo consigo graves problemas ambientales, sociales y económicos [10,11].

Debido a la gran disponibilidad y al costo básicamente despreciable del sargazo, este se plantea como materia de estudio en diversas aplicaciones como lo son la utilización de materias primas alternativas (biomasa) para contribuir a minimizar los costos y emplear materiales ambientalmente más sustentables en dispositivos electroquímicos como las FC que mediante reacciones químicas generan electricidad con bajas emisiones de residuos contaminantes al utilizar hidrógeno como combustible; sin embargo, para generar e impulsar estas reacciones generadoras de energía eléctrica, es necesario emplear electrocatalizadores, en los cuales entre los retos principales se encuentran la reducción o sustitución de metales nobles y encontrar métodos factibles de obtención (baratos y más amigables con el medio ambiente).

Mencionado lo anterior, es fundamental implementar métodos de síntesis verde para la obtención de nanopartículas y la producción de biocarbones de alta área superficial, así como, electrocatalizadores basados en materias primas alternativas que se distingan por su bajo costo, con diseños que incluyan soportes carbonosos obtenidos de la biomasa con alta área superficial y nanocatalizadores sintetizados por métodos verdes. Por este motivo, en este trabajo se desarrollaron y caracterizaron nanopartículas bimetálicas Pt-Ni elaboradas por el método de síntesis verde y soportadas sobre biocarbones con alta área superficial, ambos materiales emplearon al *Sargassum sp.* como agente reductor y materia prima, respectivamente.

1.1 Biomasa

La biomasa es cualquier material orgánico que esté disponible de manera renovable y que puede usarse en lugar de las fuentes basadas en combustibles fósiles, para desarrollar productos de

valor añadido tales como energía, calor, productos químicos, materiales y bienes de consumo [12]. La biomasa puede ser convertida en distintas formas de energía útiles mediante el uso de diferentes tecnologías. De acuerdo a lo mencionado por A. Pino [13], existen un gran número de procesos de conversión termoquímica que producen combustibles y productos químicos de interés a partir de materias primas biorenovables.

1.2 Sargazo

El medio marino representa aproximadamente la mitad de la biodiversidad global, es un recurso enorme. Las algas marinas son fuentes potencialmente prolíficas de metabolitos secundarios altamente bioactivos que podrían representar alternativas útiles en el desarrollo de nuevos agentes farmacéuticos [14]. Las algas marinas son macroalgas y un tipo primitivo de planta, que crecen abundantemente en aguas pocas profundas del mar, estuarios y estanques. Florece en cualquier lugar rocoso, coral o sustrato adecuado para su fijación. Las algas marinas se han utilizado desde la antigüedad como alimento, forraje, fertilizante y como fuente de medicamentos. Hoy en día, las algas marinas son la materia prima para la producción industrial de agar, alginato y carragenina, pero continúan siendo ampliamente consumidas como alimento en los países asiáticos [15].

El sargazo, uno de los géneros de macroalgas marinas pertenecientes a la clase *Phaeophyceae*, se distribuye ampliamente en los océanos tropicales y templados. Pertenece a la familia *Sargassaceae* y al orden *Fucales*. Es un alga marrón grande, económicamente importante y ecológicamente dominante presente en gran parte de los trópicos. Esta macroalga café, es un recurso renovable abundante y con carbono-neutro, considerada biomasa residual, la cual puede ser utilizada en la producción de bioenergía [16]. Esta biomasa posee varias especies ricas en carbohidratos y de alto contenido de lignina ($\leq 25\%$) [17]. En adición, es capaz de regenerarse continuamente sin requerir un tipo de alimentación en específico [5, 7, 12–15].

Un ejemplo prometedor de un material carbonoso y con alto volumen de poro, es el obtenido del sargazo, las algas constituyen una fuente natural de carbono que es muy accesible y barata. Las algas marinas son versátiles debido a que pueden transformarse de diversas maneras para ser aprovechadas, esto aunado a su adaptabilidad al hábitat donde se encuentran, por lo que su composición química puede ser variable. De acuerdo a R. Tapia, *et al.* [18] la biomasa proveniente de *Sargassum sp.* posee 9.95% de humedad, 8.74% de proteínas, hemicelulosa 3.53%, 45.93% de celulosa y alrededor de 30% de lignina, lo que la hace una alternativa viable para su utilización como un material carbonoso (obtenido por pirólisis) para fines energéticos, con diferentes

características fisicoquímicas [17-19]. Se considera que las algas marinas son una fuente renovable y abundante de carbón y otros heteroátomos. B. Escobar *et al.* [5] reportaron el arribazón anual de algas marinas a las costas del caribe mexicano de alrededor de 2.6 millones de toneladas de alga roja y 16 millones de toneladas de alga café.

Estos masivos eventos de playa comenzaron a registrarse fuertemente desde 2011. Por lo tanto, el *Sargassum sp.* puede ser considerado una fuente prolífica de carbono y compuestos bioactivos (carotenoides, polisacáridos, proteínas, lípidos, ácidos grasos, pigmentos, vitaminas, poli-fenoles) [21]. El uso del *Sargassum sp.* como materia prima para la síntesis de electrocatalizadores libres de metales (MFE) ha sido estudiada en los últimos años, además ofrece una alternativa interesante para carbones activados comerciales de bajo costo con aplicaciones en generación y almacenamiento de energía [5]. En la figura 1.1 se observa una muestra de *Sargassum sp.* recién colectado del mar.



Figura 0.1. *Sargassum sp.* [22].

1.3 Biocarbones

El biocarbón se define como el residuo carbonoso resultante de la pirólisis de la biomasa; su formación comienza con la eliminación de agua y la volatilización de una fracción de compuestos. Después de una rápida volatilización de compuestos orgánicos y generación de gases se origina un precursor del biocarbón (componentes primarios) que en la etapa final se descompone lentamente formando sólidos residuales con un alto contenido en carbono fijo [18, 21, 22].

A.L. Sullivan, P. Nautiyal *et al.* [18, 21] reportaron que los materiales carbonosos son enormemente utilizados en el área de la generación y almacenamiento de energía por su aplicación como soportes catalíticos o bien como catalizadores debido a su buena conductividad eléctrica, alta estabilidad química, alta densidad energética y largos ciclos de vida.

Las altas áreas superficiales y el volumen de poro que posee un biocarbón son características fundamentales para su utilización en el campo de la energía (por ejemplo, como

electrocatalizador), de acuerdo a Chanda *et al.* [14] dichas particularidades proceden de la lignina que contiene la biomasa empleada para la obtención del biocarbón. Sin embargo, existe el supuesto que no solo es importante la presencia de lignina, sino que también se debe considerar toda la composición o la estructura que posee la biomasa, para un apropiado desarrollo de la porosidad.

Los procesos más comúnmente utilizados para la conversión de la biomasa y que se encuentran determinados principalmente por el tipo y la cantidad de materia prima son: pirólisis, gasificación y carbonización hidrotérmica. La pirólisis es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustibles útiles, como biocarbones ricos en carbono, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350-650 °C) [22, 23]; mientras que en la gasificación se involucran temperaturas altas (800- 900 °C), debido a que se quema la biomasa en una secuencia de dos reacciones, primero conversión de biomasa a carbón y luego la transformación de carbón en cenizas [26]. La carbonización hidrotérmica consiste en aplicar calentamiento a materiales con gran contenido de agua, como lodos residuales, pulpa de café, entre otros; donde la fuente de biomasa es inmersa en un medio acuoso y aunque la temperatura es alta (alrededor de 200 °C), no se llega a la ebullición. Mediante este proceso ha sido posible carbonizar materiales sólidos con lignina y celulosa disueltos en agua, con la obtención de productos carbonosos nanoestructurados [24–27].

El biocarbón es un producto que sirve como material base para generar carbón activado o dopado. Generalmente la obtención de carbón activado se presenta en dos etapas: 1) carbonización del material y 2) activación (física o química); esta manera de proceder ha generado buenos resultados, sin embargo el material se somete a temperatura en las dos etapas provocando que el gasto energético y económico aumenten y generen un impacto mediante emisiones de contaminantes negativos para el medio ambiente [30]. Por este motivo, la búsqueda de materiales, técnicas de activación y dopaje, así como propiedades electroquímicas para biocarbones es una gran área de oportunidad; como menciona Wei *et al.* [31] en el ámbito electroquímico, las investigaciones de nanomateriales apuntan hacia un gran impacto en la ciencia mediante la síntesis de NPs que sean capaces de incrementar la actividad catalítica en reacciones electroquímicas.

Los carbones activados son materiales ampliamente empleados en aplicaciones que involucran procesos de absorción y adsorción. La adsorción se lleva a cabo en la fase externa entre el adsorbente y el adsorbente, sin involucrar las estructuras internas (como estructuras o poros); mientras que la absorción se refiere a los procesos que ocurren en la parte interna de la interfaz

entre del adsorbente y el adsorbante. La energía potencial de un sistema se ve afectada principalmente por la interacción entre las especies involucradas. Por lo tanto, es de suma importancia considerar el tamaño del poro del adsorbente, así como el tamaño de las partículas del adsorbente, ya que al ser depositadas en la superficie de los carbones, estas partículas pueden influir en propiedades como la conductividad eléctrica, la cual es esencial para sistemas de almacenamiento de energía o celdas de combustible (FC por sus siglas en inglés) [30–37].

K. Sartova, *et al.* [38] presentaron en su trabajo un ejemplo de la obtención de biocarbón a partir de desechos orgánicos de algodón, el cual es pirolizado y posteriormente activado para obtener materiales que presenten alta adsorbancia de contaminantes atribuida al volumen de poro obtenido.

De igual modo, en su trabajo P. Rupa, A. Arunchander, *et al.* [39] describieron la obtención de biocarbones a partir de desperdicios de la *Artocarpus heterophyllus* (semilla de Jaca) y su uso como soporte para catalizadores, donde se combinó con electroactivos funcionales y se obtuvo una red conductora de electricidad adornada con NPs de Pt (3-4 nm) como un electrocatalizador eficiente para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). La cantidad de catalizador en relación con el soporte fue de 20% en peso del total del electrocatalizador. Las pruebas de durabilidad después de 5000 ciclos demostraron la estabilidad del soporte de carbono donde se anclaron las NPs de Pt de manera homogénea sobre los sitios de la superficie activa. Debido a su excelente desempeño electroquímico, este biocarbón proporciona un soporte para electrocatalizador adecuado para aplicaciones en FC.

1.3.1 Proceso termoquímico de pirólisis

La pirólisis es la descomposición térmica que ocurre en ausencia de oxígeno mediante la cual es posible la obtención y separación de los productos (coque, bio-aceite y gas). Como materia prima se pueden utilizar residuos de actividades agrícolas o forestales donde el fin principal del uso de la biomasa se encuentra en la producción de biodiesel y su aprovechamiento para generar electricidad [12, 38].

La fuente de biomasa es un factor crucial para la obtención de un biocarbón con una alta porosidad y área superficial, por lo que se han estudiado diversas fuentes de biomasa para determinar su potencial utilización como precursores de biocarbón para su aplicación como electrocatalizadores, ya sea con ayuda de un agente activador que aumente el área superficial o a través de solo el proceso de pirólisis o la combinación de ambos. Existen principalmente 2 tipos de activaciones para incrementar la porosidad:

- A) Activación física. Se utiliza de manera extensa, consiste en un proceso de 2 pasos para activar los precursores de biocarbón. El primer paso consiste en un proceso de carbonización de la materia prima a temperaturas menores a 726 °C. El segundo paso consiste en una gasificación controlada a relativamente altas temperaturas superiores a 876 °C en la presencia de un gas oxidante como el dióxido de carbón, vapor de agua, aire o sus mezclas. Lo cual ayuda a remover material desorganizado mientras habilita la exposición de formas cristalinas elementarias a la exposición del gas activador facilitando el desarrollo de porosidad.
- B) Activación química. Este tipo de activación se encuentra bien establecida, la cual se realiza usualmente en un solo paso a temperaturas aproximadamente entre 426 y 926 °C combinando la carbonización y la activación, con el precursor mezclado con un agente activador químico tales como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2CO_3 por mencionar algunos. La porosidad del carbón de activación química usualmente muestra áreas superficiales superiores a 2000 m² g⁻¹ y un alto volumen de poro. Comparada con la activación física, esta activación tiene características superiores como una aplicación a menor temperatura, menor tiempo de activación, mayor cantidad de carbón obtenido, área superficial específica y porosidad mayor. Es notable que el reactivo más utilizado es el KOH dada su activación a baja temperatura y un desempeño superior [41].

1.4 Celda de combustible

Las celdas de combustible (FC) son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química obtenida de reacciones químicas en energía eléctrica y se pueden utilizar para alimentar vehículos o proporcionar energía de respaldo a equipo remoto, aplicaciones portátiles, entre otras. Por las ventajas que presenta al ser un sistema continuo ya que sólo dependen de la cantidad de su combustible. Las FC representan un desarrollo potencialmente revolucionario ya que, en lugar de utilizar combustión para generar electricidad, utilizan la reacción electroquímica entre el hidrógeno del combustible y el oxígeno del aire para producir electricidad, agua y calor [42]. Esta reacción es impulsada a través del uso de un catalizador, generalmente Pt o sus aleaciones. El núcleo de las FC es la celda unitaria, el componente en que el dispositivo convierte la energía química en eléctrica, el cual consiste en un electrolito en contacto con un ánodo (electrodo negativo) y un cátodo (electrodo positivo). Las FC se clasifican en relación con sus electrolitos y combustibles utilizados [43].

Los catalizadores modifican e incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso. En la parte central de la PEMFC (Protón Exchange Membrane Fuel

Cell) se encuentra una capa de electrocatalizador adyacente a cada lado de la superficie de la membrana. Normalmente es platino (Pt), el cual es aplicado en forma de suspensión, que consiste del propio metal, carbón de alta superficie específica y una solución de una versión soluble de la membrana (solución alcohólica) [43].

1.4.1 Celda de combustible tipo PEM

Las PEMFC tienen una delgada membrana polimérica como electrolito. La función principal de esta membrana es permitir el paso de protones, pero evitar el paso de electrones. Por otro lado, el electrocatalizador usado comúnmente es Pt soportado sobre carbono [44].

En el trabajo de M. S. Basualdo *et al* [44]; describe de manera simple el principio de operación de este tipo de celda, ya que el hidrógeno fluye a través de los canales alimentadores del ánodo, se difunde a través de la capa difusora y alcanza la capa catalítica donde la oxidación de electrones y protones es realizada. Los electrones liberados son conducidos a través del metal catalítico y el carbón granulado de la capa catalítica del ánodo, luego llega los electrones al cátodo mediante un circuito externo donde el protón es transportado a través de la membrana hacia la capa catalítica del cátodo. Al mismo tiempo el oxígeno es inyectado dentro de los canales alimentadores del cátodo y difundido a través de la capa difusora hacia la capa catalítica donde reacciona el O_2 con los protones y electrones, generando como deshecho agua, donde lo descrito anteriormente se aprecia en la figura 1.2. En el ánodo la reacción electroquímica que se lleva a cabo es $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ y el ion que atraviesa el electrolito es H^+ , mientras que la reacción que sucede en el cátodo corresponde a $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$ [44].

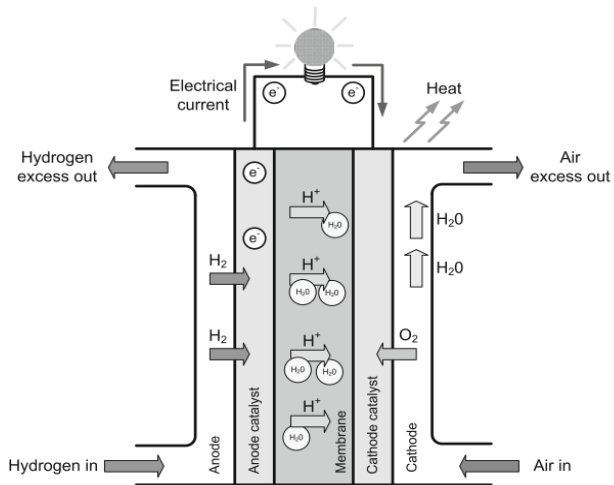


Figura 0.2. Celda de combustible tipo PEM [44].

1.5 Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

Para las tecnologías electroquímicas el uso de oxígeno juega un papel importante, puesto que es el oxidante más común para la mayoría de los cátodos de las celdas de combustible. Usualmente, se emplea el aire como fuente de oxígeno, sin embargo, bajo estas condiciones los dispositivos son menos eficientes y su tiempo de vida se reduce comparado con los que usan oxígeno puro (emplearlo de esta manera encarece el costo de operación), debido a que promueve la corrosión de metales [40-42].

Según J. Zhang [47] la ORR es probablemente la reacción más importante en los sistemas de conversión de energía como las celdas de combustible; donde el oxígeno es consumido por la reducción catódica produciendo una variación de potencial eléctrico en la interface electrodo – electrolito, comúnmente relacionada al fenómeno de adsorción-desorción.

En las celdas de combustible, la ORR ocurre en el cátodo, desafortunadamente la cinética es muy lenta, debido a que el ánodo y cátodo deben vencer la fuerza de las barreras de energía de activación intrínsecas que poseen, donde dicha fuerza se conoce como sobrepotencial. Las reacciones tienen velocidades de reacción limitadas, las cuales dependen de la naturaleza de la reacción [43, 44]. Para acelerar esta reacción, es necesario aplicar altas temperaturas para promover la disociación de oxígeno y/o emplear catalizadores (como Pt, Pd, entre otros).

Asimismo, la ORR se desarrolla normalmente sobre el catalizador debido a las fuertes interacciones que presenta su superficie [45, 46, 50,48].

1.5.1 Pt como catalizador

En cuanto a la ORR, el mecanismo de reacción en el Pt es un proceso que involucra varios pasos, teniendo como principales productos H_2O_2 y H_2O . En la figura 1.3 se muestra el mecanismo para el ORR en un electrodo de Pt. El proceso indica que el O_2 puede reducirse directamente a H_2O con una velocidad k_1 a través de una transferencia de 4 electrones, o puede reducirse a H_2O_2 adsorbido con una constante de velocidad k_2 mediante un proceso de 2 electrones. El H_2O_2 adsorbido puede tomar 3 caminos: reducirse a H_2O con una constante de velocidad k_3 , descomponerse químicamente en la superficie del electrodo (k_4), y/o desorberse dentro del electrolito (k_5).

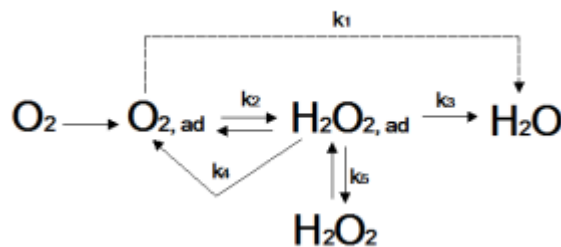


Figura 0.3 Esquema ilustrativo de un mecanismo para la reacción de reducción de oxígeno en un electrodo de Pt [51].

Por lo tanto, el Pt es un buen catalizador para emplearse en ORR. Como el Pt es un metal precioso, al igual que los metales del grupo del Pt, es por lo tanto caro. Uno de los tópicos principales hoy en día es buscar la manera de optimizarlo, reduciendo las cantidades empleadas normalmente para la electrocatálisis del hidrógeno. En el caso de la ORR, el Pt se enlaza muy fuerte con el oxígeno, por lo que se requieren sobrepotenciales altos para llevar a cabo el proceso que se muestra en la figura 1.3 [51].

1.5.2 Superficies de carbono dopadas con heteroátomos

El dopado de superficies de carbono con diferentes heteroátomos, como azufre, nitrógeno, fósforo y boro, podría resultar en una alta actividad electrocatalítica de ORR y una muy buena estabilidad que se ha atribuido a la existencia del efecto sinérgico como entre la matriz de carbono dopado con N y el Pt, así como la presencia de enlaces químicos estables Pt-NC. Se ha informado

que los nitrógenos dopantes proporcionan vías para la distribución de electrones en la interfaz electrocatalítica y actúan como puentes entre el soporte y las nanopartículas de Pt, evitando así que los sitios activos de Pt-metal se desprendan, disuelvan, migren y/o agreguen [52].

En particular, el rendimiento electrocatalítico mejorado del Pt depositado en superficies de carbono dopado, por ejemplo, con N, se le han atribuido cambios interfaciales con respecto a la estructura electrónica del platino y a una mejor utilización de los sitios catalíticos del Pt durante la ORR. También, se ha determinado la formación de enlaces químicos Pt-N, lo que facilita las transferencias electrónicas desde los sitios del Pt al soporte de carbono induciendo cambios en la energía de adsorción del oxígeno en la superficie del Pt; del mismo modo conduce a una menor resistencia a las transferencias de electrones lo que facilita las reacciones electroquímicas y mejora la estabilidad del catalizador [52–54].

1.6 Nanopartículas

El carbono (material soporte) y el platino (catalizador) son la mejor combinación para llevar a cabo las reacciones anódicas y catódicas en la FC.

El carbono es un soporte adecuado para anclar el Pt debido a su alta área superficial (siendo incluso mayor a $1140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), porosidad, su bajo costo, en adición a su matriz de especies que incluyen C, N, entre otros elementos, por mencionar algunas características; debido a esto, es el material más empleado como soporte catalítico. El carbón Vulcan-XC72, el carbón negro y carbones producidos a partir de la biomasa son de los más empleados [46–48].

Entre los tipos de NPs que son posibles agregar a un soporte de carbono se encuentran las de tipo core-shell, monometálicas y bimetálicas. El platino es el catalizador principal para la ORR en las FC, sin embargo, debido a su alto costo y escasas constituye alrededor del 40% del costo de una FC; lo cual representa una enorme área de oportunidad en la búsqueda de materiales libres o con baja carga de Pt. Investigaciones en todo el mundo se han enfocado en desarrollar catalizadores alternativos, como materiales de carbono dopados con heteroátomos, aleaciones de metales no nobles, por mencionar algunos [58,59].

Uno de los objetivos es reducir la carga de Pt o lograr la completa o parcial sustitución del Pt por materiales alternativos. En los últimos años, se han logrado mejoras considerables y hoy en día, de acuerdo a lo mencionado por Acres *et al.* [49] las cargas de platino de tan solo 0.1 mg cm^{-2} tienen el mismo desempeño que el Pt puro. En cuanto a los materiales alternativos, algunos de

ellos son las aleaciones Pt-M (M= metal), las aleaciones son soluciones sólidas de dos o más metales. Una gran ventaja de las aleaciones con respecto a sus homólogos puros es su amplia gama de composiciones y propiedades ajustables. Estudios previos sobre el empleo de catalizadores en aleación Pt-M para ORR han demostrado mejorar por mucho la actividad específica y de transporte de masa comparado con el empleo de Pt puro, tanto en medios ácidos como en celdas de combustible tipo PEM.

1.6.1 Nanopartículas bimetálicas

La síntesis de NPs bimetálicas posee una gran relevancia debido a las propiedades químicas y físicas que las mismas presentan, derivadas del efecto sinérgico entre los dos metales. La posibilidad de controlar sus propiedades tales como tamaño, composición y estructura, despierta especial interés por las potenciales aplicaciones en nanotecnología, especialmente en electrocatálisis [57–60]. Se han propuesto muchos métodos de síntesis para obtener NPs bimetálicas, como la reducción homogénea en soluciones acuosas o la transferencia de fase en las reacciones con citrato de sodio, hidracina, borohidruro de sodio (NaBH_4) y el etilenglicol (EG) como agentes reductores. Cada uno de ellos genera productos con diferentes propiedades fisicoquímicas y estructurales [64].

Los NCs bimetálicos se han utilizado para ajustar la fuerza de unión de las moléculas de reactivo en los sitios de superficie activa mediante la aleación de dos tipos de átomos metálicos en una nanopartícula. Estudios recientes muestran que se pueden lograr NCs mejorados de actividad y selectividad con arreglos estructurales y de composición específica para ciertas reacciones térmicas, fotoquímicas y electroquímicas [62–66]. Por ejemplo, se demostró que de los catalizadores hechos de diferentes estructuras bimetálicas y nanopartículas monometálicas físicamente mezcladas; la NPs Ru-Pt es el mejor catalizador para la oxidación de CO a baja temperatura [68]. Asimismo, entre un gran grupo de sistemas bimetálicos, el Pt_3Ni posee capas sub-superficiales ricas en Ni que exhiben una ORR más rápida [70].

Existen gran variedad de formas de NCs bimetálicos, tales como, núcleo, aleación aleatoria e intermetálicas ordenadas, incluso pueden poseer las mismas composiciones generales. Dicha variación estructural produce grandes diferencias en la actividad catalítica y la selectividad para una reacción o aplicación específica, como se muestra en la figura 1.4. Por lo tanto, es importante controlar con precisión la composición y las distribuciones elementales de los catalizadores bimetálicos para tener un alto desempeño [68, 69].

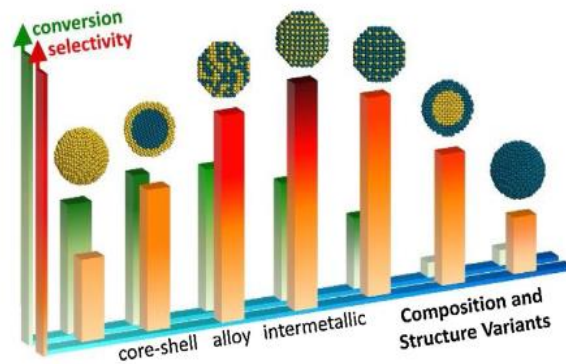


Figura 0.4 Esquema ilustrativo de diferentes configuraciones de nanoestructuras bimetalicas que exhiben distintas propiedades catalíticas [71].

En el trabajo de E. Xavier, D. Guerrero *et al.* [64] se presentó la formación de NPs bimetalicas de Ag/Au mediante reducciones sucesivas, obteniéndose tamaños de hasta 14 nm como se muestra en la figura 1.5.

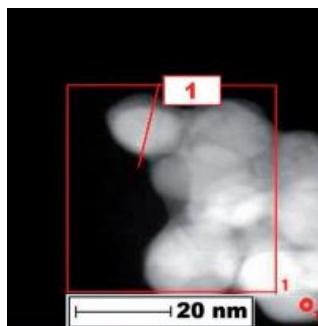


Figura 0.5 NPs bimetalica Ag/Au [64].

Existe un continuo interés en este tipo de materiales debido a sus aplicaciones potenciales en campos como la catálisis y nanoelectrónica. La gama de propiedades de sistemas metálicos puede ampliarse si se mezclan con otros elementos para generar compuestos intermetálicos y/o aleaciones. En muchos casos, hay una mejora en las propiedades específicas de la aleación debido a los efectos sinérgicos y la rica diversidad de composiciones, estructuras y propiedades de las aleaciones metálicas, lo cual da lugar a su aplicación en electrónica, ingeniería y catálisis [18, 70].

Diferentes métodos han sido utilizados para preparar NPs como lo son la reducción térmica y el método de Pechini, el cual es una técnica por vía húmeda, de bajo costo y muy versátil lo que

permite obtener materiales con excelente homogeneidad, control composicional a bajas temperaturas de procesamiento (entre 300 y 600 °C). La idea general de este método es la distribución homogénea de cationes metálicos en una resina precursora polimérica, la cual inhibe su segregación y precipitación dentro del sistema. La posterior calcinación de este precursor resulta en la obtención de NPs homogéneas a baja temperatura [69, 71].

En el trabajo de León-Quiroz, *et al.* [72] mostraron el proceso de obtención de NPs de aleación de un tamaño menor de 50 nm de Ni-NiO, Cu-Ag; la cual se observa en la figura 1.6.

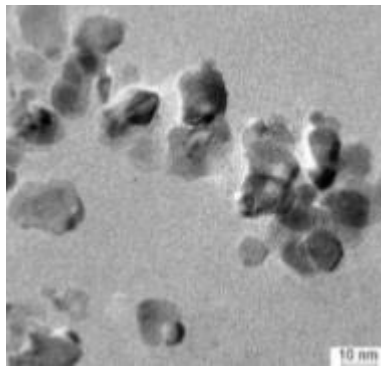


Figura 0.6 Imagen de TEM de NPs de aleación Ni-NiO, Cu-Ag [72].

La formación de NPs para mejorar el área superficial activa de los materiales electrocatalíticos ha sido una gran área de estudio; diversos autores han trabajado para aplicar métodos innovadores con el objetivo de obtener NPs con características mejoradas.

S.Vijayakumar *et al.* [74] emplearon para la obtención de NPs de Co_3O_4 , un método de microondas de precipitación asistido de dos fases, el cual consistía en primera instancia de la aplicación de 240 W de ondas de irradiación durante 5 minutos y posteriormente, el secado de la solución a 60 °C durante 16 horas y la calcinación del producto a 300 °C por 2 horas para la obtención de NPs de un tamaño de 24 nm, cuya densidad de corriente fue de $0.6476 \text{ mA cm}^{-2}$. Las nanopartículas obtenidas son útiles para aplicaciones de un gran almacenamiento de carga y rápida entrega de potencial, como lo son los supercapacitores.

De igual modo, Fauziatul Fajarah *et al.* [75] para uso en la industria biomédica, sintetizó en condiciones normales de laboratorio (25 °C, 1atm) NPs de Fe_3O_4 mediante un método electroquímico en sistema acuoso, empleando un ánodo de hierro y agua no tratada sin ningún tensoactivo. Este autor, obtuvo NPs entre un rango de 10-30 nm con una densidad de corrientes de 0.305 mA cm^{-2} , demostrando que es posible producir NPs de tamaño y características promedio utilizando H_2O mineralizado.

Las estructuras de electrocatalizadores mejoradas mediante el soporte de materiales innovadores, han desencadenado un enorme impulso al desarrollo de las celdas de combustible; puesto que es posible mejorar la respuesta de la ORR, acelerando de este modo la velocidad de entrega de diferencial de potencial que estos dispositivos electroquímicos generan.

Keumnam Cho *et al.* [76] obtuvieron NPs CuS de 15 nm mediante un método de infiltración de solución, a través de disoluciones de anhídridos calentados a 30 °C y 3 atm de presión con aplicación de H₂ gaseoso para formación de partículas nanométricas que produjeron una densidad de corriente de 0.113 mA cm⁻², la cual fue empleada para disminuir la energía de complejo activado implicada en la ORR para electrocatalizadores. Dichas características favorecen la entrega de potencial producido por las celdas de combustible cuya aplicación ha sido aprovechada en dispositivos móviles.

Wenzhen Li *et al.* [77] logró sintetizar NPs de tipo core-shell PtNi@Pt/C de un tamaño de 6.3 nm mediante un método de reducción de fase de solución en dos pasos, donde en primer lugar se calentaron las muestras durante 2 horas a 200 °C para posteriormente realizar la separación, el lavado y el almacenamiento de las mismas en un cuarto frío. Las NPs se caracterizaron fisicoquímicamente obteniendo entre varios resultados relevantes, una densidad de corriente de 0.559 mA cm⁻².

Para mejorar la electrocatálisis en las FC de alcohol, Xin- Wen Zhou *et al.* [78] emplearon un proceso de reducción sucesiva y co-reducción en condiciones de laboratorio (25 °C, 1 atm) para obtener NPs PtNi de 32.4 nm de tamaño que presentaron una densidad de corriente de 0.164 mA cm⁻².

Asimismo, la NPs Pt-Ni de 22 nm de tamaño sintetizadas mediante un método químico con agitación ultrasónica en condiciones de laboratorio (25 °C, 1 atm) realizada por los autores Baomin Luo *et al.* [79] presentaron una densidad de corriente de 0.294 mA cm⁻² la cuál fue empleada en una FC de metanol para la mejora continua del tiempo de respuesta del potencial entregado por estos dispositivos electroquímicos.

Empleando un método solvotérmico, Pei Yang *et al.* [80] sintetizaron NPs Pt-Ni en dos pasos, primero produciendo un extracto para su posterior calentamiento en autoclave y enfriamiento a temperatura ambiente, acto seguido la muestra obtenida se centrifugó y lavó para su caracterización fisicoquímica, en la cual se registró una densidad de corriente de 0.64 mA cm⁻². Las NPs Pt-Ni se emplearon en la oxidación de metanol.

En la tabla 1.1, se muestran ejemplos de NPs de aleación sintetizadas mediante diversos métodos de obtención.

Tabla 0.1: NPs de aleación de metales sintetizadas mediante diversos métodos.

Método de obtención	Combinación de metales	Tamaño de NPs (nm)	Referencia
Precipitación homogénea en una solución acuosa	NiO	7.5	[81]
Síntesis solvotérmica en un recipiente	NiO	4.5	[82]
Método de reducción de fase de solución de dos pasos	PtNi@Pt	6.3	[77]
Proceso de reducción y co-reducción sucesiva	Pt-Ni	32.4	[78]
Método químico con agitación ultrasónica usando extracto de manzana	Pt-Ni	22	[83]
Método solvotérmico mediante síntesis verde usando extracto de mora andina	Pt-Ni	8	[84]

1.7 Método solvotérmico

Un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos). El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales, también pueden agregarse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nítrico, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, entre otros, que potenciarán la capacidad de disolución en una u otra dirección. Asimismo, mediante este método es posible añadir especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” y, en este sentido, cationes orgánicos, con geometría definidas [85].

Aunque la reducción del tamaño de partícula es una estrategia que ha sido establecida ampliamente para el escalamiento de la interfaz de materiales de electrodos, estos han sido probados por su efectividad en su incremento de desempeño. En la mayoría de las estrategias, la producción a nanoescala de NiO se logra por la descomposición de varios precursores de Ni como lo son Ni (OH)₂ y sales de Ni tras la calcinación a elevadas temperaturas. En general, el tamaño de partícula de NiO ha estado indirectamente adaptado por el control del tamaño, la morfología o la composición del precursor de Ni [84–86].

Las estrategias de solución llevadas a cabo a temperatura y presión elevadas, como los enfoques hidrotermales y solvotérmicos, se han considerado como una opción preferencial para el control elaborado del tamaño de partícula. La producción directa de NiO en solución podría proporcionar herramientas poderosas para resolver los problemas que enfrentan las estrategias de calcinación precursor. Hasta ahora, existen algunos informes para la preparación directa de NiO a nanoescala por estrategia de solución [82].

1.8 Síntesis verde

La producción tradicional de NPs utiliza materiales tóxicos como solventes y surfactantes que pueden afectar el medio ambiente. La síntesis verde es una técnica alternativa de bioproducción de materiales metálicos (oro, plata, hierro y óxidos metálicos), que busca ser amigable con el medioambiente [89]. La síntesis verde se basa en la reducción de metales mediante especies naturales con poder antioxidante. Durante la última década se ha demostrado que muchos sistemas biológicos pueden reemplazar los agentes químicos reductores incluyendo, plantas y algas [81, 82, 88, 89].

El uso de extractos de plantas para sintetizar nanopartículas es el método más rápido, por ejemplo, extracto de té verde adicionado a dos soluciones acuosas de sales de oro y plata produjo simultáneamente NPs de oro y plata [90, 91].

Justificación

La utilización de la energía renovable es una estrategia clave para contribuir a solucionar los problemas medioambientales y económicos ocasionados por el cambio climático. Por lo tanto, en la época actual la implementación, desarrollo e innovación de estas energías para la obtención de soluciones medioambientalmente amigables y de bajo costo resulta sumamente interesante. En este campo, se encuentran algunos dispositivos electroquímicos como las FC que mediante reacciones químicas generan electricidad con bajas emisiones de residuos contaminantes al utilizar hidrógeno como combustible; sin embargo, para generar e impulsar estas reacciones generadoras de energía eléctrica, es necesario emplear electrocatalizadores, en los cuales entre los retos principales se encuentran la reducción o sustitución de metales nobles y encontrar métodos factibles de obtención (baratos y más amigables con el medio ambiente).

El desarrollo y la caracterización de materiales innovadores es sumamente atractivo desde hace varios años, en los cuales la utilización de materias primas alternativas como algas marinas (*Sargassum sp.*) han contribuido a minimizar los costos y emplear materiales ambientalmente más sustentables.

Mencionado lo anterior, es fundamental implementar métodos de síntesis verde para la síntesis de nanopartículas y la producción de biocarbones de alta área superficial. Electrocatalizadores basados en materias primas alternativas se distinguen por su bajo costo. Los diseños incluyen soportes carbonosos obtenidos de la biomasa con alta área superficial y nanocatalizadores sintetizados por métodos verdes. Por este motivo, en este trabajo se desarrollaron y caracterizaron nanopartículas bimetálicas Pt-Ni elaboradas por el método de síntesis verde y soportadas sobre biocarbones con alta área superficial, ambos materiales emplearon al *Sargassum sp.* como agente reductor y materia prima, respectivamente.

Hipótesis

Sintetizar nanopartículas bimetálicas Pt-Ni mediante un método de síntesis verde y el soporte de las mismas sobre biocarbones de alta área superficial, a partir del *Sargassum sp.* permitirá un buen desempeño electroquímico en su aplicación como electrocatalizador en una celda de combustible.

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas bimetálicas de Pt-Ni y soportadas sobre biocarbones, ambos materiales obtenidos a partir del *Sargassum sp.*, para su aplicación en una celda de combustible.

Objetivos específicos

Obtener dos tipos de materiales a partir del *Sargassum sp.* nanopartículas bimetálicas de Pt-Ni y biocarbones de alta área superficial con propiedades fisicoquímicas adecuadas para un buen desempeño electroquímico en la ORR.

Evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas de Pt-Ni soportadas sobre los biocarbones y determinar su factibilidad como electrocatalizadores en el cátodo de una celda de combustible.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Obtención y preparación de muestras

La muestra de macroalga empleada en el extracto de sargazo se obtuvo en la Ciudad de Playa del Carmen ubicada en la costa norte del estado de Quintana Roo, México. El sargazo colectado primero se limpió con agua de mar en el lugar de la colecta para la remoción de la arena y otras impurezas. Posteriormente, se lavó con agua de llave y agua desionizada para remover los remanentes de minerales, se colocó en un horno para eliminar la humedad. Al finalizar este proceso, la muestra fue molida y cribada con un tamiz número 60 (0.25 mm).

La cantidad de sargazo inicial fue de 11.2 kg de biomasa húmeda, la cual al finalizar el tratamiento físico (secado-molido-tamizado) se redujo a 8.6 kg de sargazo tamizado. En la figura 2.1 se muestra el esquema de obtención del polvo de sargazo.

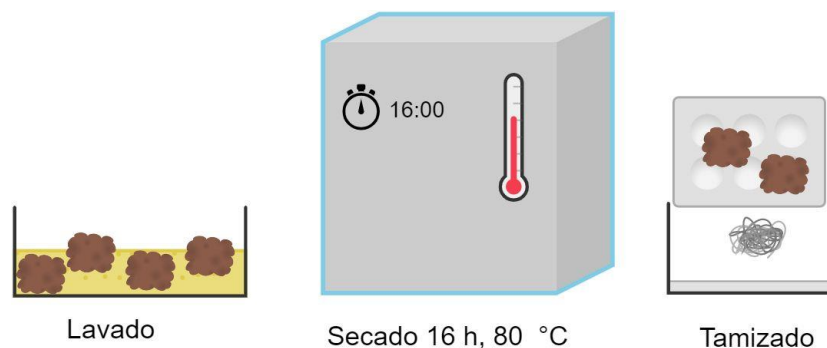


Figura 0.1 Esquema del proceso de obtención del polvo de sargazo.

2.1.1. Extracto de sargazo

Considerando como punto de partida la metodología propuesta en el trabajo de Rosas [40]; se decidió mejorar el proceso de obtención del extracto de sargazo mediante una extracción térmica. Para la primera extracción, 500 mL de agua desionizada y 50 g del sargazo en polvo fueron colocados en una parrilla con agitación durante 45 minutos a 200 rpm hasta alcanzar una temperatura de 90 °C. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente la solución

obtenida y se realizó un filtrado con papel filtro; como se aprecia en la figura 2.2. Finalmente se obtuvieron 120 mL del extracto de sargazo debido a la pérdida por evaporación, el cual se conservó en un recipiente sellado dentro de un refrigerador.

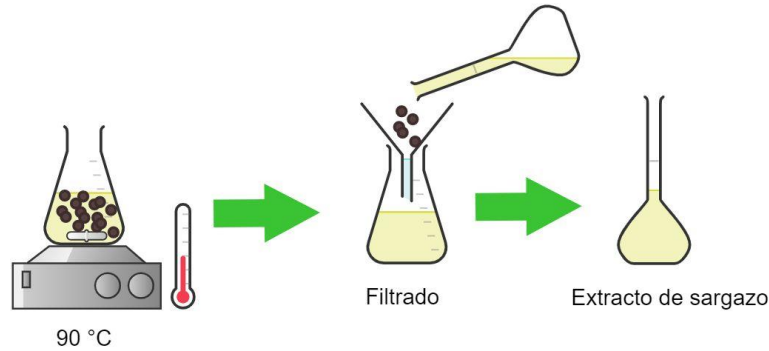


Figura 0.2 Proceso de obtención del extracto de sargazo.

2.1.2. Nanopartículas

Partiendo de la metodología realizada por D. Rosas [40]; se realizaron los procesos de obtención de las NPs así como la activación de los biocarbones para su uso en dispositivos electroquímicos de conversión de energía. Se utilizó una vía de obtención para las NPs de Pt, Ni y Pt-Ni con extracto de sargazo basado en agua y una vía de doble síntesis, en el caso de las NPs Pt-Ni, ambas metodologías apegadas a los parámetros de la química verde. En la figura 2.3 se muestra mediante un diagrama los productos (NPs y biocarbón) que se obtuvieron utilizando el *Sargassum sp.* como materia prima. El extracto obtenido del sargazo será utilizado para sintetizar las NPs de Ni y Pt. Después de estandarizar las condiciones de síntesis se procedió a la formación de las NPs bimetálicas de Pt-Ni.

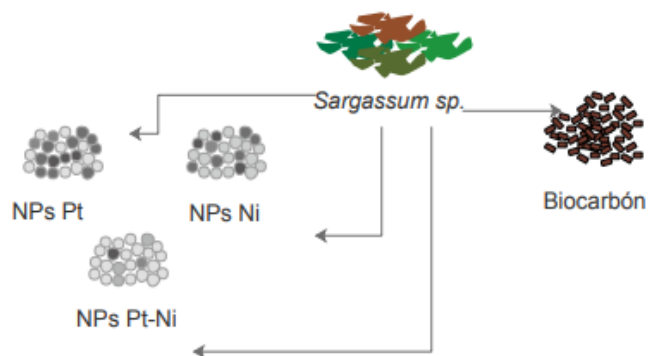


Figura 0.3 Productos obtenidos (NPs y biocarbón) a partir del *Sargassum sp.*

El proceso de síntesis de las NPs es descrito en la figura 2.4. Se realizaron dos disoluciones: 1) para la síntesis de las NPs de Pt se disolvieron 50 mg de PtCl_4 en 50 mL del extracto de sargazo al 10% en agua desionizada y 2) 50 mg de NiCl_4 fueron disueltos en 50 mL del extracto de sargazo al 10% en agua desionizada. Cada una de las disoluciones fueron sonificadas por separado durante 30 min a temperatura ambiente, posteriormente fueron colocadas en una autoclave dentro de una mufla durante 6 horas a $160\text{ }^\circ\text{C}$. La muestra obtenida se recolecto mediante un filtrado y fue secada en una parrilla de inducción térmica a $90\text{ }^\circ\text{C}$.

Posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico a las muestras a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas en atmosfera inerte de nitrógeno a 50 mL min^{-1} con el objetivo de reducir las sales metálicas. Seguidamente, se realizó un lavado a cada una de las muestras con 1 Lt de agua desionizada en un matraz Kitasato y papel filtro Whatman no.1 para finalmente secar las muestras a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas.

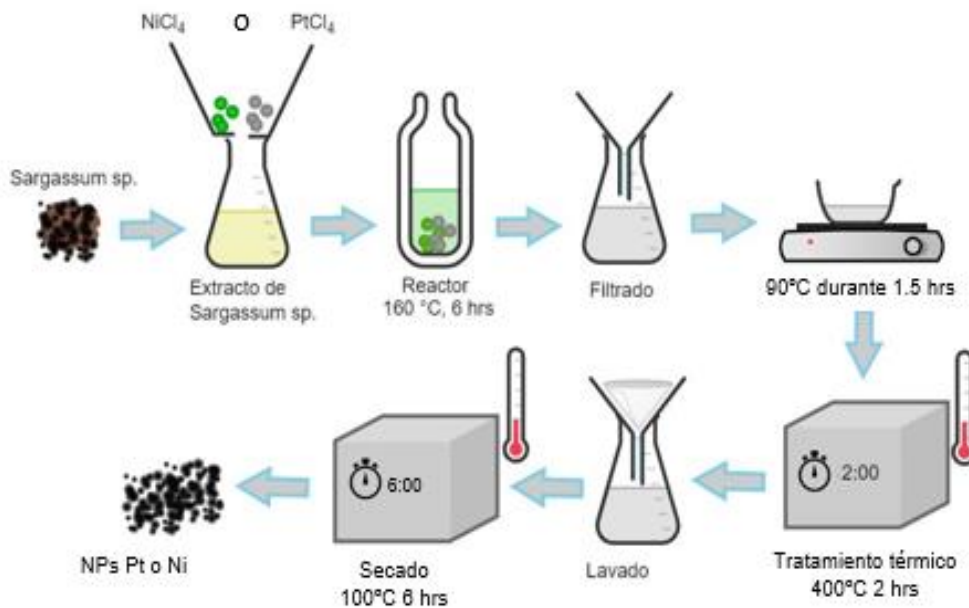


Figura 0.4 Proceso de obtención de NPs Pt y NPs Ni aplicando el método solvotérmico.

Después de estandarizar las condiciones de síntesis para la obtención de NPs se procedió a la formación de las NPs bimetalicas de Pt-Ni mediante dos rutas: 1) SGS (Single Green Synthesis) donde se siguió el procedimiento detallado en la figura 2.4 con la modificación de añadir ambas sales (NiCl_4 y PtCl_4) al extracto de sargazo y 2) DGS (Double Green Synthesis) en la cual primero se sintetizan las NPs Ni mediante la metodología desarrollada en la figura 2.4, y posteriormente

las NPs Ni se adicionan en una disolución de extracto de sargazo con PtCl_4 y se continua con el procedimiento anteriormente descrito.

La ruta de obtención SGS se presenta en la figura 2.5, 50 mg de PtCl_4 y 50 mg de NiCl_4 fueron agregados a 50 mL de extracto de sargazo al 10% en agua desionizada. Posteriormente se aplicó la misma ruta de síntesis para la obtención de las NPs Pt y NPs de Ni de forma individual.

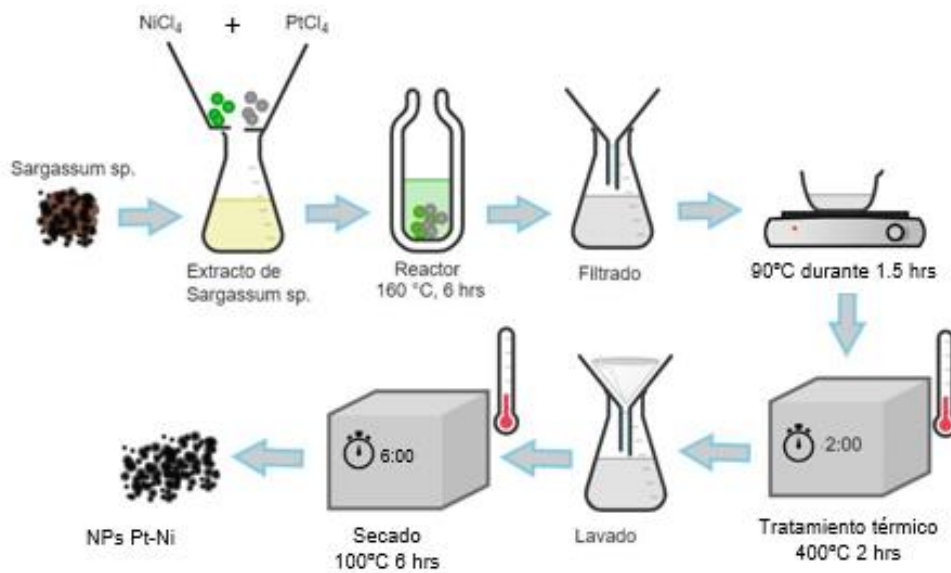


Figura 0.5 Proceso de obtención de las NPs Pt –Ni SGS aplicando el método solvotérmico.

En la ruta de obtención DGS presentada en la figura 2.6 primero se sintetizaron las NPs Ni, estas fueron agregadas a una disolución de 50 mg de PtCl_4 en 50 mL de extracto de sargazo al 10% en agua desionizada. Posteriormente se continuó con la metodología de síntesis anteriormente descrita.

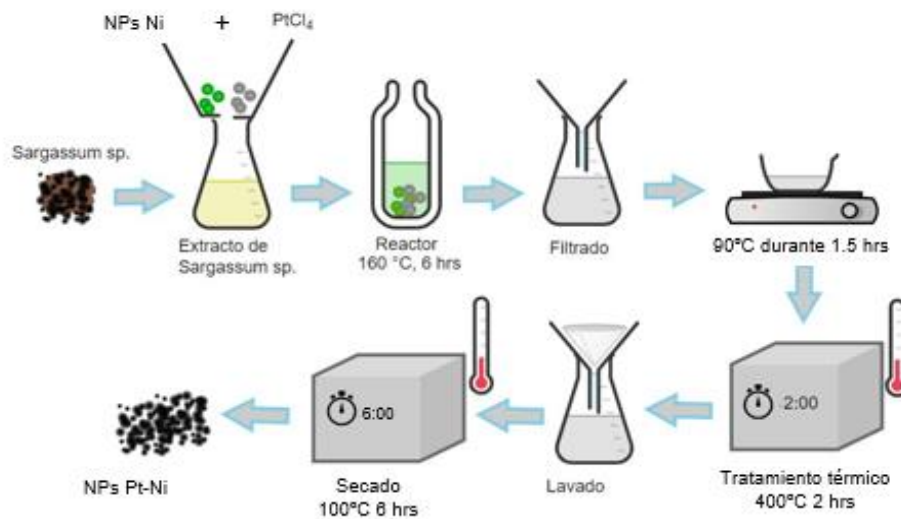


Figura 0.6 Proceso de obtención de NPs Pt-Ni DGS aplicando el método solvotérmico.

2.1.3. Biocarbones

De acuerdo a la metodología de K. Y. Pérez-Salcedo *et al.* [94] para obtener el biocarbón SKPH, se pesó una muestra de 5 g de sargazo molido y se realizó la activación, adicionando en relación 2:1 el peso de agente activador (KOH) con respecto al peso de sargazo molido.

En la figura 2.7 se muestra un diagrama general del proceso de obtención y activación del carbono a partir del sargazo, este proceso consistió: en una disolución de 10 g de KOH en 178 mL de agua desionizada para obtener una solución 1M a la que se adicionó la muestra de sargazo y se colocó en agitación a 400 rpm por una hora, seguido se filtró en filtro Whatman número 1 y se dejó secar a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 horas. Posteriormente, se realizó el proceso de pirólisis en un horno de tubo horizontal a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en una atmosfera inerte con un flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} . Finalmente, se realizó el lavado de la muestra; para lo cual se preparó una disolución de HCl 2 M con 16.26 mL de HCl al 37% en 250 mL de agua desionizada, con 1 gr de la muestra pirolizada y 100 mL de HCl 2 M se colocó en agitación y calentamiento a $95\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora a 240 rpm para remover impurezas orgánicas, seguido se filtró en filtro Whatman número 1 y se colocó en 200 mL de agua desionizada en agitación a 300 rpm, repitiéndose hasta alcanzar un pH de 7 en la muestra lavada [94].

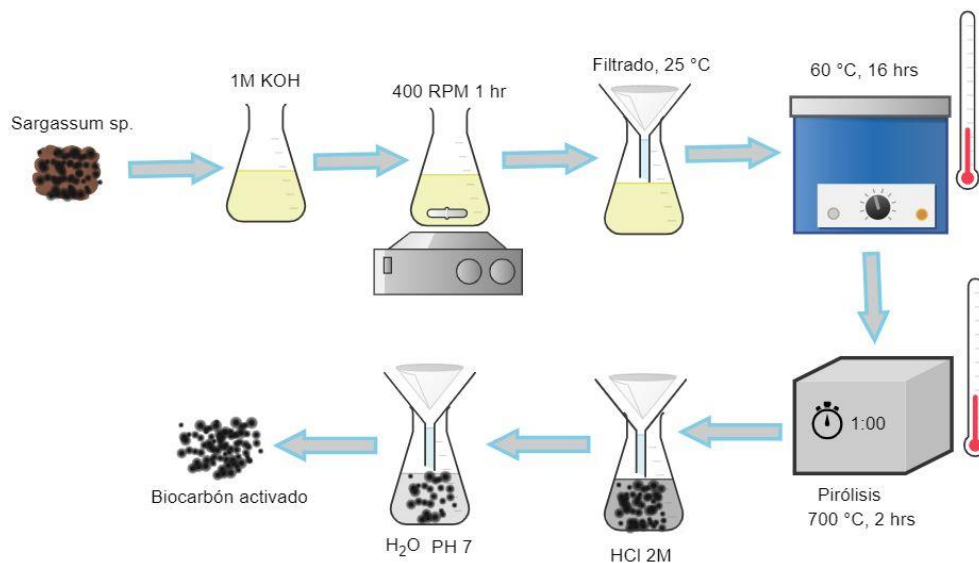


Figura 0.7 Proceso de activación in situ y pirólisis del *Sargassum sp.*

Las muestras de NPs Pt-Ni SGS y NPs Pt-Ni DGS se soportaron sobre el biocarbón SKPH y sobre el Vulcan XC-72, respectivamente para obtener los electrocatalizadores que fueron evaluados. Se utilizaron 3 mg de las muestras de NPs Pt-Ni (SGS y DGS) y se agregaron a 7 mg del soporte de carbón empleado (SKPH y carbón Vulcan XC-72). Después, se adiciono 1 mL de etanol al 96% de pureza como medio de dispersión para los NCs y se colocó en sonication durante 1 hora para facilitar la dispersión de los NPs en el soporte de carbón. Por último, se colocó en un horno de secado a 80 °C por 16 horas, a estas muestras se les denominó NPs Pt-Ni SGS/SKPH, NPs Pt-Ni DGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y NPs Pt-Ni DGS/Vulcan respectivamente. El esquema de obtención de las NPs soportadas en SKPH y Vulcan XC-72 es presentado en la figura 2.8.

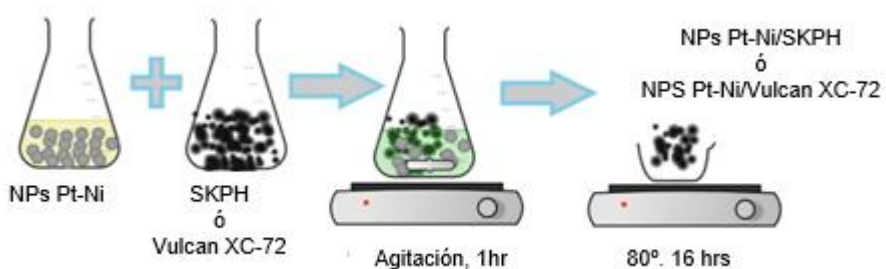


Figura 0.8 Esquema de obtención de los nanocatalizadores de Pt-Ni soportados sobre SKPH y Vulcan XC-72.

2.2. Caracterización fisicoquímica

En la figura 2.9 se presenta un diagrama de la caracterización fisicoquímica realizada a las NPs, a los biocarbones usados como soporte de los NCs y a los electrocatalizadores obtenidos. A continuación, se describen las técnicas empleadas en cada uno de los análisis realizados.

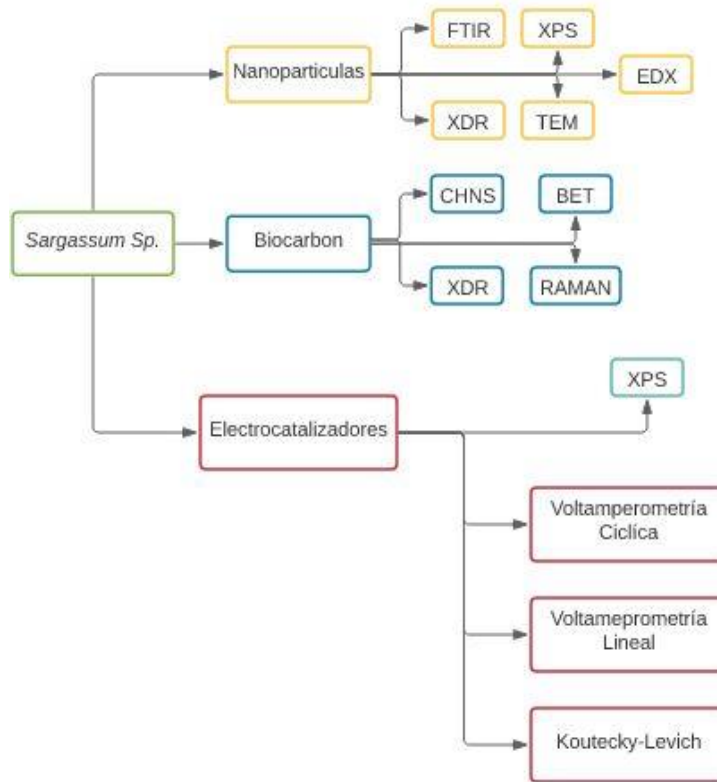


Figura 0.9 Diagrama de la caracterización físico-electroquímica de los materiales sintetizados.

2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizó el análisis de difracción de rayos X a las muestras de NPs, en un equipo Phaser 2 marca Bruker, cada una de las muestras se colocaron en portamuestras de silicio. Las condiciones de la prueba fueron a un ángulo inicial de 10° , un ángulo final de 80° y un incremento de 0.01° cada 0.5 segundos. Se analizaron cada una de las fases cristalinas y se determinó indirectamente la forma de las NPs, es decir, si las muestras son una aleación o se encuentran en un estado monocristalino. En el caso de los biocarbones la técnica fue empleada para determinar su grado de cristalinidad. Es importante mencionar, que la difracción de rayos en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo, así como la estabilidad térmica de una fase [95].

Ecuación de Scherrer

Se utilizó la ecuación de Scherrer para estimar el tamaño de cristalita de acuerdo a los espectros de difracción de rayos X, el cual se puede determinar por la amplitud de los picos encontrados usando la siguiente ecuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde:

D es el tamaño de cristal medido en Å

λ es la longitud de onda del rayo X ($\lambda = 0.154056$)

K es la constante de factor de forma de Scherrer ($K = 0.9$)

θ es el ángulo en el que se encuentra la máxima medición del pico a analizar

β es el ancho del pico a la altura media respecto de la máxima medición del pico (radianes) [96].

2.2.2. Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)

Este equipo permite caracterizar nanoestructuras, conocer los tamaños, morfología, características estructurales y composición elemental para materiales como: nanopartículas, nanotubos, grafenos, catalizadores, entre otros [97]. Se realizó una prueba TEM para conocer el tamaño, forma y distribución de las NPs obtenidas del extracto de sargazo, colocadas en un microscopio de transmisión de electrones marca FEI modelo Titan D3146 SuperTwin, las microscopias se llevaron a cabo a una magnificación de 245000 a 300 kV.

2.2.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El XPS es una técnica de análisis superficial, que fue utilizada para los NCs y los biocarbones con NPs soportadas, con el objetivo de determinar la composición química cualitativa y cuantitativa de cada elemento químico presente, así como la valencia o estado de oxidación de las primeras capas atómicas bajo la superficie de una muestra. La espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X, registra la energía cinética de los electrones emitidos, dando información de la composición atómica, estructura y grado de oxidación de una muestra. Calcula la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado [40, 41, 84, 96, 97].

Con la finalidad de determinar la composición de la superficie y el estado químico de los elementos presentes en los materiales, se realizó espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. El ajuste de los espectros utilizó como referencia la posición del C 1s a 284.85 eV y utilizando el software CasaXPS. A través del análisis de los espectros de alta resolución, la herramienta de CasaXPS permite determinar la composición de los estados químicos de los elementos presentes en las superficies de los materiales

2.2.4. Isotermas de adsorción/desorción mediante el método Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Esta prueba se realizó a los biocarbones para conocer la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante, la cual se puede determinar en una isoterma de adsorción. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc. [98].

2.2.5. Análisis Elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (CHNS)

El análisis elemental es una técnica que proporciona únicamente el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas, la cual fue empleada solamente para las muestras de biocarbones [99].

2.2.6. Espectrometría de infrarrojo por la transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se emplea en la caracterización de diferentes compuestos para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras. Esta técnica fue utilizada para las muestras de biocarbones y los biocarbones con NCs soportados, debido a su sensibilidad a la estructura, ya que reflejan las vibraciones características de los grupos de átomos y se emplea para identificar especialmente los grupos orgánicos [100]. Se realizaron las pruebas a una resolución de 4 cm^{-1} en un rango de entre 4000 a 450 cm^{-1} , en adición a los resultados obtenidos se les realizó una corrección de CO_2 y corrección de difracción del elemento de medición (realizados con herramientas del mismo equipo), además los resultados fueron normalizados para una mejor interpretación de los mismos.

2.2.7. Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica molecular que usa para proporcionar información adicional sobre los modos de frecuencia más baja y las vibraciones (inter e intramolecular) que permiten comprender la red cristalina y la estructura molecular de la columna vertebral de un compuesto [101]. En el caso de la caracterización de biocarbones esta técnica es muy importante para determinar el grado de grafitización de las muestras.

2.2.8. Espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDX)

La espectroscopia de rayos X dispersiva de energía es una técnica espectroscópica en la que se analizan los rayos X característicos generados a partir de la interacción haz de electrones y muestras para proporcionar la composición elemental de la muestra en la forma de espectros (histogramas) en los que se pueden identificar elementos individuales. Los picos en el espectro corresponden a líneas de rayos X características de un elemento específico. Así, el proporcionan caracterización química cuantitativa de las muestras [102]. Esta técnica es empleada para la caracterización de los NCs, con el objetivo de identificar los elementos individuales como el Pt y el Ni, en las muestras obtenidas.

2.3. Técnicas electroquímicas

2.3.1. Voltamperometría cíclica

Permite conocer la ventana electroquímica que tiene el material al reaccionar en una solución electroactiva, con el objetivo de determinar si el material será estable cíclicamente y con esto, contribuir a predecir el resultado de su aplicación en una celda de combustible [103].

Se realizaron voltamperometrías cíclicas (VC) para conocer la densidad de corriente de las muestras de NPs-Vulcan, NPs-SKPH, a las cuales se les adiciono 10 μ L de Nafion® y se colocaron en sonicated ultrasónico durante 30 minutos para generar una tinta catalítica de cada muestra. Este procedimiento fue repetido para el catalizador comercial de 20% Pt/C, donde 10 mg fueron disueltos en 1 mL de etanol al 96% y 10 μ L de Nafion® durante 30 minutos de sonicated. Todas las tintas catalíticas obtenidas de depositaron sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 5 mm de diámetro, se realizaron 4 depósitos de 2.5 μ L cada uno, con intervalos de 10 minutos de sonicated entre cada depósito para homogenizar la muestra hasta alcanzar 10

μL de tinta catalítica depositada sobre el electrodo. Para el montaje electroquímico, en una celda de 3 electrodos se colocaron 100 mL de H_2SO_4 0.5 M, un electrodo de referencia de calomel saturado, un contra electrodo de alambre de platino, un sistema burbujeador de cristal y el electrodo de trabajo de disco rotatorio con la tinta catalítica.

Para todas las muestras se utilizaron las mismas condiciones de pruebas, ventana de potencial de -0.25 V hasta 1 V contra el electrodo de calomel saturado. Este valor representa el potencial donde es posible caracterizar la ORR en H_2SO_4 a 0.5 M con un electrodo de referencia calomel saturado:

- 1.- Previo al inicio de las pruebas se realizó un burbujeo un flujo constante de nitrógeno durante 30 minutos, en la solución contenida en la celda con el arreglo de los electrodos conectados.
- 2.- Se realizó una activación con 40 ciclos de VC a una velocidad de escaneo de 50 mV s^{-1} durante un burbujeo constante de nitrógeno, a estos datos se les denomina CV1
- 3.- Se realizaron 2 ciclos de VC a una velocidad de escaneo de 20 mV s^{-1} con un burbujeo constante de nitrógeno, a estos datos se les denomina CV2
- 4.- Se realizó un ciclo de VC a una velocidad de rotación de 2000 rpm y una velocidad de escaneo de 5 mVs^{-1} en burbujeo constante de nitrógeno, a este dato se le denomina CV3.

2.3.2. Voltamperometría lineal

La voltamperometría es un método mediante el cual se puede obtener información sobre un determinado analito, obteniendo una gráfica de la intensidad de corriente medida en función del tiempo (lo que es lo mismo: en función del voltaje aplicado) [104].

Después realizar el proceso de activación y pruebas descritas en el apartado 2.3.1, se burbujeo en la misma celda de 3 electrodos un flujo de oxígeno por 20 minutos. Manteniendo el flujo de oxígeno se realizó una voltamperometría de barrido lineal por cada velocidad de rotación de 200, 400, 800, 1200, 1600 y 2000 rpm a una velocidad de escaneo de 5 mV s^{-1} .

2.3.2.1. Ecuación Koutecky-Levich

Se utiliza la relación lineal entre la densidad de corriente i y la velocidad de rotación $w^{1/2}$ expresada por la ecuación de Levich [105]:

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3}v^{-1/6}C^0\omega^{1/2} \quad (2)$$

ó

$$i_L = B\omega^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Dónde:

i_L = corriente límite de difusión

B = constante de Levich

ω = frecuencia angular, rad seg⁻¹ ó velocidad de rotación (si se usa velocidad de rotación, rpm, la constante 0.62 cambia a 0.2).

n = número de electrones transferidos en la ORR.

F = constante de Faraday = 96485 coulomb mol⁻¹

A = área geométrica del electrodo

D = coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito

ν = viscosidad cinemática del electrolito

C^0 = concentración de oxígeno en el electrolito (solubilidad).

En el caso de una reacción de reducción de oxígeno irreversible de primer orden:



En donde k es la constante de velocidad de la reacción de reducción, la reacción inversa es tan lenta que puede ignorarse. Puede expresarse de la siguiente manera:

$$i_k = nFkC_0^0 \quad (5)$$

Pero en un sistema donde se consideran tanto las aportaciones de transferencia de masa como de carga (control mixto) las densidades de corriente se combinan para producir la densidad de corriente total en la forma de la suma de recíprocos de la ecuación 2.2, la cual al sustituir 2.3 y 2.6 toma la forma conocida como la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkC_0^0} + \frac{1.6\nu^{\frac{1}{6}}}{nFC_0^0 D^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

Es la ecuación básica para la obtención de los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica, ya que permite la separación de las partes cinética y de transferencia de masa que componen la densidad de corriente total i . Experimentalmente se utilizó la ecuación 2.6 con las curvas corriente-potencial obtenidas a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio. Se analizó con gráficos de i^{-1} contra $\omega^{-1/2}$ la linealidad con una ordenada al origen igual a i_k^{-1} , del intercepto es posible por lo tanto obtener la constante de velocidad k para la

reacción electroquímica si se conoce la concentración de la especie en solución. La ecuación 2.7 tiene la forma:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

$$B = 0.62nFAD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C^0 \quad (8)$$

Donde al despejar el término n se determina el número de electrones transferidos en la zona mixta y es posible conocer la ruta de reacción que favorece el catalizador [105].

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se abordan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y electroquímica de las muestras correspondientes a las NPs, del extracto de *Sargassum sp.* y del biocarbón SKPH generado a partir de la misma fuente de biomasa. Del mismo modo, se analiza la caracterización electroquímica de las NPs soportadas en el biocarbón SKPH y el carbón comercial Vulcan XC72. También se realizó la discusión de resultados de acuerdo a las diferentes etapas de obtención de los productos generados. En la tabla 3.1 se presenta la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras.

Tabla 0.1: Nomenclatura de las muestras y su descripción.

MUESTRA	SIGNIFICADO
Sargazo	Muestra molida y tamizada de macroalga marina café <i>Sargassum sp.</i>
SE	Extracto de sargazo basado en agua desionizada y polvo de sargazo (<i>Sargassum sp.</i> Extract)
SE BHT	Extracto de sargazo basado en agua desionizada y polvo de sargazo antes del tratamiento hidrotérmico (<i>Sargassum sp.</i> Extract Before Hydrothermal Treatment)
SE AHT	Extracto de sargazo basado en agua desionizada y polvo de sargazo después del tratamiento hidrotérmico (<i>Sargassum sp.</i> Extract After Hydrothermal Treatment)
SE Pt-Ni SGS AHT	Disolución acuosa en relación 1:100 de extracto de sargazo con PtCl ₄ y NiCl ₄ después del tratamiento hidrotérmico (<i>Sargassum sp.</i> Extract with PtCl ₄ y NiCl ₄ using a Single Green Synthesis After Hydrothermal Treatment)
SE Pt-Ni DGS AHT	Disolución acuosa en relación 1:100 de extracto de sargazo con PtCl ₄ y NPs Ni después del tratamiento hidrotérmico (<i>Sargassum sp.</i> Extract with PtCl ₄ y NPs Ni using a Double Green Synthesis After Hydrothermal Treatment)
NPs Pt	Nanopartículas sintetizadas a partir de una disolución acuosa en relación 1:100 de extracto de sargazo con PtCl ₄ (Platinum Nanoparticles synthesized by dissolution of <i>Sargassum sp.</i> Extract)

NPs Ni	Nanopartículas sintetizadas a partir de una disolución acuosa en relación 1:100 de extracto de sargazo con NiCl ₄ (Nickel Nanoparticles synthesized by dissolution of <i>Sargassum sp.</i> Extract)
NPs Pt-Ni SGS	Nanopartículas sintetizadas a partir de una disolución acuosa en relación 1:100 de extracto de sargazo al 3M PtCl ₄ y 5M NiCl ₄ (Platinum-Nickel Nanoparticles synthesized by dissolution of <i>Sargassum sp.</i> Extract using a Single Green Synthesis)
NPs Pt-Ni DGS	Nanopartículas sintetizadas a partir de una disolución acuosa en relación 1:100 de extracto de sargazo al 3M PtCl ₄ y NPs Ni (Platinum-Nickel Nanoparticles synthesized by dissolution of <i>Sargassum sp.</i> Extract using a Single Green Synthesis)
SKPH	Biocarbón obtenido a partir de <i>Sargassum sp.</i>
NPs Pt-Ni SGS/SKPH	Electrocatalizador al ~7.88% peso de NPs Pt-Ni SGS sobre muestra SKPH
NPs Pt-Ni DGS/SKPH	Electrocatalizador al ~7.88% peso de NPs Pt-Ni DGS sobre muestra SKPH
NPs Pt-Ni SGS/Vulcan	Electrocatalizador al ~7.88% peso de NPs Pt-Ni SGS sobre Vulcan XC 72
NPs Pt-Ni DGS/Vulcan	Electrocatalizador al ~7.88% peso de NPs Pt-Ni DGS sobre Vulcan XC 72
Pt/C	Catalizador comercial de 20% contenido de platino sobre Vulcan XC 72

3.1. Biocarbones

3.1.1. Difracción de Rayos X (XDR)

Se realizó un análisis de difracción de rayos X a la muestra SKPH, figura 3.1. Se observa un pico ancho no bien definido en el ángulo 2θ cercano a 43° atribuido al plano (100) del carbón grafitico. Las bandas anchas indican la naturaleza amorfa de la muestra, característica de los biocarbones obtenidos a través de la pirólisis de biomasa como *Sargassum sp.* a altas temperaturas [106].

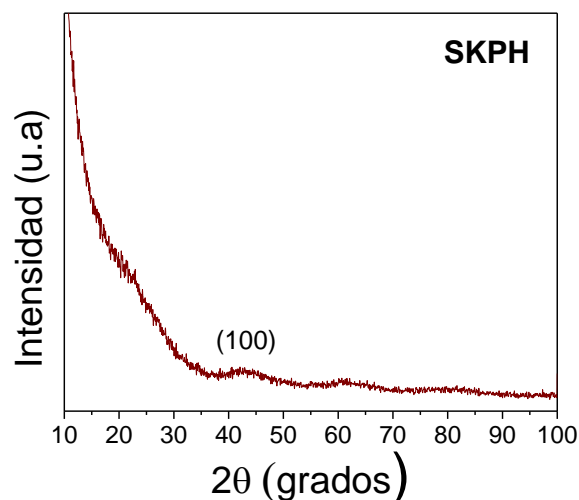


Figura 0.1 Espectro de difracción de rayos X de muestra SKPH [106].

3.1.2. Isotermas de adsorción/desorción mediante el método Brunauer, Emmett y Teller (BET)

En la figura 3.2 a) se presenta el isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra SKPH basado en residuos de extracto de *Sargassum sp.* con el análisis de área superficial mediante el método BET se calculó un área superficial de $1836.468 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dicho valor es importante para su uso como electrocatalizadores en distintas aplicaciones en la generación y almacenamiento de energía. Asimismo, se puede observar una isoterma cercana al tipo IV acorde a la clasificación IUPAC, indicando histéresis de tipo H4 asociada con el llenado de microporos que se encuentran comúnmente en carbones micro y mesoporosos, típica de sólidos constituidos de partículas aglomeradas que forman poros con forma de hendidura y/o con forma y tamaño no uniforme, así como micro y mesoporos en desorden; se observa la predominación de microporosidad en su mayoría entre 0 y 1.0 nm, mientras que el tamaño promedio de poro es de 1.80 nm calculado por análisis del método DFT. De igual modo, en la figura 3.2 b) se confirma la existencia de mesoporosidad prevista en la histéresis con un análisis del método BJH donde se muestra la distribución de tamaño de poro entre 2 nm – 20 nm [112, 113].

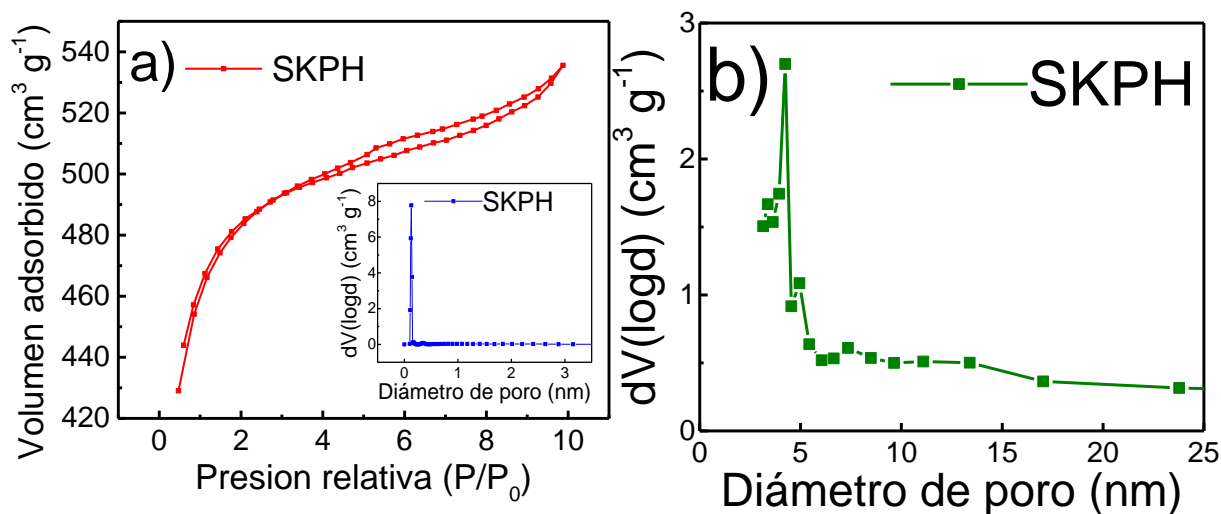


Figura 0.2: a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra SKPH y distribución por tamaño de microporos por análisis DFT y b) distribución por tamaño de mesoporos por análisis BJH.

3.1.3. Análisis elemental (CHNS)

Se realizó un análisis elemental CHNS para conocer el contenido de carbono que poseen las muestras de sargazo y SKPH, los resultados se presentan en la figura 3.2. donde se observa el incremento de 34.92% a 69.71% del contenido de carbón, confirmando la formación de material carbonoso después del tratamiento de pirólisis, de igual manera, se observa una disminución de 4.88% a 1.63% de hidrógeno posiblemente atribuido a la pérdida de compuestos orgánicos volátiles, así como el ligero aumento en el contenido de azufre que se podría atribuir al azufre residual posterior al tratamiento de pirólisis.

Tabla 0.2 Análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de la muestra SKPH.

Muestra	Contenido en peso (%)			
	Nitrógeno	Carbón	Hidrógeno	Azufre
Sargazo	0	34.92	4.88	1.02
SKPH	0	69.71	1.63	1.61

3.1.4. Espectroscopia Raman

Se realizó un análisis de espectroscopia Raman a la muestra SKPH, donde en la figura 3.3 se aprecia un pico en 1320 cm^{-1} correspondiente a la banda D asociada con el desorden en la red de carbono provocado por enlaces C-C y un pico en 1590 cm^{-1} correspondiente a la banda G de dominios grafiticos C=C. El grado de grafitización puede obtenerse considerando las intensidades de las bandas D y G (relación I_D/I_G), al realizar dicha relación se obtuvo un valor de $I_D/I_G = 1.40$, indicando una predominación de carbón con estructura carbonosa desordenada. Esto concuerda con el resultado obtenido de la prueba XDR, donde predomina la naturaleza amorfa característica de los biocarbones [114, 115].

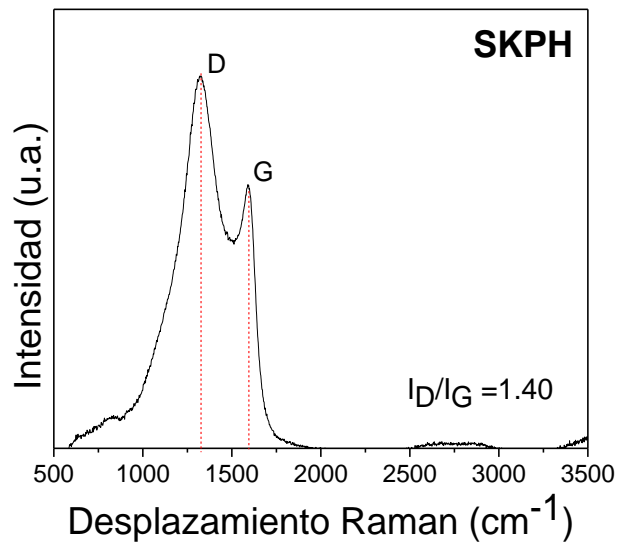


Figura 0.3 Espectro Raman correspondiente a la muestra SKPH.

3.2. Nanopartículas

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de las NPs sintetizadas por un método solvotérmico basado en extracto de *Sargassum sp.* Se calculó el tamaño de cristalita en todas las muestras utilizando la ecuación de Scherrer.

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 3.4 se observan en la muestra de NPs Pt picos definidos del Pt⁰ en los ángulos 2θ: 39.90°, 46.49°, 67.62° y 81.31° pertenecientes a los planos (111), (200), (110), (220) y (330) del platino metálico respectivamente, con estructura del tipo cúbica centrada en las caras (FCC) con un tamaño de cristalita de 16.80-17.20 nm obtenido mediante la ecuación de Scherrer. Mientras en la muestra NPs Ni picos se aprecian en los ángulos 2θ: 37.25°, 43.33°, 62.76°, 75.62° y 79.38° pertenecientes a las caras cristalinas (101), (012), (110), (220) y (222) del óxido de níquel respectivamente, con estructura del tipo FCC [51,111,112]. Estos resultados confirman una reducción metálica (parcial) a través de la síntesis verde produciendo estructuras cristalinas de Ni en estado Ni⁺², como fue reportado por A.A. Olajire y A.A. Mohammed [112] quienes describieron la formación de estructuras cristalinas de NiO sintetizadas a partir de una solución acuosa de hojas de *Ananas comosus*. Se calculó el tamaño de cristalita obteniéndose un tamaño entre 27 y 27.50 nm.

En la muestra NPs Pt-Ni SGS se observan picos de los planos (111) y (200) con estructura del tipo FCC asociados al Pt⁰ con un tamaño de cristalita de entre 17.10-17.60 nm y picos correspondientes a los planos (101) y (012) del NiO con estructura del tipo FCC, lo que podría indicar una interacción entre los átomos de Ni y Pt que ocasionan un cambio en el parámetro de red de la estructura cristalina de la muestra [113]. De igual modo, en la figura 3.4 donde los asteriscos corresponden al Pt y las cruces al Ni, se exhibe el espectro de difracción de rayos X de la muestra NPs Pt-Ni DGS, la en la cual comparada con la muestra con NPs SGS se aprecia un ensanchamiento de los picos correspondientes a los planos (111) y (200) del Pt metálico y la aparición de un pico de Ni metálico en 2θ: 44.53° correspondiente al plano (111) lo que pudiese indicar una reducción metálica con mejores resultados para el Ni, donde los planos observados se poseen estructura del tipo FCC asimismo, el ensanchamiento mencionado podría atribuirse a un cambio en el tamaño de cristalita con un tamaño de 16.71-17.10 nm [40,51].

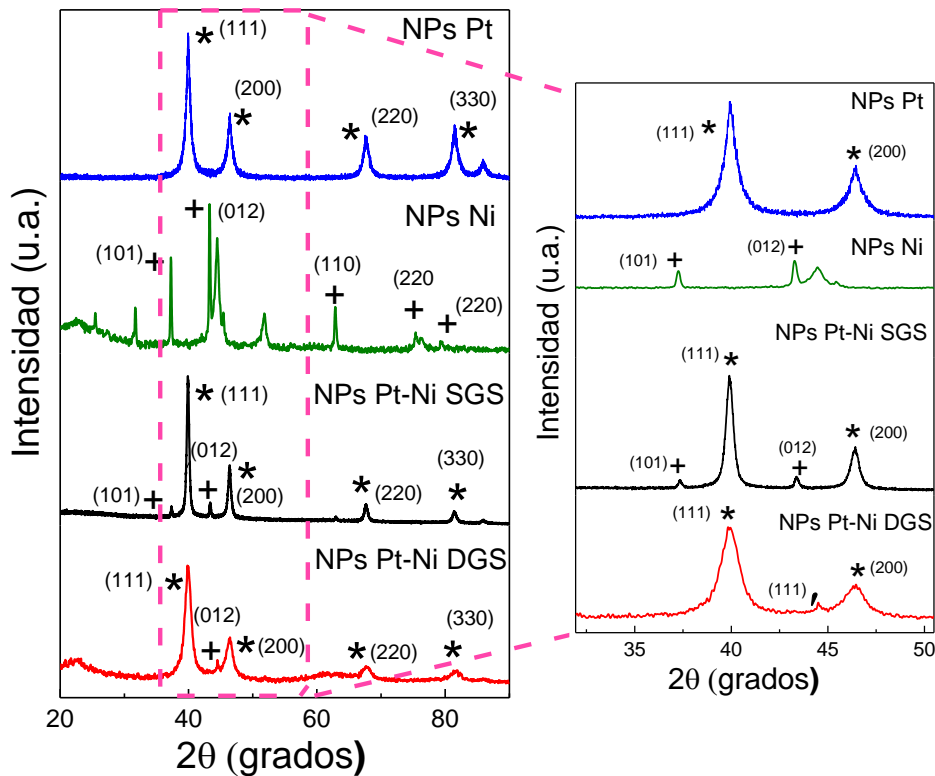


Figura 0.4 Espectros de difracción de rayos X de las muestras NPs Ni, NPs Pt y NPs Pt-Ni SGS y NPs Pt- Ni DGS con un acercamiento de los planos cristalinos.

3.2.2. Espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDX)

Se realizó un análisis EDX para conocer la composición química de la muestra NPs Pt-Ni SGS, figura 3.5. La cuantificación de la composición química es presentada en la tabla 3.3, donde se muestra un porcentaje mayor de Pt con un 26.29% e.p., comparado con el del Ni donde se obtuvo un valor de 3.05% e.p., el 1.76% e.p. del Cl podría atribuirse su origen a una reducción parcial de las sales empleadas para la síntesis, mientras que el C en 68.23% e.p. y O en 2.20% e.p; podrían deberse a la atmósfera oxidante empleada durante el tratamiento térmico y a la estructura orgánica del extracto de sargazo. Considerando que la muestra analizada se trata del catalizador sin el soporte, la relación nominal fue de 1 Ni/ 1.97 Pt/ 23.84 C en contraste con la relación obtenida después de la síntesis la cual fue de 1 Ni/ 26.97 Pt/ 68.71 C lo cual puede estar dado a una pérdida de níquel dada una reducción parcial de la sal precursora de Ni y su pérdida durante el lavado, mientras que el incremento de Pt puede estar atribuido a una mejor reducción del PtCl_4 .

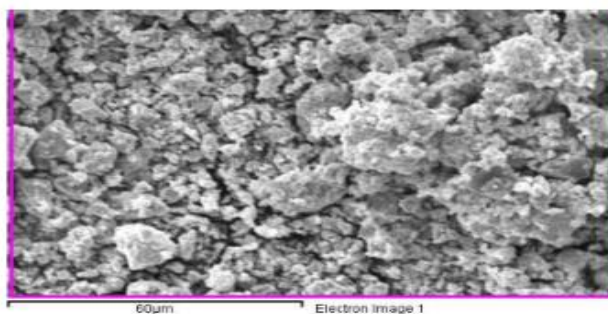


Figura 0.5 Imagen obtenida en la prueba EDX de la muestra NPs Pt-Ni SGS.

Tabla 0.3 Porcentaje atómico de la muestra de NPs Pt-Ni SGS obtenida por EDX.

Muestra	Composición química por EDX (% e.p)					
	Platino	Níquel	Cloro	Carbono	Oxígeno	Otros
NPs Pt-Ni	26.29	1.01	1.76	68.23	2.20	0.51

3.2.3. Espectrometría de infrarrojo por la transformada de Fourier (FTIR)

Se determinaron los principales grupos funcionales que intervienen en la síntesis verde de las nanopartículas bimetálicas Pt-Ni, se realizaron pruebas de FTIR a las muestras SE AHT, SE BHT, SE Pt-Ni AHT SGS y SE Pt-Ni AHT DGS.

En la figura 3.6 se presentan los espectros obtenidos en esta prueba para cada una de las muestras, se observan bandas principales alrededor de los $3375\text{-}3442\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los grupos funcionales OH en la muestra SE BHT, en los cuales se aprecia un ligero desplazamiento del número de onda para las muestras AHT lo cual podría estar atribuido al tratamiento hidrotérmico. Asimismo, se puede apreciar en las muestras una banda en el rango de los $1640\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ característica de los enlaces del grupo C=C.

En la muestra SE BHT se presenta un pico en 1350 cm^{-1} atribuido a compuestos que favorecen la reducción metálica de sales precursoras, este pico se divide en dos después de aplicarse el tratamiento hidrotérmico en las muestras AHT donde los rangos son los siguientes: a) un rango de $1350\text{-}1422\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a enlaces de tipo C-H en vibración de flexión dentro del plano de los grupos carbonilos asociados con el alginato, lignina y fenoles y b) grupos funcionales S=O (ésteres sulfatados) en el rango de los 1200 cm^{-1} asociados a compuestos presentes en el sargazo; los cuales podrían contribuir a la reducción química de los elementos de interés para el

proyecto de investigación. También se observó una región en el rango de los 1060-1073 cm^{-1} que indica varias modalidades de enlaces como deformaciones de C-H, enlaces C-O o enlaces C-C pertenecientes a carbohidratos, terpenoides y polisacáridos procedentes de la materia prima (*Sargassum sp.*) los cuales incrementan su concentración en las muestras después de realizarse el tratamiento hidrotérmico y podrían contribuir a la reducción de las sales metálicas precursoras [105–109].

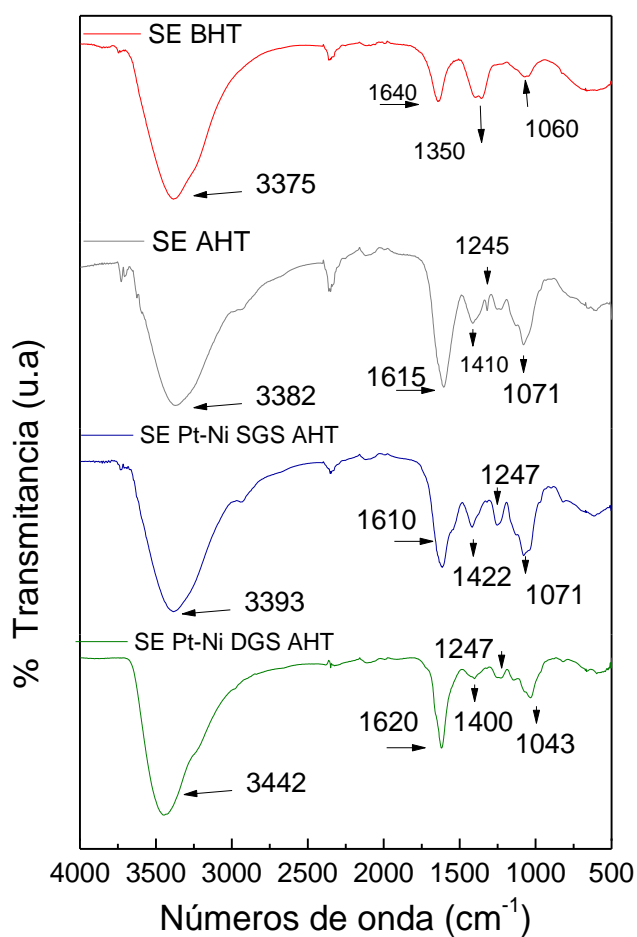


Figura 0.6 Espectro FTIR de las muestras SE BHT, SE AHT, SE Pt-Ni SGS AHT y SE Pt-Ni DGS.

3.2.4. Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)

Se obtuvo la imagen mediante TEM de la muestra NPs Pt-Ni SGS como se aprecia en la figura 3.7, donde se confirma la formación de las NPs empleando como agente reductor el *Sargassum sp.*, es posible observar nanopartículas aglomeradas con una morfología no bien definida cercana a esférica de un tamaño de aproximadamente 20-25 nm [119].

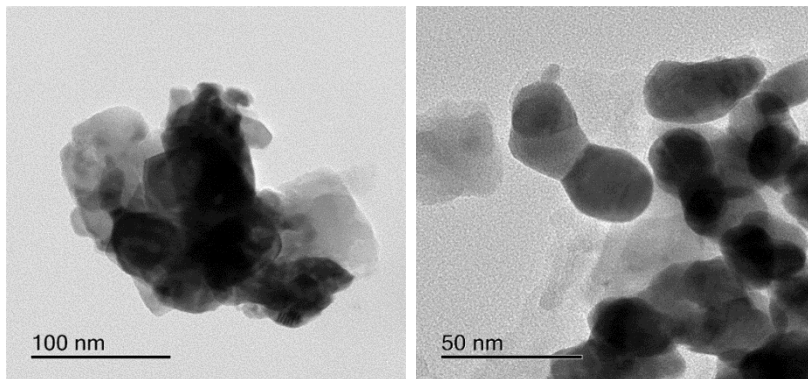


Figura 0.7 Micrografía TEM de la muestra NPs Pt-Ni SGS.

3.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En la figura 3.8 se muestra el espectro XPS del catalizador NPs Pt-Ni SGS, donde se encontró la presencia de carbón, oxígeno, níquel y platino. Siendo el contenido de Pt (5.98 % at.) más predominante que el contenido de Ni (1.14 % at.). La presencia de la región O 1s en la energía de enlace correspondiente a enlaces tipo C-O se podría atribuir a la atmosfera oxidante empleada durante el tratamiento térmico. Realizando la deconvolución del espectro correspondiente a carbón C 1s para dicha muestra, se encontraron energías de enlace en 285.12, 286.51 y 288.64 eV, correspondientes a los enlaces de tipo C – C, C – O – C y O – C = O respectivamente, a su vez, en la región Ni 2p predomina el Ni⁺² lo que podría indicar NPs de óxido de Ni que pueden promover el transporte de protones y electrones en la superficie [120], mientras que en la región Pt 4f se exhiben picos en 71.43, 72.72, 76 y 77.40 eV correspondientes al Pt en estado Pt⁰, Pt⁺² y Pt⁺⁴, donde la predominancia de los estados reducidos sin llegar a Pt metálico podría atribuirse a una reducción parcial de la sal precursora durante la síntesis, sin embargo la presencia de Pt se corrobora en los resultados de este catalizador durante el análisis XDR en la cual la presencia de Pt se exhibe con picos definidos en los espectro de rayos X [109–111].

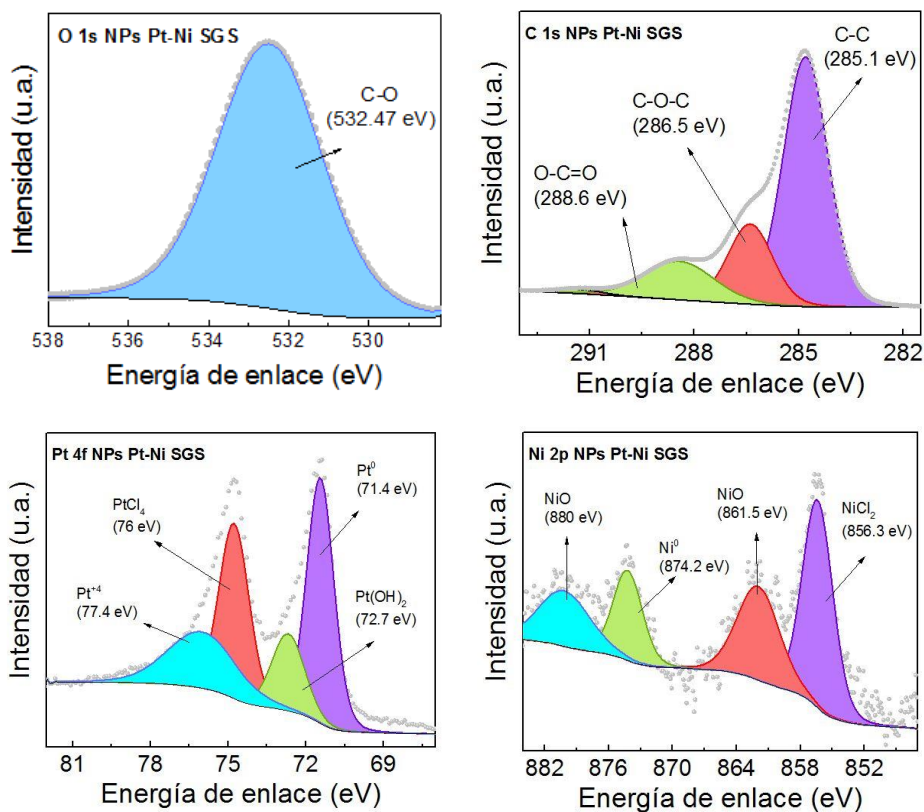


Figura 0.8 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C 1s, Ni 2p y Pt 4f de la muestra de NPs Pt-Ni SGS.

El análisis de concentración atómica relativa para la muestra es presentado en la tabla 3.4, donde se deja en evidencia que el enlace tipo C-C es el de mayor presencia en la región C 1s, mientras que el estado químico predominante en la región Ni 2p es Ni⁺² y el Pt⁺⁴ se exhibe mayoritariamente en la región Pt 4f.

Tabla 0.4 Información de la composición química de la superficie de la muestra de NPs Pt-Ni SGS mediante la técnica XPS.

Muestra	Región	Especie/ Estado de oxidación	Energía de enlace (eV)	Concentración atómica relativa (% at.)
NPs Pt-Ni SGS	O 1s	C-O	532.47	100
	C 1s	C-C	285.12	69.7
		C-O-C	286.51	21.
		O-C=O	288.64	9.3

	Ni 2p	NiCl ₂	856.32	40.2
		NiO	861.54	25
		Ni ⁰	874.22	16.75
		NiO	880	18.05
	Pt 4f	Pt ⁰	71.43	29
		Pt(OH) ₂	72.72	14
		PtCl ₄	76	21
		Pt ⁺⁴	77.40	36

La figura 3.9 se muestra la deconvolución de la región de fotoemisión C 1s de los electrocatalizadores NPs Pt-Ni SGS/ SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH donde las muestras con soporte de biocarbón exhiben un 5% más de presencia de carbón comparadas con los electrocatalizadores con soporte Vulcan (valor promedio de 90.23% at.), esto podría estar atribuido al soporte de biomasa. Es notable encontrar en los espectros de alta resolución XPS de la figura 3.9 que las muestras energías de enlace ~284.80, ~286.30 y ~288.40 eV de enlaces tipo C-C, C-O-C y C=O característicos de carbones obtenidos de la biomasa, corroborando lo obtenido en los resultados de las pruebas de caracterización realizadas al biocarbón SKPH, en contraste con los espectros de alta resolución XPS de la figura 3.9 correspondientes las muestras con soporte Vulcan poseen en la región C 1s energías de enlaces alrededor de ~292 y ~295eV que podrían atribuirse a la combinación del carbón con la reducción parcial de las sales precursoras. En la figura 3.9 se presentan los espectros de alta resolución XPS donde se encuentra presencia de la región O 1s en energías de enlace ~532.81 eV atribuida a enlaces O-C en los electrocatalizadores, lo que sugiere que la energía de enlace encontrada se podría atribuir a la atmósfera oxidante empleada durante el tratamiento térmico y a enlaces oxígeno-metal [106–109].

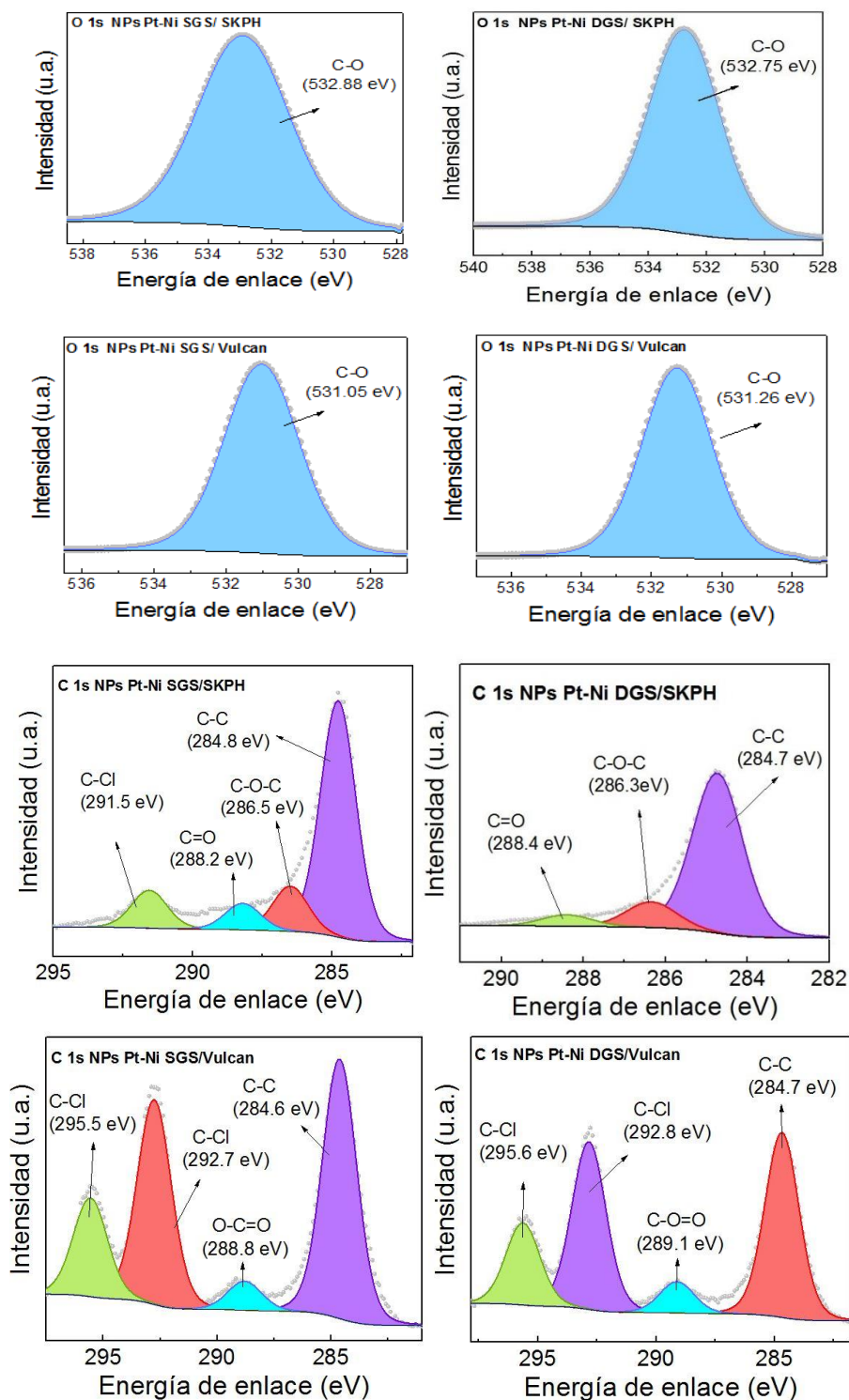
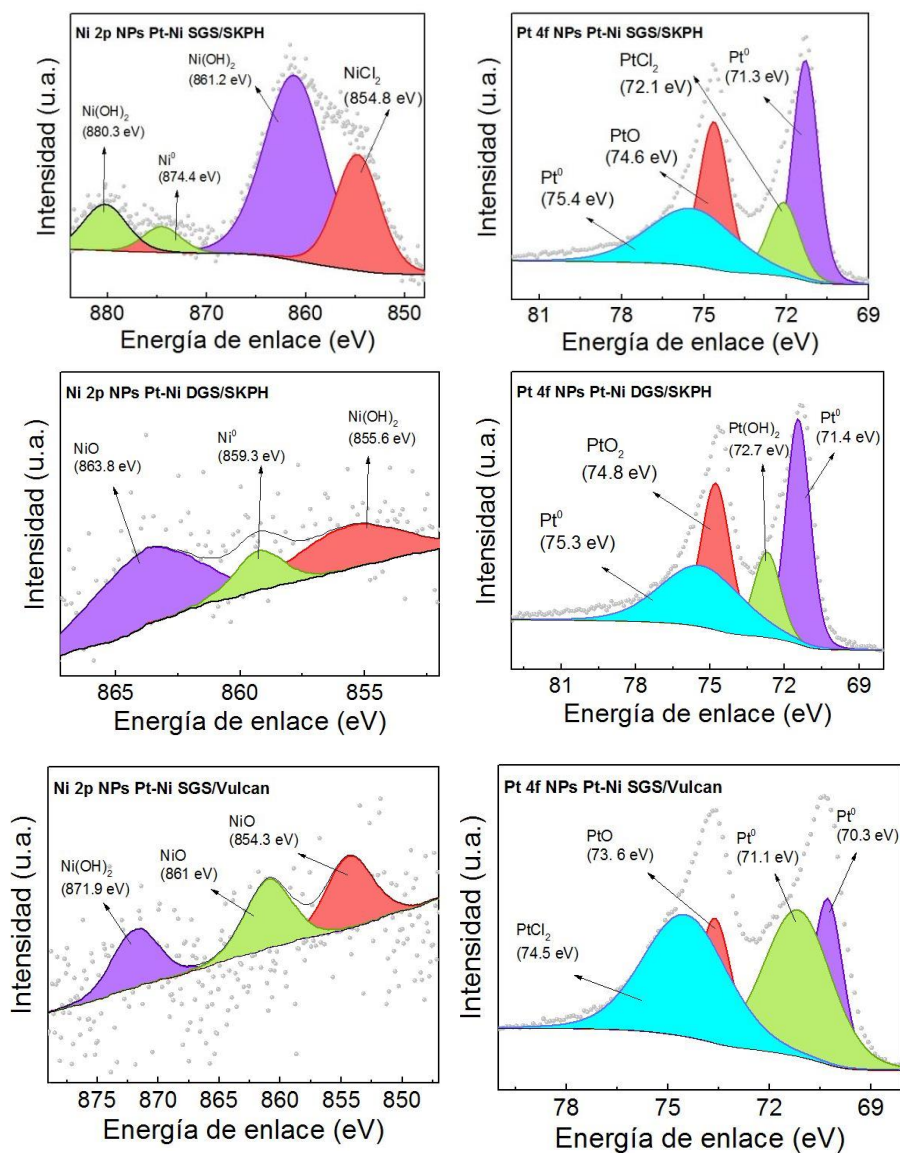


Figura 0.9 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C 1s y O 1s de las muestras de NPs Pt-Ni DGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y NPs Pt-Ni DGS/Vulcan

El análisis superficial de las muestras NPs Pt-Ni SGS/ SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH presentado en la figura 3.10 indico una mayor presencia de Pt (2.14 % at.) en el electrocatalizador con NPs Pt-Ni SGS frente a la muestra con NPs Pt-Ni DGS (1.57% at.) respectivamente, mientras que en las muestras con soporte Vulcan el contenido promedio de Pt es inferior (1.37% at.); En la región Pt 4f de los electrocatalizadores se presenta predominancia del Pt en estado metálico y óxido de platino de alrededor de 62% para las muestras con soporte SKPH. El níquel contenido en las muestras de los electrocatalizadores con soporte SKPH y Vulcan es inferior al 1% at, donde en la región Ni 2p se exhibe predominancia de Ni⁺² lo que podría indicar NPs de óxido de Ni que pueden promover el transporte de protones y electrones en la superficie [106–109].



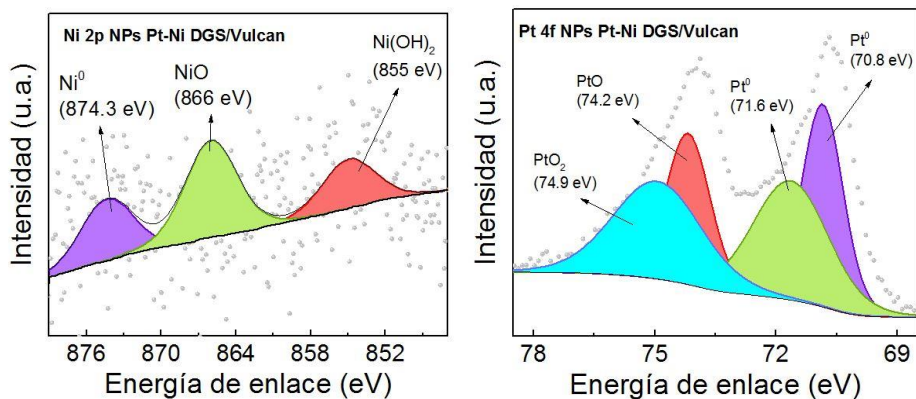


Figura 0.10 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, Ni2p y Pt4f de las muestras de NPs Pt-Ni DGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/SKPH, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y NPs Pt-Ni DGS/Vulcan.

Región	Muestra					
	NPs Pt-Ni SGS/SKPH			NPs Pt-Ni DGS/SKPH		
	Especie/ Estado de oxidación	Energía de enlace (eV)	Concentración atómica relativa (% at.)	Especie/ Estado de oxidación	Posición del pico (eV)	Concentración atómica relativa (% at.)
O 1s	O-C	532.47	100	O-C	532.47	100
C 1s	C-C	284.80	68.40	C-C	284.77	81.30
	C-O-C	286.50	13	C-O-C	286.31	14
	C-Cl	291.53	10.90	C=O	288.42	5.70
	C=O	288.26	7.70	ND	ND	ND
Ni 2p	Ni(OH) ₂	861.26	57.90	NiO	863.80	55.45
	NiCl ₂	854.81	26.70	Ni(OH) ₂	855.61	31.14
	Ni ⁰	874.40	5	Ni ⁰	859.30	13.41
	Ni(OH) ₂	880.37	10.4	ND	ND	ND

Pt 4f	Pt ⁰	71.31	32.80	Pt ⁰	71.40	31.10
	PtO	74.65	24.70	PtO ₂	74.88	24.90
	PtCl ₂	72.15	13.50	Pt(OH) ₂	72.73	13.50
	Pt ⁰	75.41	29	Pt ⁰	75.31	29.50

Tabla 0.5 Información de la composición química de la superficie de las muestras NPs Pt-Ni DGS/SKPH y NPs Pt-Ni SGS/SKPH mediante la técnica XPS.

A partir del análisis de concentración atómica relativa para las muestras NPs Pt-Ni SGS/SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH resumido en la tabla 3.5, es posible observar en la región C 1s predominancia del enlace C-C, mientras que el estado químico predominante en la región Ni 2p es Ni⁺² y el Pt⁺⁴ se exhibe mayoritariamente en la región Pt 4f.

El análisis de concentración atómica relativa para las muestras NPs Pt-Ni DGS/Vulcan y NPs Pt-Ni SGS/Vulcan resumido en la tabla 3.6, exhibe predominancia del enlace tipo C-C en la región C 1s para ambas muestras, a su vez en la región Ni 2p el Ni⁺² se presenta mayoritariamente y el contenido de Ni⁰ se hace presente en la muestra con NPs DGS. De igual modo, es posible observar en la región Pt 4f una predominación del Pt⁰.

Tabla 0.6 Información de la composición química de la superficie de las muestras NPs Pt-Ni DGS/Vulcan y NPs Pt-Ni SGS/Vulcan mediante la técnica XPS.

	Muestra					
	NPs Pt-Ni SGS/Vulcan			NPs Pt-Ni DGS/Vulcan		
Región	Especie	Energía de enlace (eV)	Concentración atómica relativa (% at.)	Especie	Energía de enlace (eV)	Concentración atómica relativa (% at.)
O 1s	O-C	531.05	100	O-C	531.26	100
C 1s	C-C	284.61	43.90	C-C	284.77	39.70
	O-C=O	288.82	4.90	O-C=O	289.12	6.70
	C-Cl	292.77	34.60	C-Cl	292.82	36

	C-Cl	295.50	16.70	C-Cl	295.66	17.6
Ni 2p	NiO	854.32	36.30	Ni(OH) ₂	855	23.66
	Ni(OH) ₂	861	34.55	NiO	866	46.48
	NiO	871.90	29.15	Ni ⁰	874.30	29.86
Pt 4f	Pt ⁰	70.31	17.20	Pt ⁰	70.88	25.50
	Pt ⁰	71.10	33.80	Pt ⁰	71.65	27.50
	PtCl ₂	73.64	13.80	PtO	74.27	20.50
	PtO	74.50	35.20	PtO ₂	74.95	26.50

3.3. Electrocatalizadores

3.3.1. Voltamperometría cíclica

En el voltamperograma presentado en la figura 3.11 a), se pueden observar las tres regiones características de electrocatalizadores basados en Pt: i) la oxidación del hidrógeno con la presencia de picos entre 0.00 y 0.40 V/RHE originados por la adsorción/desorción de hidrógeno y que también se encuentra asociado al plano cristalino (110) del Pt; ii) entre 0.40 y 0.70 V/RHE se aprecia el efecto de la doble capa electroquímica en la interfase electro-electrolito; y iii) el barrido en el sentido anódico y la reducción de oxígeno (barrido sentido catódico).

En la figura 3.11 b) y la figura 3.11 c) correspondiente a la de la muestra NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y muestra NPs Pt-Ni DGS/Vulcan se observa un pico poco definido a 0.8 V/RHE relacionado con la ORR. Además, en ambas muestras se encuentra el área correspondiente a la doble capa capacitiva la cual es ligeramente más ancha respecto a la del Pt/C lo cual podría deberse a un comportamiento capacitivo.

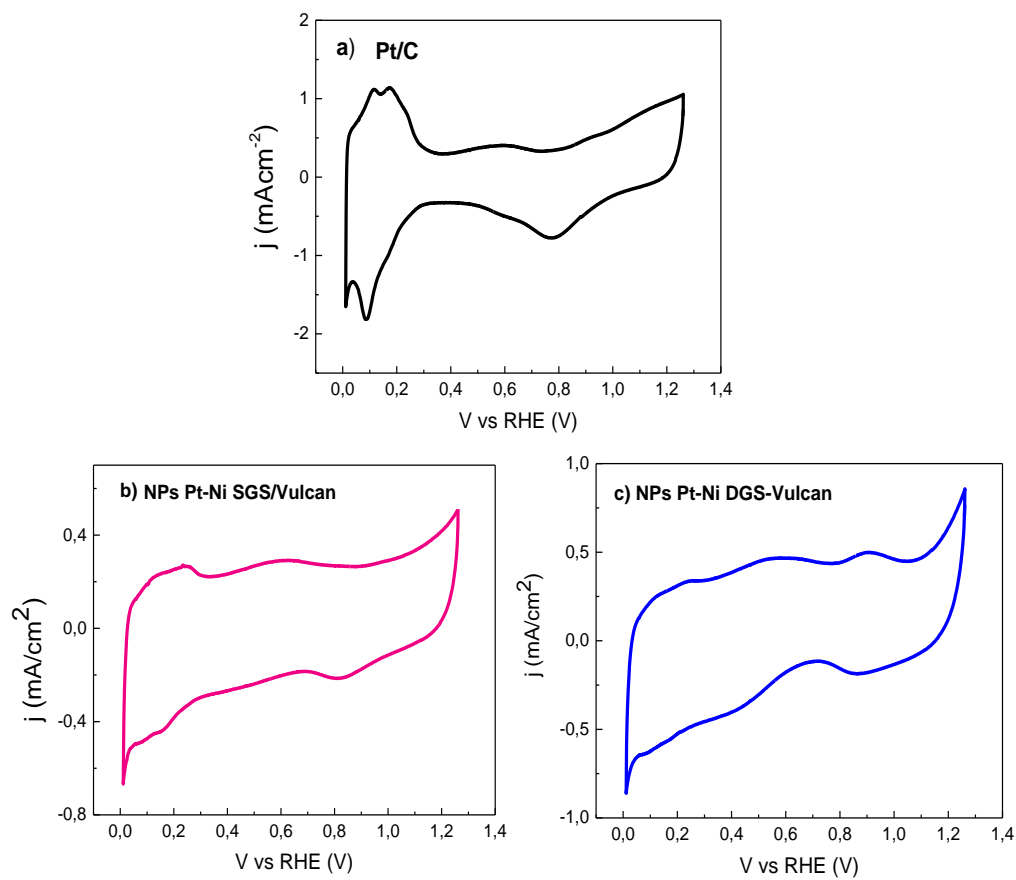


Figura 0.11 Voltamperograma cíclico en una solución 0.5 M de H_2SO_4 bajo saturación de N_2 a una velocidad de 20 mV s^{-1} de las muestras: a) catalizador comercial Pt/C. b) NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y c) NPs Pt-Ni DGS/Vulcan.

Los CVs de NPs Pt-Ni SGS/SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH son mostradas en la las figuras 3.12 a) y 3.12 b) donde se observa que ambas muestras presentan diferencias en su comportamiento electroquímico con relación al catalizador comercial y a las muestras con NPs soportadas sobre Vulcan debido a que presentan picos pocos definidos correspondientes a la ORR entre los potencial 0.55-0.70 vs RHE y el área correspondiente a la doble capa es más ancha que la

muestra Pt/C lo cual podría estar atribuido al área superficial ($1836.468 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) del material de soporte SKPH.

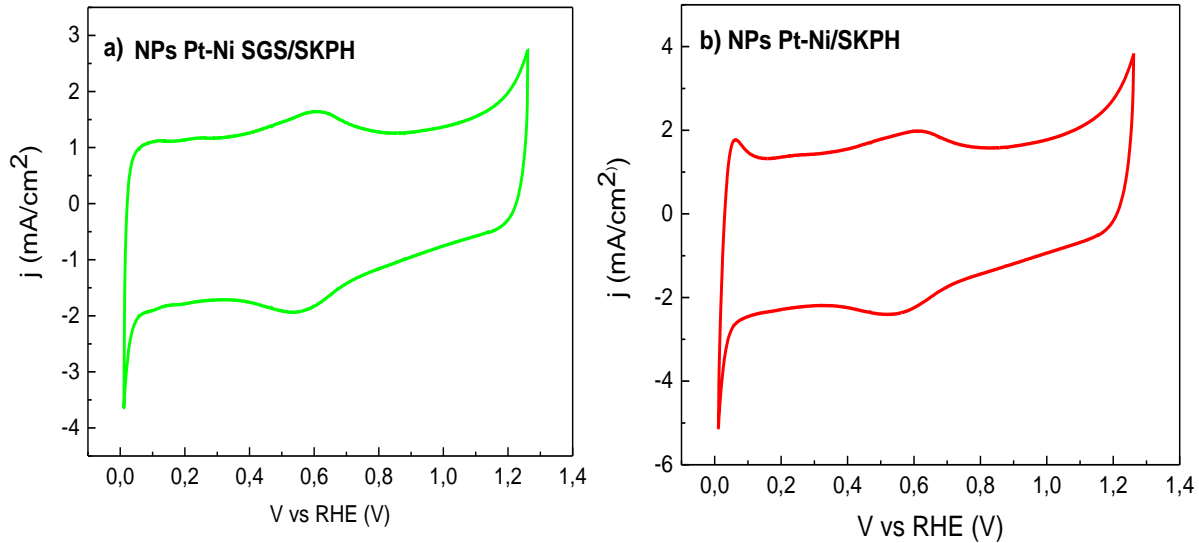


Figura 0.12 Voltamperograma cíclico en una solución 0.5 M de H_2SO_4 bajo saturación de N_2 a una velocidad de 20 mV s^{-1} de las muestras: a) NPs Pt-Ni SGS/SKPH y b) NPs Pt-Ni DGS/SKPH.

En la figura 3.13 se presenta una gráfica comparativa de las VC realizadas, se observa un comportamiento similar cuasi-rectangular de las muestras soportadas en SKPH posiblemente atribuido al área superficial del soporte de biocarbón, mientras que las muestras soportadas en carbón Vulcan presentan una aparente menor actividad catalítica respecto al catalizador comercial lo cual podría estar dado a una aglomeración de las nanopartículas.

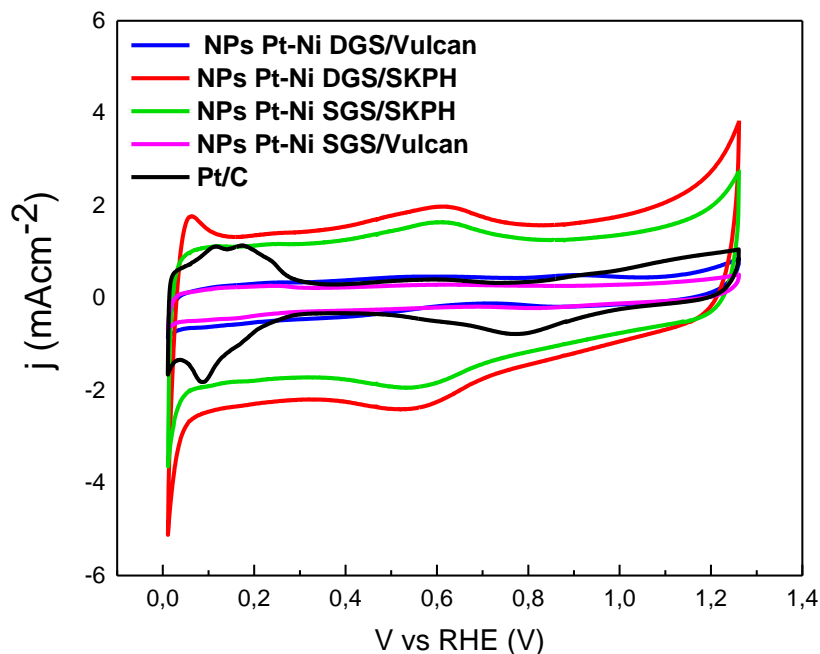


Figura 0.13 Voltamperograma cíclico en una solución 0.5 M de H_2SO_4 bajo saturación de N_2 a una velocidad de 20 mV s^{-1} de las muestras Pt/C, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan, NPs Pt-Ni DGS/Vulcan, NPs Pt-Ni SGS/SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH.

3.3.2. Voltamperometría lineal

En la figura 3.14 a) para la muestra Pt/C se observa la respuesta típica del catalizador comercial en la zona mixta (aportación de transferencia de masa y aportación de transferencia de carga) bien definida y un potencial de inicio de 0.886 V vs RHE .

En la figura 3.14 b) correspondiente a la muestra NPs Pt-Ni SGS/Vulcan no se revela una corriente límite aparente, también se observa un potencial de inicio más negativo en comparación al catalizador comercial en 0.857 V vs RHE y una densidad de corriente cercana a 1.2 mA cm^{-2} mientras la figura 3.14 c) correspondiente a la muestra NPs Pt-Ni DGS/Vulcan exhibe un potencial de inicio de 0.888 V vs RHE lo cual es más positivo en comparación con la muestra Pt/C aunado a una ausente corriente límite aparente y una densidad de corriente que se aproxima a 1.2 mA cm^{-2} ,

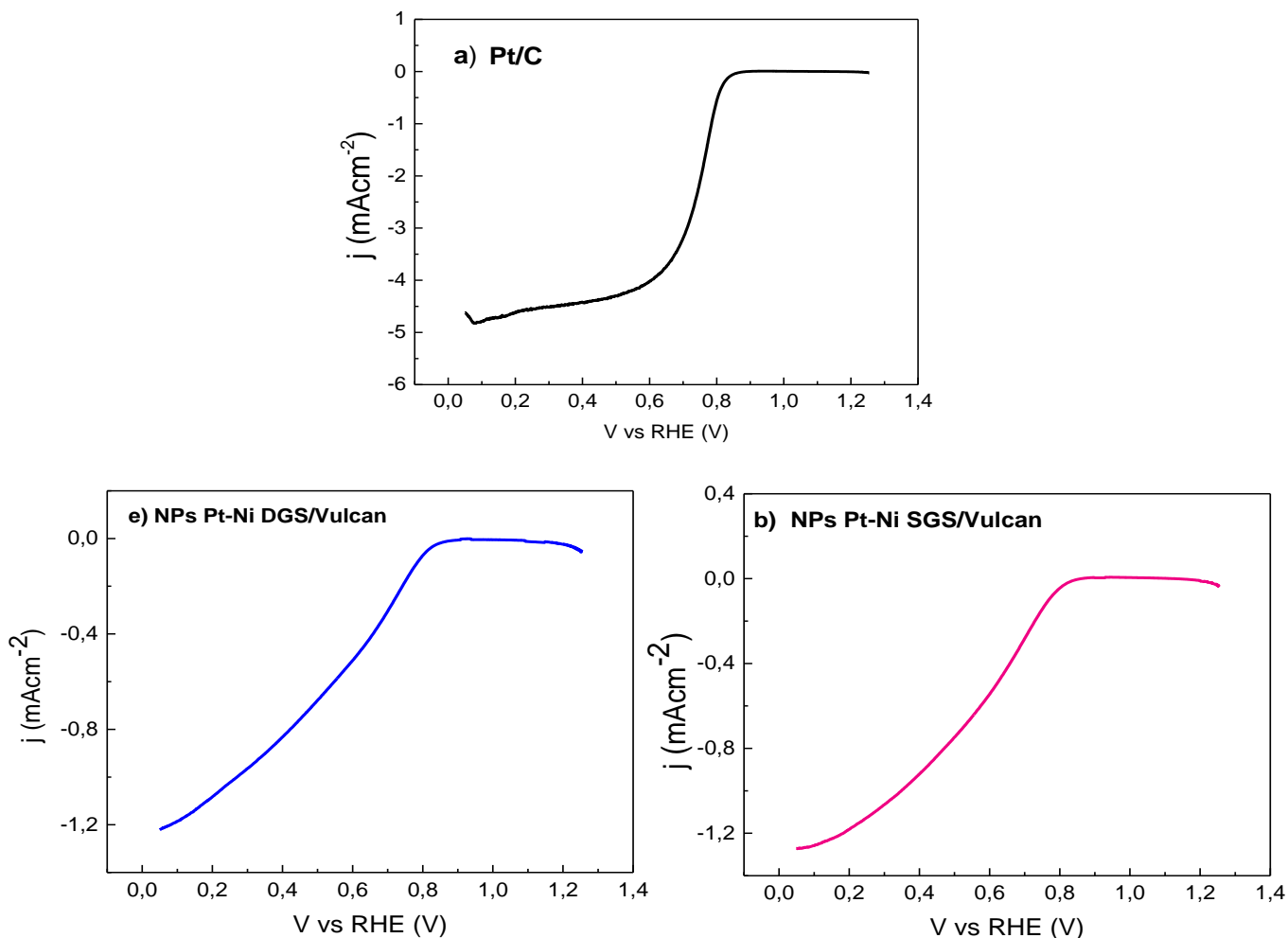


Figura 0.14 Voltamperogramas a una velocidad de 5 mV s^{-1} a 2000 rpm de las muestras: a) catalizador comercial Pt/C, b) NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y c) NPs Pt-Ni DGS/Vulcan.

En la figura 3.15 a) correspondiente a la muestra NPs Pt-Ni SGS/SKPH se observa un incremento en la densidad de corriente comparada con las muestras de la figura 3.14 b) y 3.14 c) con una corriente limite aparente en un valor cercano a 5 mA cm^{-2} similar al del catalizador comercial, donde dicha aportación en la densidad de corriente puede estar asociada en gran medida con el soporte SKPH, además de un potencial de inicio más positivo en comparación con la muestra Pt/C con un valor de 0.860 V vs RHE , mientras tanto en la figura 3.15 correspondiente al electrocatalizador muestra NPs Pt-Ni DGS/SKPH es posible observar una no bien definida corriente limite aparente con un valor próximo a 4 mAcm^{-2} y un potencial de inicio 0.880 V vs RHE .

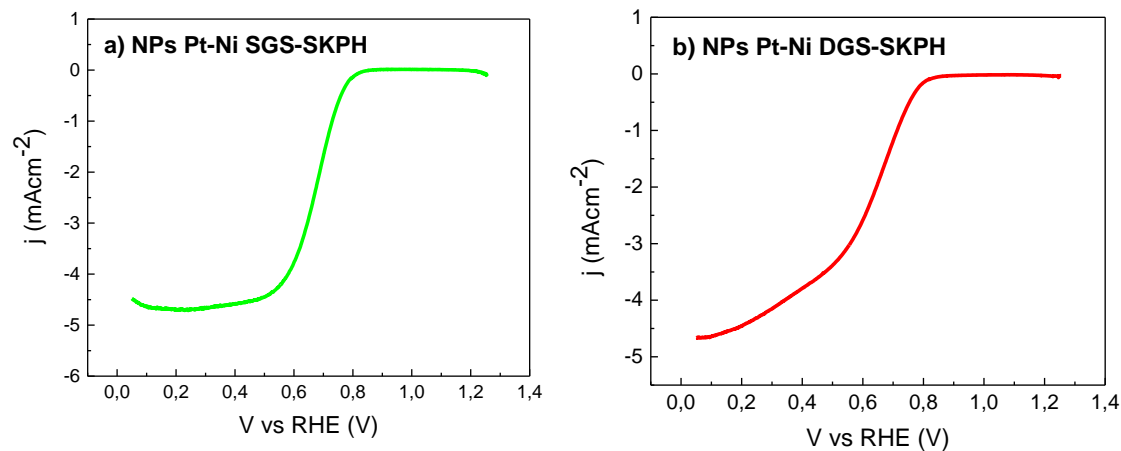


Figura 0.15 Voltamperogramas a una velocidad de 5 mV s^{-1} a 2000 rpm de las muestras: a) NPs Pt-Ni SGS/SKPH, b) NPs Pt-Ni DGS/SKPH.

En la figura 3.16 se presenta una gráfica comparativa de las voltamperometrías lineales donde se observa un comportamiento similar entre las muestras con soporte SKPH y el catalizador comercial, en contraste con las muestras soportadas en carbón Vulcan donde se aprecia una menor densidad de corriente de estas últimas.

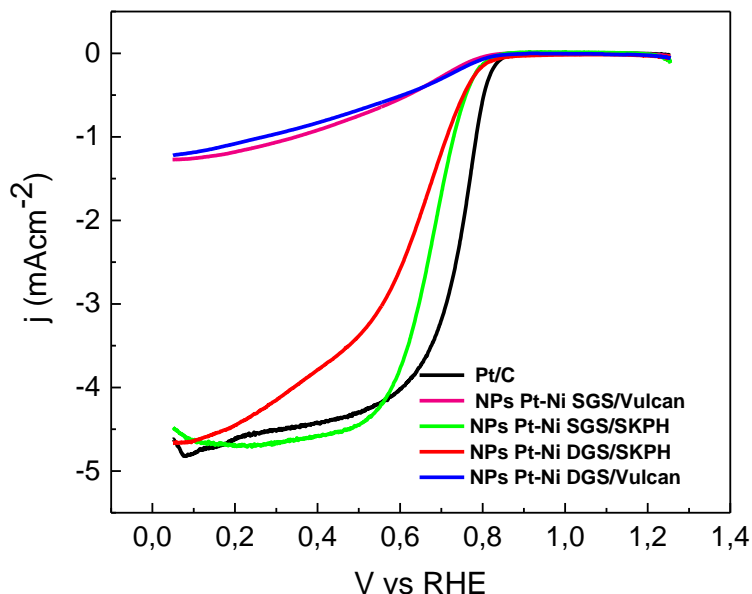


Figura 0.16: Voltamperogramas lineales a una velocidad de 5 mV s^{-1} a 2000 rpm de las muestras Pt/C, NPs Pt-Ni SGS/Vulcan, NPs Pt-Ni DGS/Vulcan, NPs Pt-Ni SGS/SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH.

3.3.3. Koutecky-Levich

En la figura 3.17 a) se presenta el comportamiento a diferentes velocidades de rotación del catalizador comercial Pt/C donde se observa el comportamiento característico del platino sobre carbón Vulcan con una densidad de corriente cercana a 5 mA cm^{-2} a 1600 RPM. En la figura 3.17 b) se muestran las gráficas de Koutecky-Levich en un rango de potencial entre 0.55-0.70 V vs RHE, utilizando las pendientes de la relación lineal se calculó un valor promedio de $n=4$, característico del catalizador comercial con un mecanismo de reacción de cuatro electrones [46].

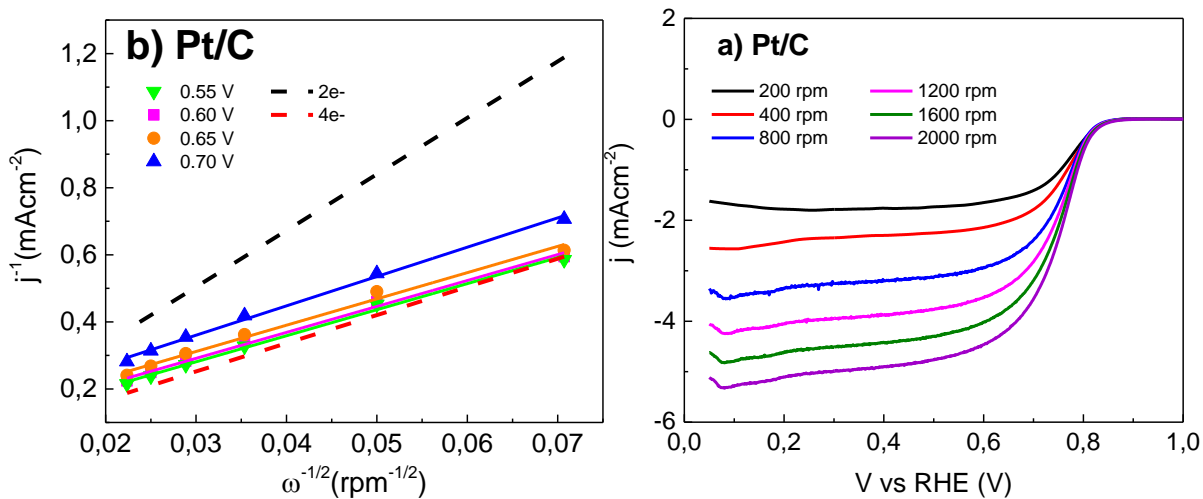


Figura 0.17 a) Curvas de polarización del catalizador comercial Pt/C a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación. b) Grafico Koutecky-Levich del catalizador comercial Pt/C a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación.

En la figura 3.18 a) y c) se observan las curvas de polarización de los electrocatalizadores NPs Pt-Ni SGS/Vulcan y NPs Pt-Ni DGS/Vulcan, donde ambas muestras presentan una densidad de corriente cercana a 1.2 mA cm^{-2} a 1600 RPM aproximadamente un 25% del valor de densidad de corriente del catalizador comercial. En la figura 3.18 b) y d) se muestran las gráficas de Koutecky-Levich en un rango entre 0.70 a 0.55 V vs RHE y entre 0.55 a 0.40 V vs RHE respectivamente, estas pendientes sirvieron para el cálculo del número promedio de electrones transferido, obteniendo valores de 3.30 y 3.20 respectivamente en contraste con la ruta de 4 electrones que presenta la muestra Pt/C, lo cual podría indicar una reducción no directa de O_2 a H_2O derivada de procesos intermedios con una ruta de 2 electrones de O_2 a H_2O_2 y posteriormente llegar a O_2 a H_2O [94].

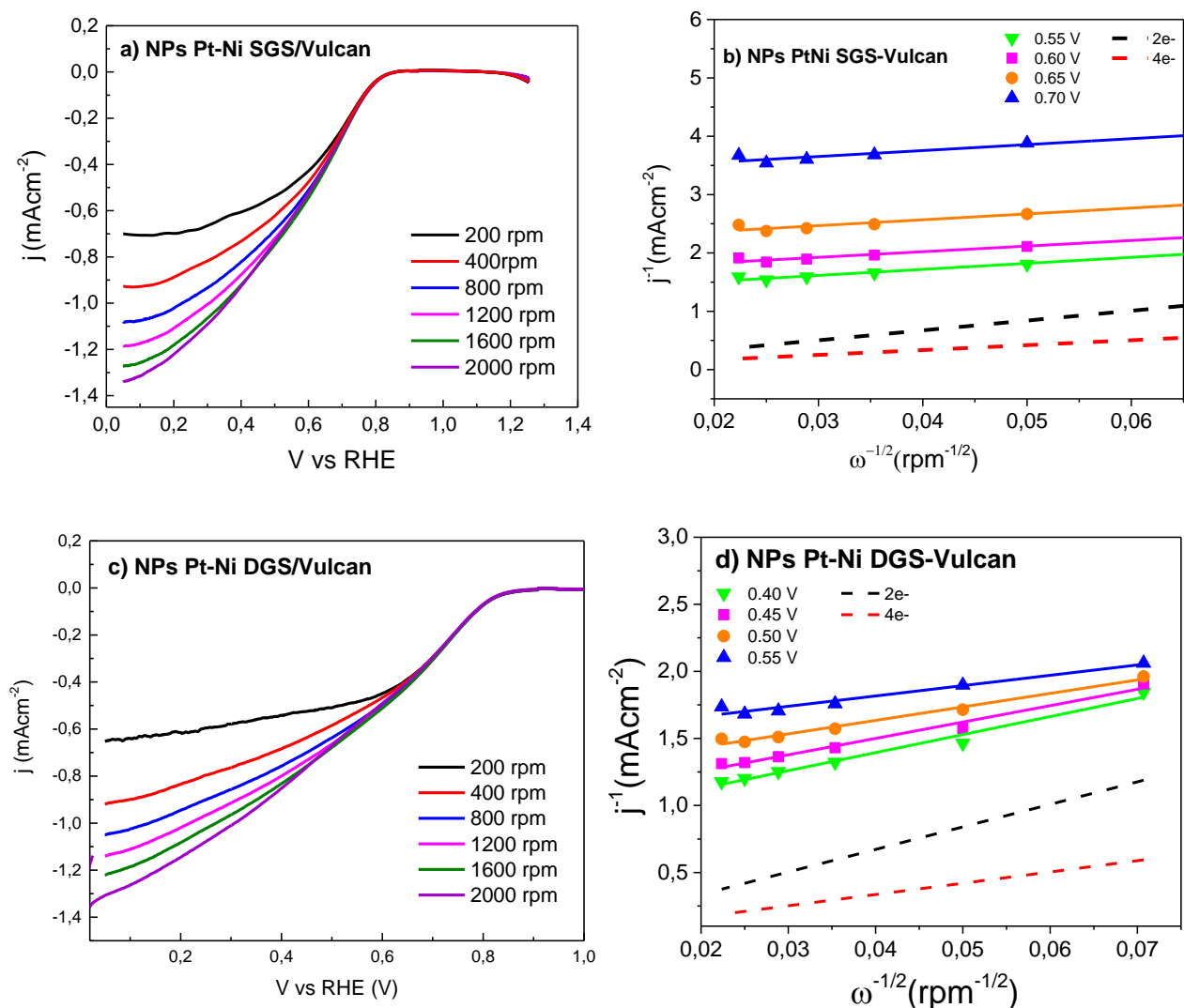


Figura 0.18 Curvas de polarización del catalizador a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación y gráficos Koutecky-Levich de los electrocatalizadores NPs Pt-Ni SGS/Vulcan a) y b), c) y d) NPs Pt-Ni DGS/Vulcan.

En la figura 3.19 a) y c) se observa el comportamiento a diferentes velocidades de rotación del electrocatalizador NPs Pt-Ni SGS/SKPH y NPs Pt-Ni DGS/SKPH donde en la primera se percibe una zona mixta ligeramente más difusa que en catalizador comercial, pero con un rango de potencial aproximadamente similar al del Pt/C de 0.80 a 0.55 V/RHE y con comportamiento muy similar al del catalizador comercial con planicies definidas; mientras que la en la figura 3.19 c) se observa una zona mixta más difusa que en el catalizador comercial en un rango de potencial aproximado de 0.80 a 0.50 V/RHE y con planicies poco definidas.

En la figura 3.19 b) y d) se muestran las gráficas de Koutecky-Levich en el rango de potencial entre 0.65 a 0.50 V/RHE para la muestra NPs Pt-Ni SGS/SKPH y entre 0.70 a 0.55 V en el electrocatalizador NPs Pt-Ni DGS/SKPH dichas zonas son correspondientes a la zona mixta encontrada en las curvas de polarización y donde el valor promedio de electrones transferidos es de 4.20 y 4.30 respectivamente, lo que se atribuye a la ORR por la ruta de reducción directa de O_2 a H_2O [128].

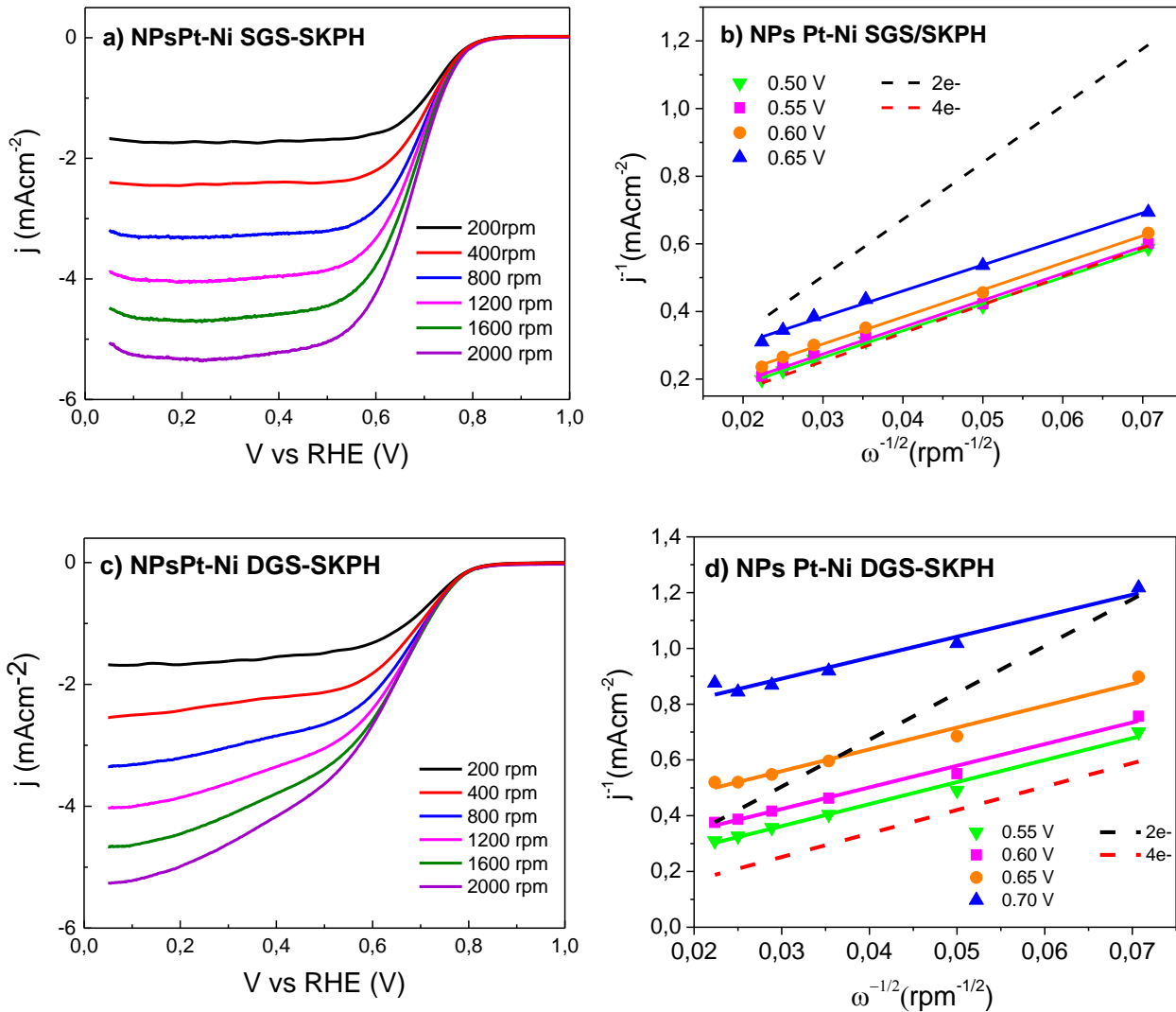


Figura 0.19 Curvas de polarización del catalizador a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación y gráficos Koutecky-Levich de los electrocatalizadores NPs Pt-Ni DGS/SKPH a) y b) NPs Pt-Ni SGS/SKPH c) y d).

CONCLUSIONES

La síntesis verde mediante un tratamiento hidrotérmico utilizando extracto de *Sargassum sp.* funciona para la reducción total y parcial de sales metálicas como PtCl_4 y NiCl_4 mediante grupos funcionales asociados a los terpenoides, fenoles y polisacáridos procedentes del sargazo, los cuales contribuyen a la reducción química de los elementos de interés para el proyecto de investigación.

Se confirma la reducción metálica a través de un análisis de difracción de rayos X de las muestras NPs Pt-Ni SGS y NPs Pt-Ni DGS donde se muestran picos característicos de Ni y Pt metálico, adicionalmente se percibe un desplazamiento de los mismo que podría indicar una interacción entre los átomos de Ni y Pt. En adicción, en la micrografía TEM del catalizador NPs Pt-Ni SGS se obtuvieron NPs aglomeradas con una morfología no bien definida de entre 20-25 nm.

El extracto de sargazo favorece la reducción metálica, donde en los análisis de XPS de los electrocatalizadores se detecta la presencia de Pt, correspondiente en mayoría a una reducción casi total de la sal de Pt a Pt en estado metálico y óxido de platino (62% at. promedio), lo cual se traduce en un incremento en la actividad catalítica para la ORR.

Los VC obtenidos de las muestras de electrocatalizadores con soporte SKPH presentan una forma semi rectangular asociada a un comportamiento capacitivo el cual puede deberse al material SKPH, cuyos resultados podrían indicar que la densidad de corriente se encuentra relacionada con el soporte de carbón SKPH y no en gran medida a las NPs; los comportamientos electroquímicos en la ORR de estas muestras son cercanos a los del catalizador comercial debido a que su potencial de inicio 0.880 V vs RHE. De acuerdo a la ecuación de Koutecky-Levich, los electrones transferidos por estas muestras son cercanos a la ruta directa de reducción de O_2 a H_2O de 4 electrones como lo presenta el catalizador comercial.

Mientras que las muestras soportadas en carbón Vulcan exhiben resultados similares entre sí, como un área correspondiente a la doble capa capacitiva ligeramente más ancha respecto a la del Pt/C posiblemente atribuido a un comportamiento capacitivo y un número promedio de electrones transferidos de 3 en promedio, donde podrían estar ocurriendo rutas de reacción caminadas de 2 y 4.

El electrocatalizador NPs Pt-Ni SGS/SKPH es el que presenta mejores resultados debido a su desempeño electroquímico cercano al del electrocatalizador comercial con tan solo un contenido

de Pt menor a la mitad del empleado de manera comercial, por lo que su estudio continúa siendo de interés, debido al bajo costo de la materia prima comparado con el costo de emplear materiales convencionales.

REFERENCIAS

1. Romanelli, G.P., Ruiz, D.M., and Pasquale, G.A. (2016). Química de la biomasa y los biocombustibles, Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP), Buenos Aires, Argentina, pp 113.
2. Lee, H., Yanilmaz, M., Toprakci, O., Fu, K., and Zhang, X. (2014). A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/C4EE01432D>
3. RBA Ambiental Bioenergía Available at: <http://www.rba-ambiental.com.ar/bioenergia/que-es-la-bioenergia/>. Consultado: 28 de octubre de 2019
4. Brownbridge, G., Azadi, P., Smallbone, A., Bhave, A., Taylor, B., and Kraft, M. (2014). The future viability of algae-derived biodiesel under economic and technical uncertainties. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.062>
5. Escobar, B., Pérez-Salcedo, K.Y., Alonso-Lemus, I.L., Pacheco, D., and Barbosa, R. (2017). N-doped porous carbon from *Sargassum* spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 30274–30283. <https://doi.org/10.3390/en12030346>
6. Pooya Azadi, George Brownbridge, Sebastian Mosbach, Andrew Smallbone, Amit Bhave, Oliver Inderwildi, Markus Kraft (2014). The carbon footprint and non-renewable energy demand of algae-derived biodiesel. *Appl. Energy* **113**. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.027>
7. Jianan Zhang, Xianglan Zhang, Yunchun Zhou, Shaojun Guo, Kaixi Wang, Zhiqiang Liang, and Qun Xu (2014). Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Nanowhisker Ensembles on Carbon Nanofiber for High-Performance Supercapacitors. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01798>
8. Tongtong Wang, Xin He, W. Gong, Kai-di Sun, Wenyang Lu, Yi Yao, Zhe Chen, Tongqing Sun, M. Fan (2020). Flexible carbon nanofibers for high-performance free-standing supercapacitor electrodes derived from Powder River Basin coal. *Materials Science*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117985>
9. Hao-peng Feng, Lin Tang, Guang-ming Zeng, Yaoyu Zhou, Yao-cheng Deng, Xiaoya Ren, Biao Song, Chao Liang, Meng-yun Wei, Jiang-fang Yu (2019). Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion. *Adv. Colloid Interface Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.03.001>.

10. Schell, J.M., and Goodwin, D.S (2015). Recent Sargassum Inundation in the Caribbean: Shipboard Observations Reveal Dominance of a Previously Rare. *Oceanography*. 28. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2015.70>.
11. Van Tussenbroek, B.I., Hernández Arana, H.A., Rodríguez-Martínez, R.E., Espinoza-Avalos, J., Canizales-Flores, H.M., González-Godoy, C.E., Barba-Santos, and M.G., Vega-Zepeda, A., and Collado-Vides, L. (2017). Severe impacts of brown tides caused by Sargassum spp. on near-shore Caribbean seagrass communities. *Mar Pollut Bull* 122, 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.057>
12. Centro Tecnológico de España (2014). Industria química basada en biomasa implicaciones tecnológicas at <https://www.industriaquimica.es/articulos/20140407/biorrefineria-industria-quimica-basada-biomasa#.YfRTFtVBzIU>. Consultado 9 de noviembre de 2019.
13. Pino, a. (2013). Obtencion de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. Tesis de Maestría. UNED, México.
14. Chanda, S., Dave, R., Kaneria, M., and Nagani, K. (2010). Seaweeds : A novel , untapped source of drugs from sea to combat Infectious diseases. *Curr. Res. Technol. Educ. Top. Appl. Microbiol. Microb. Technol.*
15. Mishra, V.K., Temelli, F., Oraikul, B., Shacklock, P.F., and Craigie, J.S. (2009). Lipids of the Red Alga, *Palmaria palmata*. *Bot. Mar.* <https://doi.org/10.5650/jos.58.103>.
16. Jang, J.S., Cho, Y.K., Jeong, G.T., and Kim, S.K. (2012). Optimization of saccharification and ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation (SSF) from seaweed, *Saccharina japonica*. In *Bioprocess and Biosystems Engineering*.
17. Yanagisawa, M., Nakamura, K., Ariga, O., and Nakasaki, K. (2011). Production of high concentrations of bioethanol from seaweeds that contain easily hydrolyzable polysaccharides. *Process Biochem.* <https://doi.org/10.1007/s00449-011-0611-2>
18. Raul Tapia Tussel, T. del R.A.T. y N.A.P.L. (2018). Evaluación de proteína, lignina, celulosa y hemicelulosa de harinas de sargazo (Centro de Investigación Científica de Yucatán).
19. Li, D., Chen, L., Xu, D., Zhang, X., Ye, N., Chen, F., and Chen, S. (2012). Preparation and characteristics of bio-oil from the marine brown alga *Sargassum patens* C. Agardh. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.011>.
20. Ross, A.B., Jones, J.M., Kubacki, M.L., and Bridgeman, T. (2008). Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.036>
21. Johnson Marimuthu, Antonisamy, Petchiammal Essakimuthu, Janakiraman Narayanan, Babu Anantham, Renisheya Joy, and Jeba Malar Tharmaraj, Sivaraman Arumugam (2012).

- Phytochemical characterization of brown seaweed *Sargassum wightii*. *Asian Pac. J. Trop. Dis.*, 109–113. [https://doi.org/10.1016/S2222-1808\(12\)60134-0](https://doi.org/10.1016/S2222-1808(12)60134-0)
22. Venteris, E.R., Skaggs, R.L., Wigmosta, M.S., and Coleman, A.M. (2014). A national-scale comparison of resource and nutrient demands for algae-based biofuel production by lipid extraction and hydrothermal liquefaction. *Biomass Bioenergy*.
 23. Nautiyal, P., Subramanian, K.A., and Dastidar, M.G. (2014). Production and characterization of biodiesel from algae. *Fuel Process. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.003>
 24. Marinho-Soriano, E., Fonseca, P.C., Carneiro, M.A.A., and Moreira, W.S.C. (2006). Seasonal variation in the chemical composition of two tropical seaweeds. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.014>
 25. Figueiredo, J.L., and Pereira, M.F.R. (2010). The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catal. Today* 150, 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>
 26. Matthey, J. (2005). *The Catalyst Technical Handbook*. Platinum Metals Rev.
 27. Sullivan, A.L., and Ball, R. (2012). Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. *Atmospheric Environment Part B Urban Atmosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.022>
 28. Escalante, A., Pérez, G., Hidalgo, C., López, J., Campo, J., Valtierra, E., Rebolledo, E., Pérez, G., Hidalgo, C., López, J., *et al.* (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo Biocarbon (biochar) I: Nature, history, manufacture and use in soil. *Terra Latinoam.* 34, 367–382.
 29. McLaughlin, H., Anderson, P.S., Shields, F.E., and Reed, T.B. (2009). All Biochars are not Created Equal and How to Tell them Apart. North American Biochar Conference, Boulder.
 30. Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., Van Der Velde, M., and Diafas, I. (2010). *Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*. EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 149pp.
 31. Wei, L., and Yushin, G. (2012). Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors. *Nano Energy* 1, 552–565. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.05.002>
 32. Kim, C., Kim, K., and Moon, J.H. (2017). Highly N-doped microporous carbon nanospheres with high energy storage and conversion efficiency. *Sci. Rep.* 7, 25–27. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14686-1>.

33. Zheng, F., Mu, G., Zhang, Z., Shen, Y., Zhao, M., and Pang, G. (2012). Nitrogen-doped hollow macroporous carbon spheres with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Mater. Lett.* 68, 453–456. <https://doi.org/10.3390/c4010011>
34. Ahmed, S., Annu, Ikram, S., and Yudha, S. (2016). Biosynthesis of gold nanoparticles: A green approach. *J. Photochem. Photobiol. B* 161, 141–153. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.04.034>
35. Correa, C.R., and Kruse, A. (2018). Biobased functional carbon materials: Production, characterization, and applications-A review. *Materials* 11(9), 1568 <https://doi.org/10.3390/ma11091568>
36. Liou, Y.-J., and Huang, W.-J. (2015). A Process for Preparing High Graphene Sheet Content Carbon Materials from Biochar Materials. In *Electroplating of Nanostructures*. <https://doi.org/10.5772/61200>
37. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2005). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ja041016i>
38. K. Sartova, E. Omurzak, G. Kambarova, I. Dzhumayev, B. Borkoev, Z.A. (2019). Activated carbon obtained from cotton processing wastes. *Diam. Relat. Mater.*, 5–10.
39. Rupa Kasturi, P., Arunchander, A., Kalpana, D., and Kalai Selvan, R. (2019). Bio-derived carbon as an efficient supporting electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *J. Phys. Chem. Solids* 124, 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.08.019>
40. David Fernando Rosas Medellín (2019). Utilización de Sargassum spp. para síntesis verde de nanopartículas de platino y producción de carbón para aplicaciones en la generación de energía. Tesis de Maestría. CICY, México.
41. Zan Gao, Yunya Zhang, Ningning Song & Xiaodong Li (2016). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters* 5, 69–88. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1250834>
42. Kurtz, J., Saur, G., and Sprik, S. (2015). *Hydrogen Fuel Cell Performance as Telecommunications Backup Power in the United States*. Reporte Técnico, National Renewable Energy Laboratory, United States of America.
43. Fernández, F.J. (2013). Síntesis y caracterización de membranas híbridas organo-inorgánicas para su uso en pilas de combustible. Tesis de Maestría, Universidad Politécnica de Valencia, España.

44. Basualdo, M.S., Feroldi, D., and Outbib, R. (2012). PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems: A Multidisciplinary Study of Modelling, Simulation, Fault Diagnosis and Advanced Control. *Green Energy Technol.* 87. Springer.
45. Offer, G.J. (2010). PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications. *Platin. Met. Rev.* 53, 219–220. <https://doi.org/10.1595/147106709X474361>
46. Si, F., Zhang, Y., Yan, L., Zhu, J., Xiao, M., Liu, C., Xing, W., and Zhang, J. (2014). *Electrochemical Oxygen Reduction Reaction* (Elsevier B.V.) Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00004-5>.
47. T. Maiyalagan, Sivakumar Pasupathi (2010). Components for PEM fuel cells: An overview. *Materials science forum*, vol. 657: 143-189. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.657.143>
48. Alonso-Vante, N., Roldán, C.A.C., de Guadalupe González Huerta, R., Sánchez, G.R., and Robledo, A.M. (2019). Oxygen Reduction/Evolution Reaction. In *Fundamentals of Electrocatalyst Materials and Interfacial Characterization. Advances in nanomaterials and applications*. Scrivener Publishing, Beverly, MA.
49. Acres, G.J.K., and Hards, G.A. (1996). Electrocatalysts for fuel cells. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 354(1712), 1513–1514.
50. Nørskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T., and Jónsson, H. (2004). Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B.* <https://doi.org/10.1021/jp047349j>
51. Gabriel Rosado Ortiz Síntesis y caracterización de nanopartículas Pt-Ni para aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Cancún, México.
52. Aldona Kostuch, Iwona A. Rutkowska, Beata Dembinska, Anna Wadas, Enrico Negro, Ketì Vezzù, Vito Di Noto and Pawel J. Kulesza (2021). Enhancement of Activity and Development of Low Pt Content Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Acid Media. *Molecules.* <https://doi.org/10.3390/molecules26175147>.
53. Tewodros Asef (2016). Metal-Free and Noble Metal-Free Heteroatom-Doped Nanostructured Carbons as Prospective Sustainable Electrocatalysts. *Acc. Chem. Res.* <https://doi.org/10.1039/c4cs00448e>
54. Ruguang Ma, Yun Ma, Yucheng Dong and Jong-Min Lee (2016). Recent Advances in Heteroatom-Doped Graphene Materials as Efficient Electrocatalysts towards the Oxygen Reduction Reaction. *Nano Adv.* <https://doi.org/10.22180/na172>

55. Gurav, D.D., Jia, Y., Ye, J., and Qian, K. (2019). Design of plasmonic nanomaterials for diagnostic spectrometry. *Nanoscale Adv.* <https://doi.org/10.1039/C8NA00319J>
56. Ghosh Chaudhuri, R., and Paria, S. (2012). Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem Rev.* <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
57. Ou, J., Zhou, Z., Chen, Z., and Tan, H. (2019). Optical diagnostic based on functionalized gold nanoparticles. *Int J Mol Sci.* <https://doi.org/10.3390/ijms20184346>
58. Chunnian, S., and Anson, F.C. (1990). Catalytic Pathways for the Electroreduction of O₂ by Iron Tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin or Iron Tetraphenylporphyrin Adsorbed on Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrodes. *Inorg. Chem.* <https://doi.org/10.1021/ic00346a027>
59. Simon T. Thompson and Dimitrios Papageorgopoulos (2019). Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles. *Nat. Catal.* 2, 558–561. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0291-x>
60. Alvarez, A.E., and Salinas, D.R. (2010). Formation of Cu/Pd bimetallic crystals by electrochemical deposition. *Electrochimica Acta* 55, 3714–3720. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.076>
61. Ambrusi, R.E., and Querejeta, A.L. (2016). Formacion por via electroquimica de nanoparticulas bimetalicas para su uso en electrocatalisis. *Asoc Arg Ing Quim.*
62. Rajkumar, M., Thiagarajan, S., and Chen, S.M. (2011). Electrochemical fabrication of AuRh-Pd particles and electrocatalytic applications. *J. Appl. Electrochem.* <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0277-0>
63. Smiljanic, M., Rakocevic, Z., Maksic, A., and Strbac, S. (2014). Hydrogen evolution reaction on platinum catalyzed by palladium and rhodium nanoislands. *Electrochimica Acta.* <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.142>
64. Enrique, X., Dib, G., A, U.O.M., A, S.S.G., and B, D.F. (2009). Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetálicas oro – plata. *Ingenierías XII*, 72–78. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
65. Wu, C.H., Liu, C., Su, D., Xin, H.L., Fang, H.T., Eren, B., Zhang, S., Murray, C.B., and Salmeron, M.B. (2019). Bimetallic synergy in cobalt–palladium nanocatalysts for CO oxidation. *Nat. Catal.* <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0190-6>
66. Alonso, D.M., Wettstein, S.G., and Dumesic, J.A. (2012). Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Environmental Science, Medicine. Chemical Society reviews.* <https://doi.org/10.1039/c2cs35188a>

67. Chng, L.L., Erathodiyil, N., and Ying, J.Y. (2013). Nanostructured catalysts for organic transformations. *Acc. Chem. Res.* 46, 8, 1825–1837. <https://doi.org/10.1021/ar300197s>
68. Alayoglu, S., Nilekar, A.U., Mavrikakis, M., and Eichhorn, B. (2008). Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nat. Mater.* <https://doi.org/10.1038/nmat2156>
69. Liu, Y., Li, G., Hu, Y., Wang, A., Lu, F., Zou, J.J., Cong, Y., Li, N., and Zhang, T. (2019). Integrated Conversion of Cellulose to High-Density Aviation Fuel. *Joule*.
70. Wang, C., Wang, G., van der Vliet, D., Chang, K.C., Markovic, N.M., and Stamenkovic, V.R. (2010). Monodisperse Pt₃Co nanoparticles as electrocatalyst: The effects of particle size and pretreatment on electrocatalytic reduction of oxygen. *Phys. Chem. Chem. Phys.* <https://doi.org/10.1039/c000822b>
71. Jellinek, J. (1999). *Theory of atomic and molecular clusters : with a glimpse at experiments.* Springer.
72. Puente-Urbina, B.A., García-Cerda, L.A., De León-Quiroz, E.L., and López-Martínez, M.G. (2012). Nanopartículas de Ni/NiO y Cu-Ag obtenidas mediante el método de Pechini: Síntesis y caracterización. *Superf. Vacío* 25, 183–187.
73. M.P, Pechini (1963) U.S. Patent 3 330 697A
74. Vijayakumar, S., Kiruthika Ponnalagi, A., Nagamuthu, S., and Muralidharan, G. (2013). Microwave assisted synthesis of Co₃O₄ nanoparticles for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta* 106, 500–505. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.121>
75. Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W., and Winardi, S. (2012). Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Adv. Powder Technol.* 23, 328–333. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2011.04.007>
76. Cho, K., Han, S.H., and Suh, M.P. (2016). Copper–Organic Framework Fabricated with CuS Nanoparticles: Synthesis, Electrical Conductivity, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chem. - Int. Ed.* 55, 15301–15305. <https://doi.org/10.1002/anie.201607271>
77. Li, W., and Haldar, P. (2010). Highly active carbon supported core-shell PtNi@Pt nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Electrochem. Solid-State Lett.* 13, 47–49. <https://doi.org/10.1149/1.3313347>
78. Zhou, X.W., Zhang, R.H., Zhou, Z.Y., and Sun, S.G. (2011). Preparation of PtNi hollow nanospheres for the electrocatalytic oxidation of methanol. *J. Power Sources* 196, 5844–5848.

79. Luo, B., Xu, S., Yan, X., and Xue, Q. (2013). PtNi alloy nanoparticles supported on polyelectrolyte functionalized graphene as effective electrocatalysts for methanol oxidation. *J. Electrochem. Soc.* *160*, 262–268. <https://doi.org/10.3390/catal6120201>.
80. Yang, P., Yuan, X., Hu, H., Liu, Y., Zheng, H., Yang, D., Chen, L., Cao, M., Xu, Y., Min, Y., *et al.* (2018). Solvothermal synthesis of alloyed ptni colloidal nanocrystal clusters (CNCs) with enhanced catalytic activity for methanol oxidation. *Adv. Funct. Mater.* *28*, 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201870001>
81. Jianfen Li, Rong Yan (2008). Preparation of Nano-NiO Particles and Evaluation of Their Catalytic Activity in Pyrolyzing Biomass Components. *Energy&Fuels* *22*. <https://doi.org/10.1021/ef700283j>
82. Xu, J., Wang, M., Liu, Y., Li, J., and Cui, H. (2019). One-pot solvothermal synthesis of size-controlled NiO nanoparticles. *Adv. Powder Technol.* <https://doi.org/10.1016/J.APT.2019.01.016>
83. Nagaich, U., Gulati, N., and Chauhan, S. (2016). Antioxidant and Antibacterial Potential of Silver Nanoparticles: Biogenic Synthesis Utilizing Apple Extract. *J. Pharm.* <https://doi.org/10.1155/2016/7141523>.
84. Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., and Debut, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract. *Saudi J. Biol. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.09.006>.
85. Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencia Nanotecnología* *5*. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>
86. Yan, X., Tong, X., Wang, J., Gong, C., Zhang, M., and Liang, L. (2013). Hydrothermal-synthesized NiO nanowall array for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.124>
87. San, X., Wang, G., Liang, B., Ma, J., Meng, D., and Shen, Y. (2015). Flower-like NiO hierarchical microspheres self-assembled with nanosheets: Surfactant-free solvothermal synthesis and their gas sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds* *636*:357-362. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.191>
88. Sun, X., Wang, G., Hwang, J.Y., and Lian, J. (2011). Porous nickel oxide nano-sheets for high performance pseudocapacitance materials. *J. Mater. Chem.* <https://doi.org/10.1039/C1JM12734A>
89. Moghaddam, A.B., Namvar, F., Moniri, M., Tahir, P.M., Azizi, S., and Mohamad, R. (2015). Nanoparticles biosynthesized by fungi and yeast: A review of their preparation, properties,

- and medical applications. *Molecules* 16540–16565. <https://doi.org/10.3390/molecules200916540>.
90. Singh, P., Kim, Y.J., Zhang, D., and Yang, D.C. (2016). Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms. *Trends Biotechnol* 34 (7), 588-599. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.02.006>
 91. Ramkumar, V.S., Pugazhendhi, A., Gopalakrishnan, K., Sivagurunathan, P., Saratale, G.D., Dung, T.N.B., and Kannapiran, E. (2017). Biofabrication and characterization of silver nanoparticles using aqueous extract of seaweed *Enteromorpha compressa* and its biomedical properties. *Biotechnol. Rep.* 14, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2017.02.001>.
 92. Tippayawat, P., Phromviyo, N., Boueroy, P., and Chompoosor, A. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles in aloe vera plant extract prepared by a hydrothermal method and their synergistic antibacterial activity. *PeerJ*. <https://doi.org/10.7717/peerj.2589>
 93. Vilchis-Nestor, A.R., Sánchez-Mendieta, V., Camacho-López, M.A., Gómez-Espinosa, R.M., Camacho-López, M.A., and Arenas-Alatorre, J.A. (2008). Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract. *Mater. Lett.* <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.138/>
 94. Pérez-Salcedo, K.Y., Alonso-Lemus, I.L., Quintana, P., Mena-Durán, C.J., Barbosa, R., and Escobar, B. (2019). Self-doped *Sargassum* spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media. *Int. J. Hydrog. Energy* 44, 12399–12408. <https://doi.org/10.3390/en12030346>
 95. Difracción de rayos X en muestra policristalina Available at: <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP>. Consultado el 15 de noviembre de 2020.
 96. Liu, H., Li, J., Xu, X., Wang, F., Liu, J., Li, Z., and Ji, J. (2013). Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochimica Acta* 93, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.090>
 97. Silva Pereyra, H.G. Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM). Available at: Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra. Consultado el 22 de noviembre de 2020.
 98. Métodos y Técnicas de caracterización Repos. Digit. UNS, 19–30. Consultado el 22 de noviembre de 2020.
 99. de Alicante, U. Análisis elemental Available at: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html>. Consultado el 22 de noviembre de 2020.

100. Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas (2013). Univ. Rey Juan Carlos. Available at: <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/tecnicasespectroscopicas/ensayos-mediante-ft-ir>. Consultado el 24 de noviembre de 2020.
101. TOLEDO, M. Espectroscopia Raman Available at: https://www.mt.com/mx/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/RamanSpectroscopy.html. Consultado el 24 de noviembre de 2020.
102. Zepellin 3D Metrology X-ray Spectrometry Available at: <https://www.zepellinmet.com/x-ray-spectrometry>. Consultado el 25 de noviembre de 2020.
103. Gamboa, A.G. (2018). Desarrollo de una celda de bioalcohol utilizando materiales de bajo costo. Tesis de Ingeniería. UADY, México.
104. Bard, A.J., and Faulkner, L.R. (2001). Electrochemical methods fundamentals and applications-2nd ed. JOHN WILEY SONS INC.
105. Garcia, M.A. (2007). Electrocatalizadores a base de Platino, Cobalto y Niquel preparados por aleado mecánico y cvd para la reacción de reducción de oxígeno. Tesis de doctorado. Instituto Politécnico Nacional, México.
106. Hai Nguyen Tran, Chung-Kung Lee, Tien Vinh Nguyen & Huan-Ping Chao (2017). Saccharide-derived microporous spherical biochar prepared from hydrothermal carbonization and different pyrolysis temperatures: Synthesis, characterization, and application in water treatment. Environ. Technol. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1365941>.
107. Kehila Yehudá Pérez Salcedo (2019). Generación de energía sustentable mediante electrocatalizadores a partir del Sargassum sp. para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino. Tesis de doctorado. CICY, México.
108. Entrenamiento Serie NOVAe. Manual de usuario. CICY, México.
109. Zeyu Li, Qiuming Gao, Weiwei Qian, Weiqian Tian, Hang Zhang, Qiang Zhang &, and Zhengping Liu (2018). Ultrahigh Oxygen Reduction Reaction Electrocatalytic Activity and Stability over Hierarchical Nanoporous N-doped Carbon. Sci. Rep. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21213-3>
110. Lifang Deng, Yong Yuan, Yuyuan Zhang, Yazhuo Wang, Yong Chen, Haoran Yuan, and Ying Chen (2017). Alfalfa Leaf-Derived Porous Heteroatom-Doped Carbon Materials as Efficient Cathodic Catalysts in Microbial Fuel Cells. ACS Sustain. Chem. Eng. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01585>
111. Masatoshi Saitou (2014). Characterization of Electrodeposited Ni and Ni–Mo Thin Films. Int. J. Electrochem. Sci. 9, 10.

112. A.A. Olajire, A.A. Mohammed (2020). Green synthesis of nickel oxide nanoparticles and studies of their photocatalytic activity in degradation of polyethylene films. *Adv. Powder Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.10.012>
113. F. Godínez-Salomón, M. Hallen-López, O. Solorza-Feria (2012). Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt. *Int. J. Hydrog. Energy* 37. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.157>
114. Erika Antúnez-Argüelles, Marlo Herrera-Bulnes, Alejandra Torres-Ariño, and Coral Mirón-Enríquez, Manuel Soriano-García & Edson Robles-Gómez (2020). Enzymatic-assisted polymerization of the lignin obtained from a macroalgae consortium, using an extracellular laccase-like enzyme (Tg-laccase) from *Tetraselmis gracilis*. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 55 (6), 739-747. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1738171>.
115. Yasaman Ardalan, Mohammadhadi Jazini, Keikhosro Karimi (2018). *Sargassum angustifolium* brown macroalga as a high potential substrate for alginate and ethanol production with minimal nutrient requirement. *Algal Res.* <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.10.010>
116. Thiago Alves Lopes Silva, Hernán Dário Zamora Zamora, and Leandro Henrique Ribeiro Varão, Natália Soares Prado, Milla Alves Baffi, Daniel Pasquini (2018). Effect of Steam Explosion Pretreatment Catalysed by Organic Acid and Alkali on Chemical and Structural Properties and Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse. *Waste Biomass Valor.* <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9989-7>
117. Francisco Paraguay-Delgado, Caleb Carreño-Gallardo, Ivanovich Estrada-Guel, Alberto Zabala-Arceo, and Harby Alexander Martinez-Rodriguez, Daniel Lardizábal-Gutierrez (2020). Pelagic *Sargassum* spp. capture CO₂ and produce calcite. *Environmental Science and Pollution Research.* <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08969-w>
118. Bruno Venturin, Aline Frumi Camargo, Thamarys Scapini, Jessica Mulinari, Charline Bonatto, Suzana Bazoti, Diego Pereira Siqueira, Luciane Maria Colla, Sérgio L. Alves Jr., João Paulo Bender, Ricardo Luís Radis Steinmetz, Airton Kunz, Gislaine Fongaro, Helen Treichel (2018). Effect of pretreatments on corn stalk chemical properties for biogas production purposes. *Bioresour. Technol.* 266. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.069>
119. Protima Rauwel, Siim Küünal, Stanislav Ferdov, and Erwan Rauwel A Review on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Morphologies Studied via TEM. *Adv. Mater. Sci. Eng.* <https://doi.org/10.1155/2015/682749>

120. urbhi Sharma, Abhijit Ganguly, Pagona Papakonstantinou, Xiaopei Miao, Meixian Li, and John L. Hutchison, Michael Delichatsios, and Sebastian Ukleja (2011). Rapid Microwave Synthesis of CO Tolerant Reduced Graphene Oxide-Supported Platinum Electrocatalysts for Oxidation of Methanol. *J. Phys. Chem. C*, 114, 45, 19459–19466. [https://doi.org/ 10.1021/jp107872z](https://doi.org/10.1021/jp107872z)
121. Platinum XPS ThermoScientific XPS. Available at: <https://xpssimplified.com/elements/platinum.php>. Consultado el 13 de marzo 2021.
122. Carbon XPS ThermoScientific XPS. Available at: <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>. Consultado el 13 de marzo 2021.
123. Nickel Transition metal XPS ThermoScientific XPS. Available at: <https://xpssimplified.com/elements/nickel.php>. Consultado el 13 de marzo 2021.
124. Ing. Paula Del Carmen Cintrón Núñez “Síntesis y evaluación de nanofibras de CoFe₂O₄ como nanocatalizadores bifuncionales para las Reacciones de Evolución y de Reducción de Oxígeno.” Tesis de Maestría, CIMAV-Salttillo, México.
125. Maricruz Salazar Oropeza “Síntesis y evaluación de diferentes estructuras de carbono dopadas con nitrógeno como electrocatalizadores libres de metal para cátodos de celdas de combustible. Tesis de Maestría, CIMAV-Salttillo, México.
126. Ing. Josué Caleb Martínez Loyola (2020). Funcionalización de Esferas Huecas de Carbono Mesoporoso Ordenado con compuestos organometálicos Ru-areno: evaluación electroquímica para las Reacciones de Evolución de Oxígeno y de Evolución de Hidrógeno como soportes de nanocatalizadores de Pt. Tesis de Maestría, CIMAV-Salttillo, México.
127. Yan Wang, Jianghua Yang, Sen Sun, Lina Wang, Tong Guo, Dongxia Zhang, Zhonghua Xue, and Xibin Zhou (2019). PtNi nanoparticles supported on electrochemically reduced porous graphene oxide for methanol oxidation reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 575–581. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.06.058>
128. L.Demarconnay, C.Coutanceau, J.-M.Léger (2008). Study of the oxygen electroreduction at nanostructured PtBi catalysts in alkaline medium. *Electrochimica Acta* 53. [https://doi.org/ 10.1016/j.electacta.2007.07.006](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.006)