



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

“MATERIALES DE CARBÓN MICRO-
MESOPOROSOS OBTENIDOS DEL *Brosimum*
alicastrum PARA APLICACIONES EN GENERACIÓN
DE ENERGÍA”

Tesis que presenta:

Ing. Lourdes Gabriela Verduzco Ramos

En opción a título de:

Maestro en Ciencias en Energía Renovable

Mérida, Yucatán, a noviembre de 2018

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por la beca otorgada con el número 450699.

A CICY a la unidad de Energía Renovable y a Cinvestav Unidad Saltillo.

A mi directora de tesis, Dra. Beatriz Escobar Morales por guiarme y apoyarme en todo momento como su alumna, por brindarme todas las oportunidades posibles, por su comprensión, optimismo y paciencia durante estos años.

A mi co-directora, Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus por sus grandes aportaciones, por sus revisiones y apoyo en la realización del proyecto.

A mis asesoras la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán y a Dra. Mónica Arely Lucio García, por sus revisiones y apoyo en la realización de este proyecto.

A mis revisores de tesis Dr. Romeli Barbosa Pool y Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón por sus revisiones, sugerencias y apoyo en este proyecto.

Al técnico M. en C. José Martín Baas López por su gran apoyo en el laboratorio y por la caracterización fisicoquímica de *Brosimum alicastrum* y por los electrocatalizadores libres de metal.

A M. en C. María Isabel Loría Bastarrachea por la realización del análisis termogravimétrico.

A M. en C. Martha Rivas por la realización de las micrográficas SEM de Cinvestav Saltillo.

A Lic. Julia González Montilla y a Lic. Deneb Acevedo por su gran apoyo administrativo y por su gran amistad.

A Dra. Cinthia Mena Durán por su gran apoyo en todo el proyecto, por enseñarme tanto y por su gran paciencia y amistad.

A mis compañeros de generación Diana, Henry, Jimena, Odette muchas gracias por todas las salidas, pláticas y gran apoyo a lo largo de estos años, espero conservar su amistad.

A mis compañeros de CICY: Kehila, Luis, Pacheco, Mauricio, Vladimir, Ixchel, Lili, Nancy, Miu, Gina, gracias por lo vivido y por su apoyo.

A mis compañeros de Cinvestav Unidad Saltillo, especialmente a Maricruz y a Perla por el apoyo en la caracterización electroquímica, gracias por su amistad.

A mis amigos de siempre Andrés, Soco, Anel gracias por siempre estar presentes con sus llamadas y mensajes, gracias por permanecer en mi vida con su amistad.

A mis profesores que me inspiraron y creyeron en mí para que continuara con una maestría M. en C. Daniel García Bedoya y Dr. Luis Patricio Rodríguez, muchas gracias.

A mi Familia principalmente a mis padres, a mi papá Wilfrido Arnaldo Verduzco Montes y a mi mamá Martha Mireya Ramos Camacho por su inmenso amor y gran apoyo, gracias por guiarme y hacerme llegar tan lejos, sin ustedes no estaría en este momento. Este logro es de ustedes. Los amo por siempre.

A mis hermanas Dra. Clarissa Verduzco e Ing. Mireya Verduzco, muchas gracias por todo su apoyo y cariño. Son mi ejemplo de superación. A mi tía Ing. María de Lourdes Verduzco Montes por su apoyo para poder emprender este camino de la maestría.

Muchas gracias.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	3
Antecedentes.....	3
1.1 Celdas de combustible.....	3
1.1.1 Componentes de la celda de combustible.....	4
1.2 Electrocatalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno	6
1.3 <i>B. alicastrum</i> como precursor de electrocatalizadores	8
1.4 Procesos de conversión de biomasa	10
1.4.1 Activación química con KOH.....	13
1.4.2 Dopaje con nitrógeno.....	13
1.5 Hipótesis.....	18
1.6 Objetivo general.....	18
1.7 Objetivos particulares	18
CAPÍTULO 2	20
Metodología experimental.....	20
2.1 Materiales y reactivos	20
2.2 Síntesis de materiales micro-mesoporosos.....	20
2.2.1 Preparación de la muestra original de residuos de <i>B. alicastrum</i>	20
2.2.2 Activación química con KOH y pirólisis	21
2.2.3 Método de dopaje con Hidracina (BPA700)	24
2.3 Caracterización fisicoquímica	24
2.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	25
2.3.2 Espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR)	25
2.3.3 Difracción de rayos X	25
2.3.4 Espectroscopía Raman.....	25
2.3.5 Análisis elemental CHON-S.....	26
2.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	26
2.3.7 Análisis de adsorción de nitrógeno	26
2.4 Caracterización morfológica	27
2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	27

2.4.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	27
2.5 Caracterización electroquímica	27
2.5.1 Voltamperometría cíclica y lineal.....	27
2.5.2 Análisis de Koutecky-Levich	29
CAPÍTULO 3	31
Resultados y discusión	31
3.1 Caracterización fisicoquímica de <i>B. alicastrum</i>	31
3.1.1 Análisis termogravimétrico	31
3.1.2 Rendimiento de pirólisis	32
3.2 Caracterización de carbones activados y pirolizados	33
3.2.1 Análisis elemental CHNS-O	33
3.2.2 Análisis de espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	34
3.2.3 Difracción de rayos X (DRX), materiales activados y pirolizados.....	36
3.2.4 Análisis de espectroscopía Raman	37
3.2.5 Análisis de área superficial (BET)	39
3.3 Caracterización de los carbones dopados	41
3.3.1 Análisis elemental CHNS-O	41
3.3.2 Análisis de espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	42
3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX) materiales dopados	43
3.3.4 Espectroscopía Raman.....	44
3.3.5 Área superficial específica (BET)	45
3.3.6 Morfología y análisis de composición química	47
3.3.7 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	49
3.4 Caracterización electroquímica	54
3.4.1 Voltamperometría cíclica y lineal.....	54
3.4.2 Análisis de Koutecky-Levich	57
Conclusiones	59
Bibliografía	61
Anexos	74

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1	Clasificación de poros de acuerdo a la IUPAC [27].	7
Tabla 1.2	Investigación y desarrollo de electrocatalizadores libres de metal para la RRO.	15
Tabla 2.1	Listado de nomenclatura de las muestras.	24
Tabla 2.2	Nomenclatura de las muestras dopadas.	24
Tabla 3.1	Rendimientos descriptivos de las muestras pirolizadas.	32
Tabla 3.2	Análisis elemental CHNS-O.	33
Tabla 3.3	Frecuencias de absorción del FTIR (cm^{-1}) y su relación con los grupos funcionales encontrados en las muestras BPO y las muestras pirolizadas y activadas con KOH obtenidas de <i>B. alicastrum</i> .	35
Tabla 3.4	Espectroscopia Raman, relación entre bandas I_D e I_G .	38
Tabla 3.5	Propiedades texturales de las muestras BPO, BP400, BP700, BPA400 y BPA700.	40
Tabla 3.5	Análisis elemental CHNS-O de materiales dopados.	41
Tabla 3.6	Frecuencias de absorción de FTIR (cm^{-1}) y su relación con los grupos funcionales encontrados en las muestras BPA700 y las muestras dopadas obtenidas de <i>B. alicastrum</i> .	43
Tabla 3.7	Espectroscopía Raman, relación de las bandas I_D e I_G .	45
Tabla 3.8	Propiedades texturales de las muestras BD140, BD160, BD180 y BD200.	47
Tabla 3.9	Composición química de los electrocatalizadores activados y dopados por EDS.	49
Tabla 3.10	Energía de enlace y concentraciones relativas de C1s a partir de espectros de XPS ajustados por curva para todas las muestras.	50
Tabla 3.11	Energía de enlace y concentraciones relativas de N1s a partir de espectros de XPS ajustados por curva para todas las muestras.	51

Tabla 3.12	Parámetros electrocatalíticos de la RRO de los electrocatalizadores obtenidos de los residuos de <i>B. alicastrum</i> y Pt/C 20 %.	55
Tabla 3.13	Número de transferencia de electrones.	58

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema de la celda de Groove [11].	3
Figura 1.2	Esquema del funcionamiento de una celda de combustible alcalina [11].	6
Figura 1.3	Árbol, corteza, hojas, flores y madera del ramón [38].	9
Figura 1.4	Distribución geográfica del <i>B. alicastrum</i> [44]	10
Figura 1.5	Especies de nitrógeno [86].	17
Figura 2.1	Esquema de obtención de materia prima de <i>B. alicastrum</i> , después de lavar y tamizar	20
Figura 2.2	Obtención, secado y tamizado de la materia prima proveniente del <i>B. alicastrum</i> .	21
Figura 2.3	Lavado de las muestras con agua desionizada	21
Figura 2.4	Diagrama del proceso de obtención de electrocatalizadores a partir de la materia prima (BPO).	22
Figura 2.5	Proceso de activación de muestra BPA700 con KOH 1:2	23
Figura 2.6	Proceso de lavado con HCl y posterior secado para la remoción de la base de KOH, muestra BPA700.	23
Figura 2.7	Montaje experimental en celda de tres electrodos en medio alcalino	28
Figura 3.1	Perfil de análisis termogravimétrico de materia prima (BPO)	31
Figura 3.2	Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) muestras BPO, BP400, BPA400, BP700 y BPA700	35
Figura 3.3	Difracción de Rayos X de las muestras BPO, BP400, BPA400, BP700 y BPA700	37
Figura 3.4	Espectroscopia Raman de: a) BP400; b) BPA400; c) BP700 y d) BPA700	38
Figura 3.5	Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras a) BPO; b) BP400; c) BPA400 y d) BPA700	39
Figura 3.6	Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) muestra BPA700, BD140, BD160, BD180 y BD200.	42

Figura 3.7	Figura 19. Difracción de rayos X de las muestras dopadas.	44
Figura 3.8	Espectroscopia Raman de materiales dopados: a) BD140; b) BD160, c) BD180 y d) BD200.	44
Figura 3.9	Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras dopadas: a) BD140; b) BD160; c) BD180 y d) BD200.	46
Figura 3.10	Micrografías SEM de <i>B. alicastrum</i> activada a) y dopadas.	48
Figura 3.11	Espectros de XPS de N1s a) BPA700; b) BD140; c) BD160; d) BD180 y e) BD200.	53
Figura 3.12	Comparación catalítica en la RRO a 2000 rpm en un medio de KOH [0.5 M].	54
Figura 3.13	Curvas de polarización de los diferentes electrocatalizadores libres de metal de <i>B. alicastrum</i> : a) BPA700; b) BD140; c) BD160; d) BD180 y e) BD200.	56
Figura 3.14	Pendiente de K-L de electrocatalizadores: a) BD140; b) BD160; c) BD180 y d) BD200.	57

LISTADO DE ABREVIATURAS

AFC: Celda de Combustible Alcalina

BET: Área superficial específica

C: Concentración molar, mol.cm⁻³

CC: Celda de combustible

CHON-S: Análisis elemental

CO₂: Dióxido de carbón

D: es el coeficiente de difusividad cm²s⁻¹

DRX: Difracción de Rayos X

EDR: Electrodo de Disco Rotatorio

F: Constante de Faraday

FT-IR: Análisis de espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier

HCl: Ácido clorhídrico

j_i: densidad de corriente límite, Acm⁻²

KOH: Hidróxido de potasio

ω: Velocidad de rotación, s⁻¹

MCFC: Celda de Combustible de Carbonato Fundido

MFE: Electrocatalizador libre de metal

n: número de electrones

N₂H₄: Hidracina

NDP: Carbón de nitrógeno dopado

NSC: Carbón nanoestructurado

PAFC: Celda de Combustible de Ácido Fosfórico

PEM: Membrana de intercambio protónico

RRO: Reacción de Reducción de Oxígeno

SEM: Microscopio electrónico de barrido

SOFC: Celda de Combustible de Óxido Sólido

TGA: Análisis termogravimétrico

v: viscosidad cinemática, cm^2s^{-1}

VC: Voltamperometría Cíclica

XPS: Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

RESUMEN

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de electrocatalizadores libres de metales, a partir de *Brosimum alicastrum*. El árbol de ramón (*B. alicastrum*) es originario de la Península de Yucatán, sus semillas y su tallo se utilizan a menudo en la industria tanto para la fabricación de alimentos como para la ganadería. En este trabajo, los residuos del árbol de ramón fueron recolectados del banco de Germoplasma del CICY. Primero, los residuos se lavaron con agua desionizada y se secaron durante toda la noche a 80 °C. Luego, se molieron para obtener un polvo fino (tamiz No. 100). El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con el fin de establecer el rango de temperatura de pirólisis de las muestras (400-700 °C). Después del tratamiento de pirólisis, se llevó a cabo la activación in-situ con hidróxido de potasio proporción 2:1, para aumentar el área superficial de los materiales pirolizados. Además, se realizó tratamiento de dopaje con nitrógeno, utilizando hidracina como precursor de nitrógeno mediante el método solvotérmico. Las propiedades fisicoquímicas se evaluaron mediante las técnicas FTIR, TGA, DRX, espectroscopia Raman, SEM y BET. El rendimiento electroquímico para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) se evaluó mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE) en medio alcalino. Este estudio es un buen enfoque para obtener electrocatalizadores libres de metal a partir de residuos de biomasa, que son una alternativa prometedora y sostenible para generar materiales a gran escala y de bajo costo para las celdas de combustible.

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of metal-free electrocatalysts was carried out from *Brosimum alicastrum*. The ramon tree (*B. alicastrum*) is native from the Yucatan Peninsula. It's seed and stem are often used in the food industry and as livestock. First, the residues from the processing of the ramon seeds from the CICY germplasm bank were washed with desionized water and drying overnight at 80°C. The dried material was milled to obtain a fine powder (N° 100 sieve). The termogavimetric analysis (TGA) was carried out in order to establish the temperature range for the pyrolysis process (400-700 °C). After the pyrolysis treatment, an *in situ* base activation was carried out with KOH at ratio 2:1, to increase the surface area of the pyrolyzed materials. In addition, nitrogen doping was performed using N₂H₄ as nitrogen precursor through solvothermic method. The physicochemical properties were evaluated by FT-IR, TGA, DRX, Raman spectroscopy, SEM and BET techniques. The electrochemical performance of doped electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR) was evaluated by the rotary disc electrode (RDE) in alkaline media. This study is a good approach to obtain metal-free electrocatalysts from biomass, wich are a promising and sustainable alternative to generate large-scale and low-cost materials for fuel cells.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible surgen como una fuente de energía muy prometedora tanto para aplicaciones estacionarias y portátiles, representando una alternativa potencial a las tecnologías de combustibles fósiles debido a la contaminación y a la cada vez mayor difícil accesibilidad de los recursos fósiles; sin embargo, la mayor limitante de las celdas de combustible radica en la cinética lenta de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) en el cátodo, lo cual repercute directamente en el desempeño de la celda. Generalmente, el platino y sus aleaciones se emplean como electrocatalizadores, pero su mayor desventaja es el alto costo y escasez, así como su baja durabilidad [1]. Los materiales a base carbón dopado con heteroátomos han demostrado ser una alternativa prometedora con buena actividad catalítica para la RRO de bajo costo [2].

En la actualidad, se utilizan ampliamente carbones nanoestructurados dopados, conocidos como nanoestructuras de carbón (NSC, *nanostructured carbon*) [3]. En esta gama de materiales de vanguardia, el carbón dopado con nitrógeno (NDP, *nitrogen-doped carbon*) es un candidato prometedor para su uso como cátodo en celdas de combustible alcalinas de baja temperatura [4]. Entre los NDP más prometedores se encuentran los que están dopados con heteroátomos como nitrógeno, azufre, boro y fósforo [5], debido a su bajo costo, actividad catalítica y alta tolerancia al envenenamiento por moléculas orgánicas. Estas características han despertado un creciente interés en la comunidad científica internacional para aplicaciones en la RRO.

El heteroátomo que más se ha estudiado como dopante en aplicaciones de catalizadores libres de metales es el de nitrógeno, debido a su durabilidad y su amplia compatibilidad con el medio ambiente [6]. Además, se ha observado que las propiedades de los NDP con nitrógeno, como el tipo y tamaño de poro, conductividad eléctrica y contenido de dopante, dependen determinadamente de las condiciones de síntesis bajo las cuales son obtenidos (temperatura de pirólisis, agente activante, flujo de gas de arrastre, etc.) y de los precursores de N y C que sean empleados. La síntesis de materiales de carbón poroso con buenas propiedades se obtienen mediante pirólisis a temperaturas altas que oscilan entre los 600-800°C, realizándose el dopaje con nitrógeno en diversas formas como carbonización solvotérmica [7], formando distintos tipos de enlace N-C (piridínico,

pirrólico y grafitico), los cuales se incorporan en la red o estructura que forman los átomos de carbón [8].

Un precursor para la obtención de carbón dopado que pueda ser utilizado como electrocatalizador libre de metales nobles (MFE, *metal-free electrocatalysts*) son los residuos provenientes del árbol de ramón (*Brosimum alicastrum*). Debido a su alta abundancia en la Península de Yucatán, su semilla y tallo se utilizan a menudo en la industria para la fabricación de alimentos para humanos y ganado [9]. Se considera que es viable el aprovechamiento de los residuos generados durante los procesos semi-industriales de los productos del árbol del ramón, lo que implicaría: reducir la tasa de residuos, contribuir al mejoramiento del nivel socio económico de las comunidades y lograr una relación costo beneficio en el campo de la investigación y el desarrollo de catalizadores que puedan ser comercializados en un mediano plazo.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Celdas de combustible

La celda de combustible (CC) es un dispositivo electroquímico el cual produce energía eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre un combustible y el oxígeno del aire para aplicaciones en celdas de cátodo abierto [10]. El descubrimiento del fenómeno se atribuye a Sir William Groove en 1889, quien desarrolló la primera demostración del principio básico de operación de la celda de combustible. En el experimento realizó la combinación de oxígeno e hidrógeno generando electricidad, además de agua y calor. Groove, comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo generaba corriente eléctrica. En la figura 1.1 se muestra el diseño esquemático de la celda de Groove, en donde se emplean 4 celdas de una batería para formar la celda electrolítica.

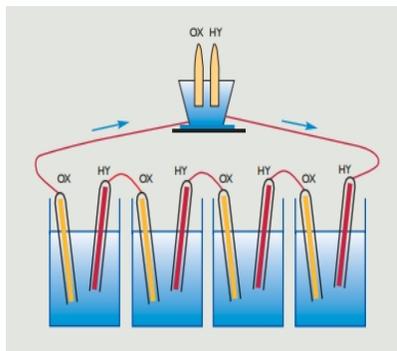


Figura 1.1 Esquema de la celda de Groove [11].

Existen distintos tipos de celdas las cuales se clasifican de acuerdo al tipo de electrolito y temperatura de operación; así, en la celda alcalina (AFC, *alkaline fuel cell*) se utiliza el hidróxido de potasio como electrolito, en la celda polimérica (PEM, *proton exchange membrane*) se utiliza como electrolito sólido polimérico el Nafion, las de ácido fosfórico (PAFC, *phosphoric acid fuel cell*) se utiliza como electrolito ácido fosfórico concentrado, las de carbonatos fundidos (MCFC, *molten carbonate fuel cell*) emplean sales fundidas y

no necesitan electrocatalizadores ya que funcionan a altas temperaturas, las de óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cell*) utilizan óxidos sólidos como potasio, litio, etc.[12].

La tecnología de las AFC desarrollada a principios de los años 60 fue considerada en su momento como una de las primeras celdas de combustibles modernas. Éstas operan en rangos de temperatura entre los 100-245°C; y utilizan una solución de KOH (25-50 % p/vol) como electrolito. En estas celdas el calor residual se puede emplear como calefacción o para calentar agua. Generalmente, los catalizadores que se emplean a bajas temperaturas son compuestos por metales nobles como el Pt, en el caso del ánodo es común la utilización de platino o paladio y en el cátodo oro, platino, o platino soportado en carbón. Las CC que trabajan a altas temperaturas (600-1000 °C) no necesitan catalizadores de metales nobles, lo que reduce costos; sin embargo, tienen un ciclo de vida 50% más corto debido a la corrosión [13].

Desde entonces se ha tratado de reducir la utilización del catalizador a base de platino, debido a su escasez y su alto costo. Por lo que se ha optado por electrocatalizadores metálicos basados en metales no nobles para su uso en los electrodos [14]. Debido a que las temperaturas de operación de las AFC han bajado de 250°C hasta 70°C, hoy en día se pueden emplear una gran variedad de metales no preciosos como electrocatalizadores para las reacciones que tienen lugar tanto en el ánodo como en el cátodo [15]; sin embargo, su principal inconveniente es la pureza de los gases de H₂ y O₂ que deben de ser puros ya que el CO y CO₂ que acompañan al hidrógeno aunque sea en pequeñas cantidades de este compuesto (~350 ppm) pueden reaccionar con el electrolito (KOH) para formar depósitos sólidos de carbonato de potasio sobre los electrodos porosos, disminuyendo de esta forma su actividad catalítica [12].

1.1.1 Componentes de la celda de combustible

Los principales componentes para el funcionamiento de una celda de combustible tipo AFC son [16]:

Ánodo: Electrodo en donde produce la oxidación, es decir algunas especies pierden electrones. Este posee carga positiva y a él migran los iones o cargas negativas. En estas

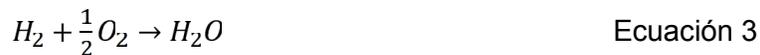
celdas el combustible que se utiliza es el H_2 . La reacción de oxidación que ocurre en una celda de combustible que utiliza hidrógeno es:



Cátodo: Electrodo donde ocurren las reacciones catódicas o de reducción, debido a que algunas especies ganan electrones. Éste posee carga negativa y a él migran las cargas iones positivos. Lugar en donde la sustancia que se oxida, generalmente oxígeno del aire. Al igual que el ánodo, estos electrodos están compuestos por un material poroso conductor recubierto por un electrocatalizador.



La reacción global de la celda es:



El electrolito que se utiliza es una solución de hidróxido de potasio (KOH) concentrado al 85% p/vol.

En la figura 1.2 se observa el esquema de funcionamiento de la celda AFC la cual utiliza un electrolito líquido de KOH, este último también se emplea como refrigerante para aumentar la vida útil de la celda; sin embargo, a pesar de que ha tenido aplicaciones tanto en el sector militar como espacial, presenta varias desventajas relacionadas con la alimentación de la celda ya que utiliza hidrógeno de gran pureza y aire de bajo contenido en CO_2 [17]. Por esta razón no es posible utilizar hidrógeno proveniente de un proceso de reformación debido a las trazas de CO y CO_2 que contaminaría el electrolito [18]. En otro tipo de aplicaciones, generalmente, el ánodo es alimentado con H_2 puro y el cátodo con O_2 puro, es por esto que para trabajar con esos gases a baja presión (1-2 bar) y alcanzar las bajas temperaturas de operación se requiere el empleo de catalizadores de

metales nobles. Estos son los retos que se presentan en la actualidad debido a que se limita el empleo de este tipo de celdas a un número muy reducido de aplicaciones [12].

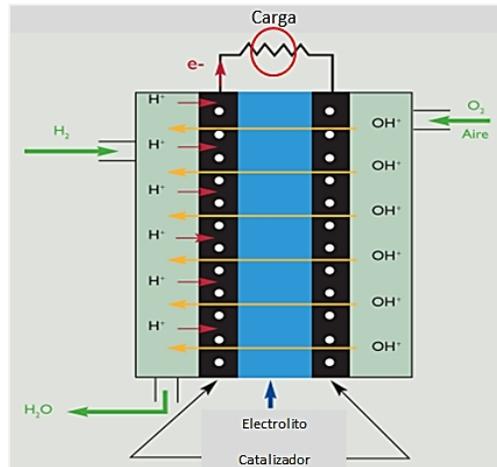


Figura 1.2 Esquema del funcionamiento de una celda de combustible alcalina [11].

1.2 Electrocatalizadores para la Reacción de Reducción de Oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es sin duda la reacción con mayor importancia que ocurre en la naturaleza como la respiración, la combustión, y la oxidación de metales, en donde se involucra la reducción de oxígeno. Las CC pueden alcanzar eficiencias del 90%, por lo que se han presentado como una de las tecnologías más prometedoras [19].

Debido a la crisis energética mundial que se vive y a los problemas ambientales, cada vez es mayor el interés por la utilización de las CC, las cuales tienen una alta potencia y baja emisión de contaminantes; sin embargo, el rendimiento de las celdas de combustible se ve afectado por la RRO la cual tiene lugar en el cátodo [20]. La RRO es uno de los mecanismos claves en las CC debido a que se desempeña con una cinética lenta y afecta significativamente a las principales caídas de tensión de las celdas [21].

Los electrocatalizadores de platino soportados en carbón, se conocen como los más eficientes para llevar a cabo la RRO [22]; sin embargo, hoy en día existe el reto de minimizar y sustituir en la medida de lo posible el uso de Pt por materiales más económicos y sustentables para los electrodos en las CC [23]. Por este motivo, se realizan esfuerzos en diferentes áreas de investigación para desarrollar electrocatalizadores libre de platino que puedan ser utilizados en el cátodo de una CC [24,25]. Durante las últimas tres décadas gran parte de la investigación se ha inclinado en la búsqueda de nuevos catalizadores para la RRO que no estén basados en el uso de metales nobles y que optimicen su funcionamiento con el objetivo de hacer la reacción lo suficientemente rápida como para ser utilizada en las CC. Los materiales a base de carbón han sido ampliamente estudiados, y en la actualidad existe gran variedad de información sobre este material. El carbón amorfo ha sido ampliamente utilizado para esta aplicación como material soporte, ya que puede obtenerse fácilmente de un gran número de precursores y puede adaptarse para tener un área superficial extremadamente alta [25]. Los avances en la nanotecnología han dado oportunidad de obtener diferentes tipos de materiales nanoestructurados de carbón para utilizarlos como soportes de electrocatalizadores debido a que presentan excelentes propiedades [26].

Los materiales nanoporosos se caracterizan por tener principalmente estructuras internas de poros desarrolladas. Existen dentro de esta clasificación diversos tipos de materiales, entre las que se encuentran las zeolitas, sílices, carbones, polímeros orgánicos, y estructuras orgánico metálicas. Son llamados materiales nanoporosos cuando las dimensiones de los poros son del rango de los nanómetros. En la tabla 1.1 se define la clasificación del tamaño de poro realizado por la IUPAC, siendo tres grupos en función de su diámetro:

Tabla 1.1 Clasificación de poros de acuerdo a IUPAC [25].

Clasificación IUPAC	
Microporos	Diámetros menores a 2 nm
Mesoporos	Diámetros entre 2 y 50 nm
Macroporos	Diámetros superiores a 50 nm

Generalmente en sistemas reales pueden coexistir poros con distinto tamaño. Es por esto que pueden existir tantos materiales microporosos, mesoporosos o macroporosos como se observa en la tabla 1.1, así como materiales bimodales como por ejemplo los materiales micro-mesoporosos, estos en función del rango predominante de tamaños de poro, de acuerdo a las dos características de diámetros de poros que contiene el material [26]. Es importante mencionar que el área superficial mesoporosa proporciona sitios expuestos lo que los hace ser más activos para la RRO [27]. El carbón mesoporoso nanoestructurado se utiliza generalmente en catálisis, adsorción y almacenamiento de energía [28]. El amplio uso de carbones porosos resulta de sus atractivas propiedades, como son superficies específicas elevadas, volúmenes de poro grandes, así como buena estabilidad mecánica. Estos carbones porosos se obtienen mediante la carbonización de precursores de origen tanto natural como sintéticos, seguido por un proceso de activación [29]. Como se mencionó anteriormente, los electrocatalizadores basados en Pt son los más utilizados hoy en día ya que tienen los mejores desempeños que los electrocatalizadores basados en aleaciones como el PtCo y PtNi [30]. Algunos estudios indican que ciertos materiales de carbón nanoestructurados (NSC) como los grafenos, nanotubos de carbón y fulerenos pueden reducir directamente el oxígeno [31]; sin embargo, otra problemática asociada a estos materiales se encuentra relacionada a su obtención a gran escala ya que requieren de tecnología o condiciones muy controladas por lo que derivan en costos elevados [32]. Estas características abren un campo de oportunidad para el desarrollo de carbones dopados a partir de la biomasa.

1.3 B. *alicastrum* como precursor de electrocatalizadores

La biomasa de forma general en el ámbito de la ciencia se define como: las sustancias orgánicas que tienen su origen en los compuestos de carbón formados en la fotosíntesis; entre los cuales la biomasa residual seca genera graves problemas ambientales, ya que mucha de esta biomasa proviene de procesos industriales como los subproductos agrícolas (paja, caña, y podas de frutales, forestales (restos de las intervenciones selvícolas, como ramas y árboles) e industriales (aserrín, cáscara de almendras, hueso de oliva, etc.) [33]. Una buena oportunidad para la utilización de desechos provenientes de la biomasa es la fabricación de soportes de carbón con propiedades aprovechables en el

área de la generación de energía debido a que es barato, abunda en la naturaleza y es fácilmente disponible. Es decir, a partir del aprovechamiento de este recurso es posible realizar la síntesis y caracterización de nuevos materiales micro-mesoporosos a base de carbón. Actualmente, las biomasas ricas en lignina son las que más se emplean debido a sus altos rendimientos y grandes áreas superficiales[34].

Debido a su abundancia, disponibilidad y a su característica perenne, se plantea en este trabajo de investigación la utilización de los residuos (semillas y testas) del árbol de *Brosimum alicastrum* [35], cuya producción en promedio es de 95.5 kilogramos de semilla por año [34]. Siendo además, uno de los recursos abundantes en la Península de Yucatán y considerado como una fuente de alimentación muy completa porque provee a los seres humanos de una fuente importante de aminoácidos y complementa los carentes de la dieta basada en maíz, típica en México. En el periodo clásico (250-900 d.C.) fue el alimento más importante de los mayas [36]. Su consumo produce importantes cantidades de desecho en procesos semi industriales (del tronco y de la semilla) que pueden ser utilizados como materia prima para la investigación y generación de electrocatalizadores libres de metal para la ORR [37]. En la figura 1.3 se muestran las diversas partes que constituyen al *B. alicastrum*.



Figura 1.3 Árbol, corteza, hojas, flores y madera del ramón [38].

Esta especie de árbol es tolerante a la sequía y en el norte de la Península de Yucatán es uno de los principales alimentos para el ganado en épocas secas [9]. Su semilla es utilizada para hacer una variedad de “café” al tostarla. La madera también es aprovechable en la industria del papel y en la construcción de muebles [39]. Es un árbol perennifolio de 20 a 30 metros, pudiendo alcanzar los 45 metros de altura. En la figura 1.4

se observa la distribución de esta especie por el Golfo de México desde Tamaulipas y San Luis Potosí hasta Yucatán y Quintana Roo; por el Pacífico desde Sinaloa a Chiapas [37].



Figura 1.4 Distribución geográfica del *B. alicastrum* [38].

Además, es importante mencionar que conforme al Tratado de Kyoto, en el empleo de la biomasa como recurso energético, la emisión de dióxido de carbón, en un proceso de descomposición térmica de la misma, se considera cero, ya que se supone que dicho CO₂ es el mismo que esa biomasa tomó de la atmósfera durante su formación [40]. Y si adicionalmente, se considera que los productos utilizados en este proyecto de investigación son los desechos de una planta piloto para la fabricación de harina para consumo humano en donde el enfoque consiste en transformar un desecho en un producto útil, en particular, en uno energético.

1.4 Procesos de conversión de biomasa

La conversión de biomasa en carbón verde ocurre mediante dos procesos ampliamente empleados, que son la pirólisis y el método de dopaje solvotérmico. La pirólisis es una descomposición termoquímica del material orgánico a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno, llevándose a cabo la transformación química y física irreversible. El dopaje solvotérmico se utiliza con un solvente como medio de carbonización generalmente a una temperatura de 180-200°C y a una presión de 18 bares [41,42]. Cuando ocurre la pirólisis de carbohidratos y de proteínas se necesitan temperaturas mayores a 100°C, por lo que se desarrolla cuando no existe presencia de agua; sin embargo, una vez que se trata

térmicamente en presencia de agua, hidratos de carbón y proteínas sufren hidrólisis gradualmente en lugar de ser pirolizados. Los principales parámetros para el funcionamiento en el proceso de carbonización son temperatura elevada y controlada, tiempo, así como el caudal de gas (N_2 , Ar). La pirólisis de la biomasa para obtener carbón dopado con nitrógeno se lleva a cabo a temperaturas en el rango de 500- 1200°C [43,44].

Mediante la modificación de las condiciones de operación de la pirólisis es posible mejorar el rendimiento de los productos obtenidos. Diferentes tipos de parámetros afectan el proceso de la pirólisis de la biomasa, los rendimientos y propiedades de los productos. Entre los cuales incluyen selección de la materia prima (tipo de biomasa, tamaño de partícula), el pre-tratamiento de biomasa (físico, químico y biológico) y condiciones de reacción (temperatura de pirólisis, presión, velocidad de calentamiento de partículas, tiempo de residencia) [40]. De acuerdo a la tasa de calentamiento y el tiempo de residencia del sólido, la pirólisis se puede agrupar en tres grupos principales:

- 1) Pirólisis lenta (convencional): se ha aplicado generalmente para la producción de carbón. Utiliza temperaturas relativamente bajas (300-700°C) y se obtiene una amplia gama de tamaños de poros (5-50 nm). Su nombre se deriva del largo tiempo de residencia, ya que puede durar de horas a días. Se obtienen biocarbones.
- 2) Pirólisis rápida: Generalmente implican altas tasas de calentamiento (<10-200 °C/s) y residencias cortas de tiempo (0.5-10 s, generalmente <2 s). Se obtienen biocarbones y bioaceites.
- 3) Pirólisis flash: este tipo de pirólisis se caracteriza por tasas de calentamiento más altas de 10^3 - 10^4 °C/s y residencias cortas de tiempo (<0.5 s) Se obtienen bioaceites [45].

La morfología, área superficial y tamaño de poro de los biocarbones dependen de la fuente de biomasa utilizada. Por lo general, poseen una baja porosidad con micro, meso y macroporos, por este motivo son tratados mediante procesos físicos y químicos que permitan alcanzar valores más altos de área superficial. La pirólisis lenta y convencional

generan microporos, por lo que al aumentar la temperatura aumenta la microporosidad [46].

Por otra parte, el dopaje solvotérmico es la producción de carbonización y su proceso de obtención involucra de horas a días, en el cual los materiales de biomasa se convierten en materiales de carbón utilizando agua como medio de carbonización a temperaturas medias que oscilan entre los 180°C a 200°C, normalmente. Es un proceso muy simple y exotérmico, el cual se comporta de forma autónoma, una vez que haya iniciado el proceso. Se ha reportado que se forman aminas, pirroles y piridinas cuando se emplean métodos de dopaje solvotérmico [45,47]. Con la síntesis por medio de este método, las reacciones se realizan en contenedores sellados y los solventes empleados pueden alcanzar temperaturas por encima de sus puntos de ebullición por el aumento de presiones autógenas siendo éstas resultado del calentamiento [48].

El carbón activado es un material que se prepara a partir de materiales de carbón, los cuales se caracterizan por poseer una alta área superficial, variedad de grupos funcionales y una buena distribución de poros. Estas propiedades le permiten atrapar una gran variedad de moléculas. Este tipo de carbón se obtiene mediante procesos físicos o químicos. Los carbones activados se utilizan generalmente en procesos de recuperación de solventes, control de emisiones, soportes catalíticos, descontaminación de aguas, entre otros procesos [49].

Generalmente se emplean como agentes activantes H_2O , CO_2 , $CaCl_2$, $ZnCl_2$, KOH y H_3PO_4 , para llevar a cabo la preparación de materiales de carbón altamente porosos ($2220\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $1.09\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) [50]. El KOH es el agente activador más comúnmente conocido, debido a que se obtiene una alta área superficial en el carbón activado con una estructura de poro bien desarrollada; además de ser un proceso adecuado para la producción a gran escala de carbón activado [51]. En recientes trabajos, utilizaron haba de soja para realizar la activación con KOH en una relación 2:1, logrando un gran área superficial de $1749\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con una estructura micro-mesoporosa así como el contenido de nitrógeno moderado que lo hacen sea un buen material para su aplicación en la RRO [52–55]

Una de las principales ventajas de la biomasa del *B. alicastrum* para los fines de esta investigación es la relación carbono- nitrógeno, que se estima presente en la mayoría de los biocarbonos [56], así como su alto contenido de otros heteroátomos (por ejemplo, B, S, P). Estas dos características son consideradas ideales para la síntesis verde de materiales de carbono activados con grandes áreas superficiales específicas y que, adicionalmente al contenido de carbón que puede estar o no disponible de manera natural, estos biocarbonos pueden ser dopados con heteroátomos por diferentes métodos [57].

1.4.1 Activación química con KOH

Se ha reportado que la activación química es un método en el cual se obtiene carbón con una alta área superficial y una estrecha distribución de microporos. Entre los agentes de activación química más utilizados se destacan dos de gran interés basados en hidróxidos alcalinos, ya que generan alta porosidad, en el cual se emplea tanto KOH y NaOH [58].

Sun y col. (2016) reportaron un área superficial de $3242.05 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con un volumen de poro de $1919 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, en el cual obtuvieron poros interconectados, usando como precursor de carbón las cáscaras de coco. Establecieron un nuevo método de activación físico-química, primero utilizando ZnCl_2 para después usar KOH como el agente de activación más fuerte y crear poros bimodales, obteniendo la conexión entre los microporos y como resultado una micro-mesoporosidad en el material [59]. La realización de la síntesis del carbón poroso en presencia de un material que modifique su porosidad es como se incrementa el área superficial y con esto la cantidad de sitios activos, siendo éste un factor clave para mejorar la actividad catalítica [60].

1.4.2 Dopaje con nitrógeno

Los materiales de carbón dopados con nitrógeno (NDP) son materiales de gran interés debido a que presentan estructuras porosas, alta estabilidad química, lo que los hace ideales para desempeñarse en procesos de catálisis, de adsorción y electroquímicos. Sin embargo, hay un interés creciente en modificar la química de la superficie, es decir que

una vez que el carbón activado ha sido preparado se continúa el proceso de dopaje sustitucional uniendo diferentes heteroátomos, siendo la incorporación de nitrógeno el que presenta mayor interés por sus propiedades electroquímicas. Por este motivo, para optimizar los procedimientos se utiliza NH_3 , urea, melanina o anilina, entre otros [61].

El dopaje del carbón se realiza por medio de procedimientos que contemplan desde la incorporación de heteroátomos, activación, oxidación o recubrimientos con polímeros. Los desechos de *B. alicastrum* se pueden aprovechar para sintetizar MFE con alta actividad catalítica. Recientemente se ha reportado la síntesis y caracterización de algunas fuentes de biomasa como el cuero proveniente de residuos de la industria del calzado con actividad para la RRO comparable al Pt/C [62]. En otro trabajo se utilizó como fuente de biomasa el árbol conocido como Ginkgo para obtener nanoláminas de carbón poroso dopado con nitrógeno (Nitrogen-doped porous carbon) con una gran área superficial ($\approx 1436.02 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), proporcionando una estructura y composición química adecuada para la RRO [60]. Además, la presencia de átomos de nitrógeno en la red del carbón puede crear principalmente cuatro tipos de enlaces C-N, los cuales se clasifican como N-piridínico, N-pirrólico, gráfitico (N-cuaternario) y especies de nitrógeno oxidados. Algunos estudios aseguran que el N-piridínico y el N-gráfitico son centros activos para la RRO [69,70].

Borghesi y col. (2016) desarrollaron un nuevo método de síntesis de carbón poroso dopado con nitrógeno, utilizaron urea como solución sustentable con un rendimiento del 46%, como precursor utilizaron residuos de cáscara de coco. Lograron una excelente actividad electrocatalítica, lo cual lo hace un material adecuado como catalizador en cátodos en las AFC; así mismo llegaron a tener un área superficial de $1216 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen de poro de $1.15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, con mesoporos al 72% [63].

Shuyan y col. (2015) usaron desechos de papas dulces para fabricar un electrocatalizador dopado con heteroátomos de N y S, teniendo un área superficial de $1212 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con un diámetro de poro promedio de 3.8 nm [64]. Fangcai y col. (2016) evaluaron electrocatalizadores obtenidos a partir de lenteja de agua. Los autores reportaron un área superficial de 534.2 y un contenido de nitrógeno de 4.31% cuando el material fue obtenido a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [65]. Yajun y col. (2016) doparon una superficie grande de flóculos de bio-carbones con nitrógeno y azufre a partir de pluma de gallina elaborando estructuras

porosas a través de la pirólisis del polímero de coordinación metal-orgánico a base de zinc (MOCP-Zn, *metal organic coordination polymer*). Éste fue sintetizado a través de una reacción hidrotérmica de los derivados de las plumas de pollo. El electrocatalizador obtenido reportó un rendimiento superior para la RRO en medios alcalinos y ácidos, siendo una alternativa prometedora para CC [66]. Jianying y col. (2016) emplearon la cáscara de los camarones para producir carbón micro-mesoporoso con tamaño de poro de 5.12 nm, con un contenido de nitrógeno alto de alrededor de 6.67% en peso [67]. Se empleó una solución de 10% de HCl a 60°C por 4 h, esto con el objetivo de conseguir la eliminación de CaCO₃ en la cáscara del camarón seguido por la activación de KOH para ajustar los tamaños de poro de los carbones. Chatterjee y col. (2018) produjeron NDP a partir de residuos de piel de cabra (colágeno) con un porcentaje de nitrógeno de 7.5% incorporado en la red de carbón, este electrocatalizador reportó una cinética de 4 electrones para la RRO [68]. En la tabla 1.2 se presenta un compendio de las investigaciones recientes (2015-2017) que se han realizado sobre materiales de carbón provenientes de biomasa que se están trabajando tanto en México como en el resto del mundo.

Tabla 1.2 Investigación y desarrollo de electrocatalizadores libres de metal para RRO.

Año	Precusores	Propiedades	Ref.
2015	<ul style="list-style-type: none"> Ácido cítrico y urea como fuente de nitrógeno, activado con KOH. 	Área superficial de 2397 m ² g ⁻¹ y tamaño medio de poro de 1.8 nm.	[69]
2015	<ul style="list-style-type: none"> Huesos de cerdo. HNO₃ como fuente de nitrógeno en pirólisis directa a 800°C. 	Área superficial de 562.6 m ² g ⁻¹ . En medio alcalino es mayor que la del catalizador Pt/C comercial (10% en peso). Densidad de corriente de -0.42 mA cm ⁻²	[70]

2016	<ul style="list-style-type: none"> Residuos de piel, los cuales tuvieron tratamientos termoquímicos, pirólisis, activación química y dopaje. Hidracina como precursor de nitrógeno. 	<p>Área superficial de 819- 2100 m²g⁻¹. Densidad de corriente de 9.0 mAcm⁻² comparado con el Pt/C de 4.5 mA cm⁻²</p>	[71]
2017	<ul style="list-style-type: none"> Cáscara de naranja, con una activación química con H₃PO₄ y pirólisis a 600°C. 	<p>Obtuvieron un área de superficie electroquímica de 17.8 m²g⁻¹ Densidad de corriente: 1.8 mA cm⁻².</p>	[72]
2017	<ul style="list-style-type: none"> Cáscara de toronja, en la cual se llevó a cabo la activación con KOH, con una pirólisis a 800°C. Precursor de nitrógeno: nitrato de cobalto. 	<p>Con la activación obtuvieron micro-mesoporosidad. La incorporación de nitrógeno en la matriz carbonosa como: N piridínico (1.7 %) y N cuaternario (2.5%). On-set potential: 0.87 V.</p>	[73]
2017	<ul style="list-style-type: none"> Cáscara de camarón Precursor de nitrógeno: urea Por medio de pirólisis a 800°C. 	<p>Muestra excelente tolerancia al metanol, y una alta durabilidad a la RRO. Tiene un intervalo de potencia de 0.9 V y una densidad de corriente de 10 mAcm⁻².</p>	[74]
2017	<ul style="list-style-type: none"> Residuos de planta de crisantemo, pirólisis a 800°C. Agente activante: ZnCl₃ 	<p>Múltiples poros con un área superficial de 810 m²g⁻¹. Densidad de corriente: 5.5 mA cm⁻² On-set potential: 0.0966V contra el electrodo de Hg/ HgO</p>	[75]
2017	<ul style="list-style-type: none"> Lenteja de agua Pre-carbonización a 300°C en atmósfera de nitrógeno. Después realizó la carbonización directa a 800°C. Precursor de nitrógeno: HNO₃ 	<p>Se obtuvo un contenido de nitrógeno del 4.31%.</p>	[76]

2017	<ul style="list-style-type: none"> Sargazo, pirólisis a 700°C, activación con KOH y dopaje con hidracina. 	Área superficial de: 133.871 m ² g ⁻¹ . Densidad de corriente de 4.78 mAcm ⁻² .	[77]
------	--	---	------

En la figura 1.5 se observan las especies de nitrógeno que existen comúnmente en los materiales dopados con N, en donde el nitrógeno piridínico es el que se encuentra al borde del plano, donde se encuentra unido a dos átomos de carbón, donando 1 electrón al sistema aromático, teniendo una energía de enlace de N1s cercana a 398.6 e.V. El XPS se utiliza para cuantificar las especies en función de las diferencias de los espectros de N1s [78]. El N-pirrólico se asigna a los picos ubicados 400.5 e.V., junto con el grupo OH, los cuales son indistintos [79].

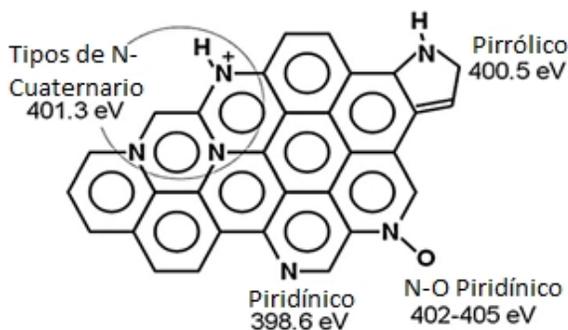


Figura 1.5 Especies de nitrógeno [78].

Debido al alto costo de electrocatalizadores a base Pt y su baja disponibilidad, se ha optado por realizar investigaciones de MFE provenientes de residuos como subproducto de algún proceso industrial, como es la fabricación de harina a partir del fruto del árbol de ramón, lo que implica una sinergia que le da un valor agregado a este material. Uno de los actuales retos que se presentan en las AFC es encontrar alternativas de MFE, tratando de lograr una actividad catalítica igual o cercana a la del Pt para la RRO con la finalidad de llevar a cabo esta reacción a potenciales más positivos generando altas densidades de corriente. Es por este motivo que se buscan materiales con mejores propiedades que los actuales, lo cual puede incidir en un menor costo de producción aumentando así la implementación de estos dispositivos. Una de las alternativas para solucionar esta

problemática es utilizar como material prima el *B. alicastrum* dopado con nitrógeno a diferentes temperaturas para analizar cual presenta el mejor desempeño en la RRO, aunado a un menor costo del catalizador. Por estas razones, en este trabajo se sintetizaran electrocatalizadores de *B.alicastrum* dopados con hidracina a diferentes temperaturas.

1.5 Hipótesis

Las propiedades físico-químicas de residuos de *Brosimum alicastrum* pueden ser modificadas mediante tratamientos termoquímicos de bajo impacto ambiental, generando carbones dopados con nitrógeno con micro-mesoporosidad que tengan actividad para la reacción de reducción de oxígeno.

1.6 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar materiales de carbón obtenidos a partir de desechos de *Brosimum alicastrum*, usando tratamientos de pirólisis, activación y dopaje para su posterior evaluación como cátodos en celdas de combustible alcalinas.

1.7 Objetivos particulares

- a) Sintetizar carbón micro-mesoporoso a partir de residuos de *B. alicastrum* a través de procesos de pirólisis.
- b) Incrementar la porosidad de los carbones obtenidos a partir de residuos de *B. alicastrum* por medio de activación química con KOH y realizar tratamiento termoquímico de dopaje con hidracina a diferentes temperaturas (140-180 °C)
- c) Caracterizar fisicoquímicamente los carbones dopados con nitrógeno mediante las técnicas de caracterización: difracción de rayos X, espectroscopía Raman, FT-IR,

análisis elemental CHNS-O, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X , análisis de adsorción de nitrógeno (BET), microscopia electrónica de barrido, EDS y análisis termogravimétrico.

- d) Evaluar electroquímicamente los electrocatalizadores libres de metal obtenidos a partir de residuos de *B. alicastrum* por la técnica de disco rotatorio a fin de determinar su desempeño para la RRO.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos.

Para realizar la activación química y dopaje solvotérmico de las muestras se utilizaron reactivos de la marca Sigma-Aldrich: KOH (90%) e Hidracina (64-65%). Además, alcohol etílico (99.9%) y HCl (38%). El electrocatalizador Pt/C comercial (relación catalizador: soporte de 20:80% en peso) se adquirió de la compañía E-TEK. La evaluación de los electrocatalizadores se llevó a cabo en media celda electroquímica, con un montaje de tres electrodos, se preparó tinta con Nafión[®]117 (5%, disuelto en alcohol etílico).

2.2 Síntesis de materiales micro-mesoporosos.

2.2.1. Preparación de la muestra de materia prima de residuos *B. alicastrum*.

Los residuos de *B. alicastrum* fueron obtenidos del Banco de Germoplasma del CICY ubicado en el Parque Científico y Tecnológico de Yucatán (PCTY), los residuos incluían testas y partes de las semillas. En la figura 2.1 se muestra el esquema del proceso de preparación de las muestras.

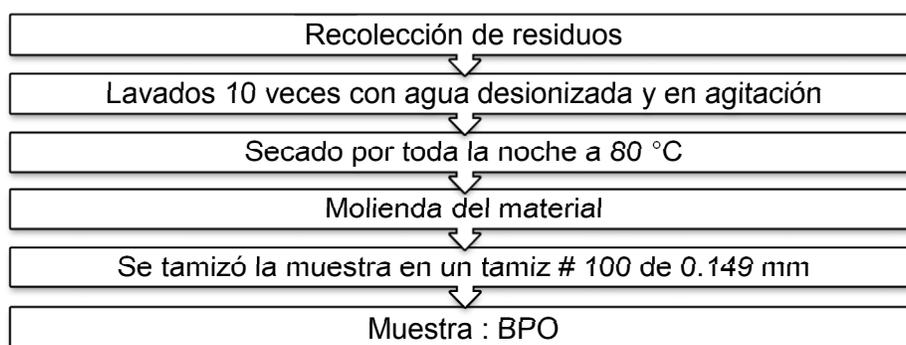


Figura 2.1 Esquema de obtención de materia prima de *B. alicastrum*, después de lavar y tamizar.

En la figura 2.2 se observan los residuos del *B. alicastrum*, así como el proceso de obtención del material inicial descrito en la figura 5 obteniéndose la muestra (BPO).



Figura 2.2 Obtención, secado y tamizado de la materia prima proveniente del *B. alicastrum*.

En la figura 2.3 se muestra el proceso de 10 lavados realizada a la materia prima BPO con el objetivo de eliminar trazas de contaminantes comúnmente encontradas en la tierra. Se observa que el agua al final del proceso de lavado se encuentra mayormente libre de trazas.

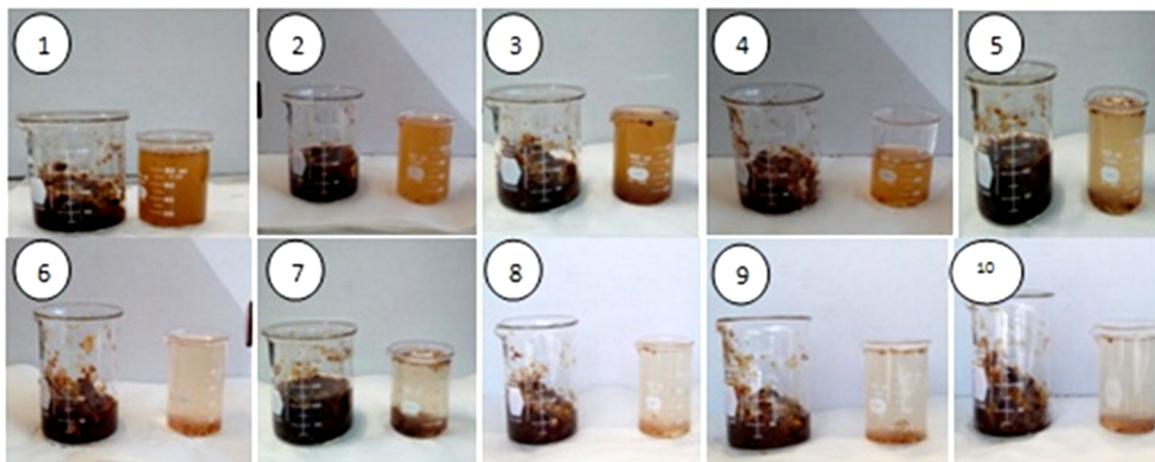


Figura 2.3 Lavado de las muestras con agua desionizada.

2.2.2. Activación química con KOH y pirólisis

Una vez que se obtuvo la muestra de la materia prima de *B. alicastrum* lavada, secada, así como la molienda y tamizado (BPO) se realizó una pirólisis a 400°C. Esta temperatura

se determinó a partir de la caracterización del análisis termogravimétrico, donde se observó que a 400°C se produce la eliminación de agua, volatilización de compuestos y formación de biocarbono primario [80]. Se empleó una rampa de 10°C min⁻¹ con atmósfera de nitrógeno y con un flujo de nitrógeno de 50 cc min⁻¹. El equipo utilizado fue un horno tubular modelo Linderg BlueM, marca Thermo Scientific. Identificando las muestras pirolizadas por la temperatura a la cual se llevó esta misma. Después de realizada la pirólisis a dos temperaturas (400 y 700 °C), se llevó a cabo el proceso de activación química con KOH, esto con el fin de incrementar el área superficial del electrocatalizador, llamada BPA700. En la figura 9 se presenta el diagrama del proceso de obtención de electrocatalizadores a partir de la materia prima (BPO). Este procedimiento se llevó a cabo para las muestras activadas y posteriormente pirolizadas (BPA400, BPA700).



Figura 2.4 Diagrama del proceso de obtención de electrocatalizadores a partir de la materia prima (BPO).

En la figura 2.5 se esquematiza el proceso de obtención de la muestra pirolizada y activada con KOH. Después de este proceso, la muestra fue lavada con agua desionizada hasta pH neutro, obteniéndose de esta forma las muestras activadas.

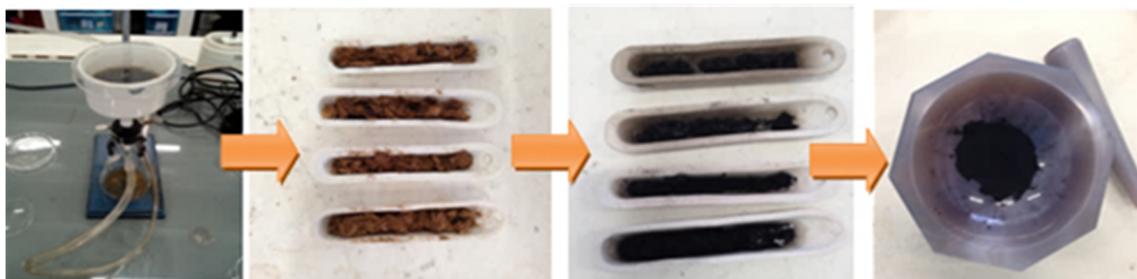


Figura 2.5 Proceso de activación de muestra BPA700 con KOH 1:2.

En la figura 2.6 se observa la muestra en agitación con HCl y su posterior filtrado en el equipo milipore, así como el secado realizado a 80°C por 24 horas.



Figura 2.6 Proceso de lavado con HCl y posterior secado para la remoción de la base de KOH, muestra BPA700.

A continuación se muestra en la tabla 2.1 la nomenclatura utilizada para las muestras sintetizadas.

Tabla 2.1 Listado de nomenclatura de las muestras.

Muestra	Proceso	Temperatura
BPO	Materia prima de <i>Brosimum alicastrum</i>	-
BP400	Pirólisis	400°C
BP700	Pirólisis	700°C
BPA400	Activación con KOH y posterior pirólisis	400°C
BPA700	Activación con KOH y posterior pirólisis	700°C

2.2.3 Método de dopaje con Hidracina (BPA700)

La solución dispersa se colocó en una autoclave de acero inoxidable completamente sellada para el método de dopaje con hidracina como precursor de nitrógeno, la cual fue introducida en un horno Thermo Scientific Heratherm Oven. En la tabla 2.2 se muestran el nombre de los electrocatalizadores que fueron sometidos a 24 h de tratamiento térmico.

Tabla 2.2 Nomenclatura de muestras dopadas.

Muestra	Proceso	Temperatura
BD140		140°C
BD160	Dopaje por 24 horas	160°C
BD180		180°C
BD200		200°C

2.3 Caracterización fisicoquímica.

Las técnicas que se emplearon para realizar la caracterización físico-química de las muestras sintetizadas se describen brevemente a continuación:

2.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta prueba fue realizada a la muestra original de *B. alicastrum* (BPO) con la finalidad de determinar la pérdida de masa con respecto a la temperatura simulando las condiciones de pirólisis. Para este análisis, se utilizó un equipo Perkin Elmer TGA 800, con un máximo de temperatura de 1000°C en atmosfera de N₂ y con una rampa de 10°C min⁻¹.

2.3.2 Espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR)

Las muestras fueron analizadas en un equipo Tensor II marca Bruker con software OPUS versión 7.5 Build, utilizando una resolución de 4 cm⁻¹ en un intervalo de 500 a 4000 cm⁻¹. Las muestras se corrieron por el método de transmitancia usando el accesorio de ATR con punta de diamante. Se aplicaron 32 escaneos y la fuente de radiación fue proporcionada por un diodo laser de luz infrarroja MIR (longitud de onda de 3-8 μm). Este análisis fue realizado con el objetivo de determinar los principales grupos funcionales presentes en los carbones antes y después de los procesos de activación y dopaje.

2.3.3 Difracción de rayos X

La técnica de análisis del DRX se realizó en el equipo marca Bruker AXS D8 Advance con un tamaño de paso de 0.02, 2θ desde 10° a 80°. El análisis realizado permitió determinar la formación del carbón en las muestras después del proceso de pirólisis, además debido a que la información que arroja un difractograma ayuda a determinar la estructura cristalina y la composición de un material.

2.3.4 Espectroscopía Raman

La caracterización de espectroscopía Raman se realizó en un equipo Thermo Scientific modelo DXR Raman Microscope con software OMNIC For Dispersive Raman 9.3.32, la fuente de luz infrarroja es un láser de longitud de onda de 633 nm y los espectros de Raman se corrieron en un intervalo de 500 a 3500 cm⁻¹ de Raman Shift con una potencia de láser de 1 mW con 10 segundos de exposición y 100 escaneos. Se utilizó un objetivo de 50X para todas las muestras. El experimento fue realizado para conocer el grado de grafitización de las muestras obtenidas.

2.3.5 Análisis elemental CHON-S

El análisis fue realizado en un Thermo Scientific modelo Organic Elemental Analyzer Flash 2000, con un Software Eager Xperience Ver. 1.4 March 2014, con la finalidad de conocer la composición elemental orgánica de todas las muestras, colocando 2 mg de muestra en una cápsula de estaño. Con esta prueba se cuantifico el contenido porcentual (en peso) de carbón, hidrógeno, nitrógeno y azufre. La determinación de análisis elemental de todas las muestras se realizó por duplicado.

2.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevó a cabo utilizando un espectrómetro marca Thermo Scientific marca Mod K-Alpha con una fuente de Al- α a 12 kV. El método de registro de acumulación de datos fue el denominado *survey*. Fue realizada para analizar la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, para determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material.

2.3.7 Análisis de adsorción de nitrógeno

Se utilizó el analizador de porosidad y área superficial Quantachrome 2000 para todas las muestras, previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 150°C por 6 h, eliminando así la humedad contenida. El análisis se realizó usando como adsorbato N₂. En este trabajo de investigación se determinó el área superficial por medio del método BET, BJH para determinar la distribución y tamaño de poro, el cual se basa en la ecuación de Kelvin [81]. Este método matemático es comúnmente utilizado para la medición de mesoporos [82]. Así mismo se determinó el volumen y diámetro de poro por medio del método DFT, el cual se ajusta mejor a microporos. Esto con el fin de determinar la clasificación de la porosidad de los materiales.

2.4 Caracterización morfológica

2.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta caracterización se realiza mediante el empleo del microscopio electrónico de barrido, que es una herramienta que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

2.4.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La composición química de las muestras BPA700, y las muestras dopadas: BD140, BD160, BD180 y BD200, se determinó con la técnica de Espectroscopía por Dispersión de Energía de rayos X acoplada a un microscopio electrónico de barrido marca Philips XL. Los electrocatalizadores fueron colocadas en un portamuestras de aluminio y sujetas en una cinta de cobre, siendo tratadas previamente con un recubrimiento de Au-Pd para mejorar la conductividad de las muestras con la finalidad de que el haz de electrones rebote, refleje la imagen y no se absorba en la muestra. El voltaje utilizado fue de 20 kV a 500 aumentos. Se realizaron cinco análisis para obtener un promedio de la composición química en 5 zonas a 500x, las imágenes de la morfología fueron obtenidas a un voltaje de aceleración de 15 kV a 1000, 2000 y 10000 aumentos.

2.5 Caracterización electroquímica

2.5.1 Voltamperometría cíclica y lineal

La caracterización de los materiales dopados con hidracina se realizó en media celda electroquímica con un montaje de tres electrodos. Utilizando la técnica de disco rotatorio, con la finalidad de determinar su desempeño para la RRO en medio alcalino KOH [0.5 M]. Las pruebas se llevaron a cabo en el equipo Bipotenciostato Biologic conectado a un sistema de disco rotatorio (EDR, *Electrode Disk Rotatory*) marca Pine (figura 2.7). Se utilizó como electrodo auxiliar un alambre de Pt; el electrodo de referencia fue de tipo Ag/AgCl en una solución saturada de KOH 0.5 M.

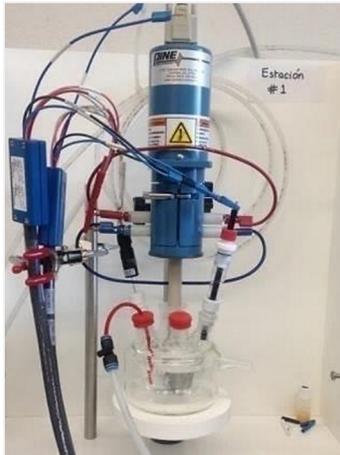


Figura 2.7 Montaje experimental en celda de tres electrodos en medio alcalino.

Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de Pt; como electrodo de referencia se utilizó uno de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl. Todos los potenciales fueron reportados con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE, *Reversible Hydrogen Electrode*). El electrodo de trabajo utilizado fue carbón vítreo (área geométrica= 0.196 cm²) pulido en acabado espejo e incrustado en un soporte de teflón montado en EDR.

Se preparó la tinta catalítica previo a la preparación del electrodo de trabajo de cada material dopado, incluyendo el material base (BPA700), con el fin de obtener un material de referencia para comparación. La tinta catalítica se basó en el artículo: “Communication-synthesis of self-doped metal-free electrocatalysts from waste leather with high ORR activity” [62]. Sin embargo, se realizó una modificación en la cantidad de etanol, siguiendo la siguiente composición: 20 mg de electrocatalizador, 0.500 mL de etanol y 30 μ L de Nafion®. La tinta se dispersó por 40 minutos en un equipo de ultrasonido marca BRANSON 2510. De esta tinta se tomó una muestra de 12 μ L, depositándola sobre la superficie pulida del carbón vítreo. Una vez que se evaporó el solvente se obtuvo una película delgada, para su posterior evaluación. Para llevar a cabo la voltamperometría cíclica (VC), se eligió la ventana de potencial de 1.2V a 0V contra el RHE con una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ durante de 3 ciclos.

Previo a las mediciones se realizó un tratamiento de activación en la misma ventana de potencial a una velocidad de 50 mVs⁻¹ durante 40 ciclos. El electrolito de KOH [0.5 M] se saturó con gas de nitrógeno. La RRO se realizó utilizando la técnica del electrodo de disco

rotatorio en la misma ventana de potencial de 1.2 a 0 V vs. RHE en electrolito saturado de O₂ a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹, a diferentes velocidades de rotación (200, 400, 800, 1600 y 2000 RPM). La corriente de fondo fue sustraída de cada VC con el objetivo de eliminar las contribuciones capacitivas. En este trabajo se reportan únicamente las curvas de polarización de la RRO en el sentido catódico. La aplicación de esta técnica permite obtener los valores de corriente límite y determinar los coeficientes de difusión de las especies electroactivas, utilizando la ecuación de Koutecky-Levich [83]:

$$j_i = 0.620 n D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

j_i : densidad de corriente límite (Acm⁻²)

n : número de electrones

F : la constante de Faraday

D : es el coeficiente de difusividad cm²s⁻¹

ω : es la velocidad de rotación s⁻¹

ν : es la viscosidad cinemática cm²s⁻¹

C : es la concentración molcm⁻³

La corriente límite se relaciona con la capa de difusión establecida en la interfase, como resultado de la rotación del electrodo y la concentración de las especies del electrolito. El comportamiento electroquímico de las especies en solución es la función de la frecuencia de rotación y de la perturbación eléctrica, siendo así determina el transporte de las especies que van del seno de la solución a la interfase [84].

2.5.2 Análisis de Koutecky-Levich

En la ecuación de Koutecky-Levich se relaciona la densidad de corriente con la velocidad de rotación del electrodo, de cual se determinan los parámetros cinéticos usando la ecuación 5 y 6:

$$\frac{1}{j_D} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{B} \omega^{-1/2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde:

j_K : es la densidad de corriente cinética en un potencial constante.

j_D : es la densidad de corriente medida en EDR, difusión.

ω : velocidad de rotación en el electrodo en rpm.

$$j_D = 0.2n D^{2/3} C_O^{-1/6} \omega^{1/2} \quad \text{Ecuación 6}$$

De la ecuación 6, se tiene que se refiere a las densidad de difusión en donde 0.2 es constante empleada cuando la velocidad de rotación (ω) está dada en rpm; n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96500 C), D es el coeficiente de difusión del oxígeno ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en KOH), C_{Ox} es la concentración del O_2 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), así como ν es la viscosidad cinemática ($1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [85].

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica de *B. alicastrum*

3.1.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) reveló los cambios ocurridos durante el transcurso de la pirólisis de la materia prima de *B. alicastrum*, que proporciona información útil sobre las reacciones involucradas en este proceso. En la figura 3.1 se muestran las curvas del cambio de la masa con respecto al incremento de la temperatura (TG) y la derivada de la masa (DTG) de la muestra BPO. Se observan cuatro etapas; en la etapa I ocurre entre alrededor de los 50 a 150°C, en donde a los 100°C se observa que se pierde el mayor contenido del agua presente en la muestra; este valor corresponde al 10% del peso de BPO [86].

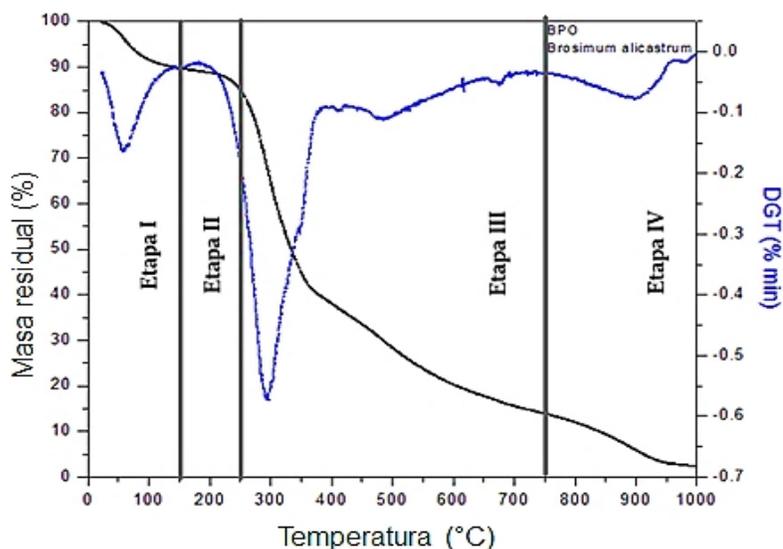


Figura 3.1 Perfil de análisis termogravimétrico de materia prima (BPO).

En la etapa II, que ocurre entre los 150°C y 250°C se lleva a cabo la descomposición de algunos componentes volátiles, dando como resultado una leve pérdida de peso y la formación de los primeros productos pirolíticos [87]. El proceso de la pirólisis inicia en la etapa III (250-750°C), conocida como etapa de desvolatilización de los compuestos, es decir, el material que se piroliza pasa de un estado sólido a un estado gaseoso

formándose residuos carbonosos inertes [88]. El proceso de pérdida de masa continua entre los 300°C y los 700°C, atribuyéndose principalmente a la descomposición de la celulosa que forma el 23.5% de la composición del *B. alicastrum* [89]. Finalmente, se observa una estabilización completa alrededor de los 1000°C. En la etapa IV se presenta la materia carbonosa como residuo (750°C- 1000°C).

3.1.2 Rendimientos de la pirólisis.

Los rendimientos del carbón pirolizado dependen ampliamente de las condiciones de la pirólisis, el tipo de biomasa y la temperatura final a los que fueron sometidas las muestras de *B. alicastrum*. El rendimiento se ve afectado con el aumento de la temperatura, ya que este tiende a disminuir, por lo tanto se determina que a bajas temperaturas, una rampa de velocidad de calentamiento lenta y un mayor contenido de lignina en la biomasa favorecen la formación del carbón [90].

Tabla 3.1 Rendimientos descriptivos de las muestras pirolizadas del *B. alicastrum*.

Procesos Muestras	Rendimientos (%)
1.- Pirólisis a 400°C	50
2.- Activación con KOH y pirólisis a 400°C	80
2.- Posteriormente lavada con HCl	20
3.- Pirólisis a 700°C	23
4.- Activación con KOH y pirólisis a 700°C	55
4.- Posteriormente lavada con HCL	10

Se realizó la pirólisis a dos diferentes temperaturas, una a 400 °C y otra a 700 °C durante 30 min con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en atmósfera de nitrógeno. Con este ensayo, el producto que mostró mejor rendimiento de las muestras fue la pirólisis a 400 °C con un rendimiento del 50%. Los carbones fueron activados con KOH a dos temperaturas de ensayo y se obtuvo un rendimiento de 55% para la muestra BPA700, la

cual presento las mejores características fisicoquímicas. Es por esta razón que a la muestra BPA700 se le realizó el dopado con nitrógeno.

3.2 Caracterización de carbones activados y pirolizados.

3.2.1 Análisis elemental CHNS-O.

Los resultados obtenidos en el análisis elemental se muestran en la tabla 6, donde se observa que la presencia de carbón en la muestra BPO es de 42.43%, referente a materiales de celulosa y lignina [89].

Tabla 3.2 Análisis elemental CHNS-O

Muestras	ELEMENTOS (%)			
	C	H	N	S
BPO	42.43	5.89	1.90	0.02
BP400	60.94	3.53	2.55	0
BP700	72.32	1.66	1.29	0
BPA400	72.59	3.40	0.88	0
BPA700	67.38	2.23	0.18	0

Se obtuvieron resultados acordes al trabajo de Prithi y col. (2017), para electrocatalizadores de carbón mesoporosos dopados con nitrógeno. Es decir, en las muestras pirolizadas a mayor temperatura y activadas se obtuvo una mayor cantidad de carbón [91]. Mientras, que el contenido de nitrógeno de la muestra BPO fue de 1.90%, valor que reportan Adinata y col. (2007) para residuos de concha de palma [92]. Sin embargo, la principal diferencia radica en el contenido de carbón debido a que los materiales empleados son de distintas fuente de biomasa. La muestra BP400 tiene contenido de carbón similar al reportado por Sudaryanto y col. (2006) para el carbón activado proveniente de la cáscara de yuca [93]. La mayor presencia de nitrógeno se encuentra en esta muestra con 2.55 % similar a lo reportado por Heras y col. (2014) [94].

En todas las muestras el mayor elemento presente fue el carbón, concordando con lo reportado en la literatura [95]. El aumento en el contenido porcentual del carbón conforme se incrementa la temperatura de la pirólisis es debido principalmente a la formación de sólidos residuales con alto contenido de carbón. Mientras que los demás compuestos elementales se volatilizan disminuyendo su contenido en las muestras, como lo reportado por Yongfang y col. (2018) [96].

3.2.2 Análisis de espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR)

De las pruebas de FT-IR se observa fundamentalmente que al incrementarse la temperatura en el proceso de la pirólisis y a los procesos de activación y dopaje se tiende a perder los principales grupos funcionales asociados al *B. alicastrum*. En la figura 3.2 se muestra el análisis FT-IR de todas las muestras sintetizadas. En la banda 2904 cm^{-1} se presenta la banda C-H, referente al grupo metil; igualmente cuenta con una banda en 1615 cm^{-1} , correspondiente al C=O del grupo carboxílico (anidridos, lectonas y ketonas, provenientes del tratamiento con KOH). Se observa también la banda ubicada en 1008 cm^{-1} asociada con los enlaces C-O, C-N del grupo carbonilo y del estrechamiento de la banda C-N [97].

Finalmente, la presencia de la última banda ubicada en 526 cm^{-1} indica la presencia de CO_2 (C=O) derivados de un material que contiene celulosa [32]. Para las muestras BP400, BPA400, BP700 se observa la misma banda ubicada en 2333 cm^{-1} , la cual corresponde a un enlace C-H, del grupo metil. Se observa que la muestra BPO presenta una banda entre los $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, esta señal es característica de enlaces tipo O-H sugiriendo la presencia de grupos hidroxilos [98], la cual tiende a desaparecer con el proceso de pirólisis. También es evidente que la alta temperatura a la que es sometida la muestra BP700 provoca la casi completa ausencia de algún grupo funcional presente en la muestra.

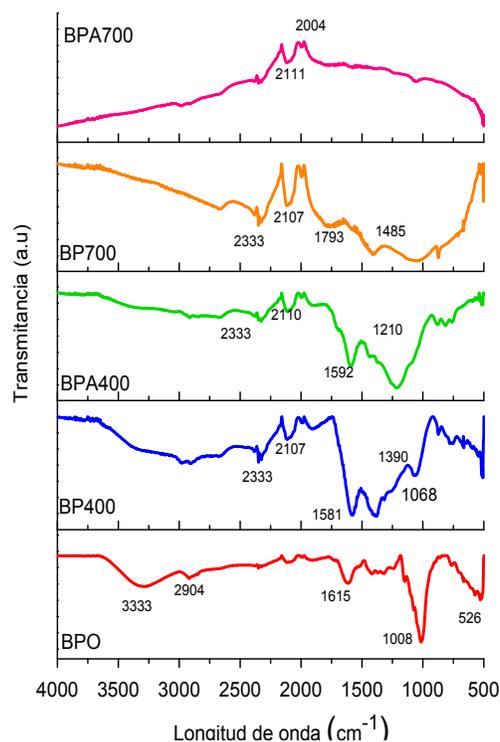


Figura 3.2 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) muestras BPO, BP400, BPA400, BP700 y BPA700.

En la tabla 3.3 se resumen los principales grupos funcionales y las longitudes de onda de las diferentes mediciones de transmitancias realizadas a las muestras caracterizadas.

Tabla 3.3 Frecuencias de absorción del FTIR (cm^{-1}) y su relación con los grupos funcionales encontrados en las muestras BPO, así como las muestras pirolizadas y activadas con KOH obtenidas del *B. alicastrum*.

Muestra	Banda (cm^{-1})	Grupo funcional
BPO	2904	C-H, Metil
	1615	C=O, Carboxílico
	1008	C-O, C-N, Carbonilo
	526	C=O, Carboxílico (CO_2)

BP400	2333	C-H, Metil
	1581	N-H
	1390	O-H, C=O, Hidróxil, Carboxílico
	1068	C-O, Carbonilo
BPA400	2333	C-H, Metil
	1592	N-H, C=O
	1210	C-O, Carbonilo
BP700	2333	C-H, Metil
	1793	C-O, Carbonilo
	1485	O-H, Hidroxilo, Anillo
BPA700	2004	C=O, Carboxílico
	2111	C-H=O, C-O, C-O-H

3.2.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 3.3 se observan los patrones de DRX correspondientes a la materia prima (BPO), los electrocatalizadores pirolizados y activados. Revelando el análisis de DRX que la celulosa existe en diferentes formas cristalinas. En los patrones de la muestra de materia prima BPO se observa un pico en el ángulo 22.05° , el cual se debe a la estructura cristalina de la celulosa en el plano (110) [58,59]. En la muestra BP400 se observa un pico a los 24.20° correspondiente al plano (002) del carbón, indicando la presencia gráfica que se puede distinguir en los carbones pirolizados [60]. Para la muestra BP700, se muestran otros planos que son asociados principalmente a impurezas propias del material, como Ca y otros minerales, su presencia indican que la muestra tiene que ser lavada nuevamente con más cuidado para remover las impurezas presentes, por este motivo se implementó un lavado con HCl.

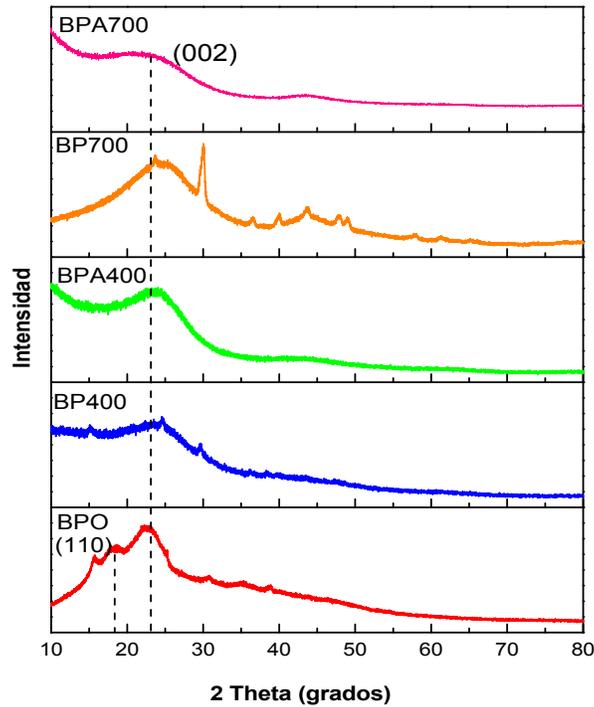


Figura 3.3 Difracción de Rayos X de las muestras BPO, BP400, BPA400, BP700 y BPA700

3.2.4 Análisis de Espectroscopía Raman

En la figura 3.4 se observa el espectro Raman de las muestras pirolizadas y activadas, es notable la presencia de las bandas D y G, que son localizadas en 1318 cm^{-1} y otra en 1559 cm^{-1} . La banda D está relacionada con transiciones prohibidas, comúnmente asociadas a defectos en la red de carbón, o a carbón con hibridación tipo sp^3 , esta señal puede asociarse de manera indirecta a la presencia de heteroátomos en el plano gráfico; mientras que la banda G se relaciona con la hibridación tipo sp^2 - [99].

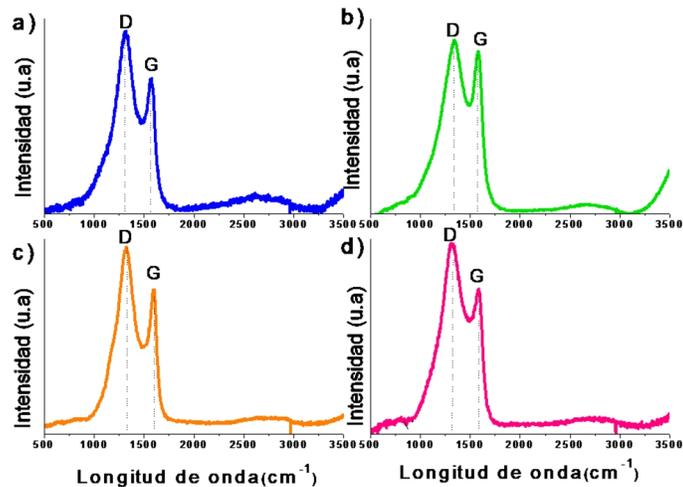


Figura 3.4 Espectroscopia Raman de: a) BP400; b) BPA400; c) BP700 y d) BPA700.

La relación I_D/I_G se muestra en la tabla 3.4, la cual hace referencia a una medida de los defectos estructurales en el carbón, donde los valores más cercanos a uno indican una mejor grafitización [100]. Se sabe que conforme la relación I_D/I_G aumenta (>1) se presenta un incremento en el grado de desorden de los materiales. En este caso, las muestras pirolizadas a 400 y 700 °C no registraron ningún cambio en su relación I_D/I_G indicando que no se presenta un cambio estructural significativo en la red gráfica; sin embargo, al realizar el proceso de activación con KOH se detecta una disminución en I_D/I_G para la muestra BPA400. En la muestra BPA700 esta relación aumenta debido a la incorporación de defectos ocasionados por el incremento de la porosidad. Este resultado es acorde con el trabajo de Xiao-Li Su y col. (2018) [101].

Tabla 3.4 Espectroscopia Raman, relación entre bandas I_D/I_G .

Muestra	I_D/I_G
BP400	1.38
BPA400	1.05
BP700	1.34
BPA700	1.38

3.2.5 Área superficial específica (BET)

En las figuras 3.5 a), 3.5 b) y 3.5 c), se observan isoterma tipo II; sin embargo, no cuentan con histéresis, tratándose de materiales no porosos. De la figura 3.5 d) se obtuvo una isoterma tipo IV con histéresis. Este comportamiento es característico de materiales mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC con respecto al diámetro de poro [47,102]. Se observa de la figura 3.5 d) que se presenta la incorporación de un amplio arco del fenómeno de adsorción, el cual asciende a presiones relativas inferiores a 0.1, característica que resulta de la coexistencia de materiales micro y mesoporos [103]. Se calculó el área superficial específica por medio del método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y por medio de métodos matemáticos se determinó la variación del tamaño de poro así como la distribución del mismo utilizando la metodología de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) aplicado a parámetros obtenidos a partir de materiales mesoporosos y DFT (Density Functional Theory) para materiales microporosos [104].

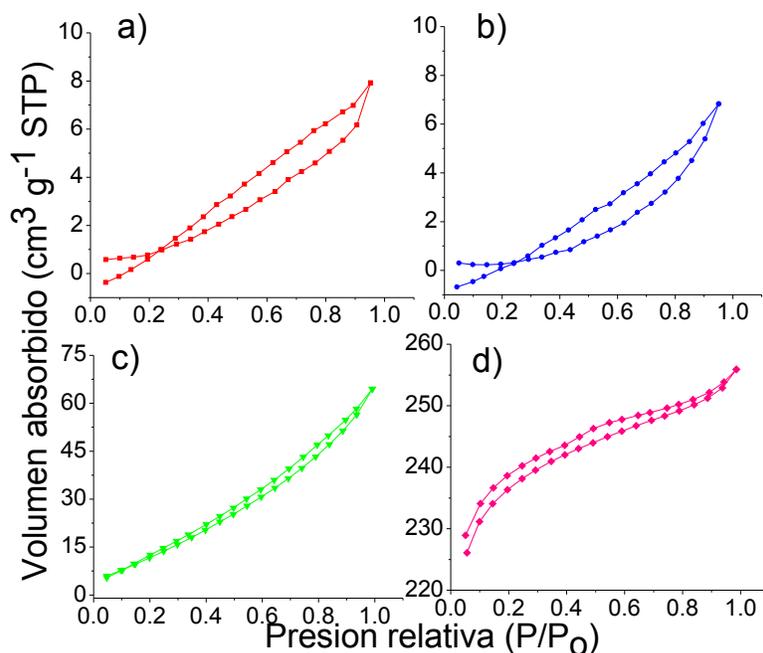


Figura 3.5 Isothermas de adsorción de nitrógeno de las muestras a) BPO; b) BP400; c) BPA400 y d) BPA700.

En la tabla 3.5 se muestran las áreas superficiales de los análisis calculados por el método BET (S_{BET}). Se obtuvieron los siguientes valores: BPO, $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; BP400, $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; BP700, $159 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y BPA400, $55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. También se resumen los valores obtenidos correspondientes a los poros de las muestras pirolizadas y activadas, así como de la muestra BPO. Se analiza que la muestra BPO presenta un área superficial menor en comparación con otros materiales reportados en la literatura como los residuos de bambú con un S_{BET} de $158 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [105]. La muestra BP400 presenta una menor área superficial que la muestra BPO, lo que indica el bloqueo de sitios activos. Una vez realizada la activación de la muestra BPO con KOH a una temperatura de pirólisis de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron valores de área superficial de $759 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Este resultado concuerda con la literatura, un incremento en la temperatura de activación permitirá un aumento en el área superficial [106].

Tabla 3.5 Propiedades texturales de las muestras BPO, BP400, BP700, BPA400 y BPA700.

Propiedades texturales			
Muestra	Área superficial S_{BET} (m^2g^{-1})	*Tamaño de poro (nm)	**Diámetro de poro (nm)
BPO	3	9	3.32
BP400	1	7	4.75
BP700	159	10	3.79
BPA400	55	50	4.54
BPA700	759	17	3.63

*Cálculo del tamaño de poro por medio del método BJH (Desorción).

** Cálculo del diámetro de poro por método de DFT.

El aumento de área superficial se atribuye al tratamiento de activación con KOH así como a la temperatura de pirólisis, a mayor temperatura se alcanza un mayor grado de

grafitización. El diámetro de poro osciló entre 3 a 4 nm, indicando que están en un rango de materiales mesoporosos de acuerdo a la IUPAC. Con el cálculo de área superficial específica, el tamaño y diámetro de poro, se determinó que se trata de materiales micro-mesoporosos [107,108].

3.3 Caracterización de carbones dopados

3.3.1 Análisis elemental CHNS-O

En la tabla 3.6 se presenta el promedio de las mediciones que se hicieron a las muestras dopadas; se observa que conforme se aumenta la temperatura de dopaje el porcentaje de nitrógeno contenido en las muestras se incrementa. Sin embargo, en la muestra BD160 el contenido de nitrógeno disminuyó a 0.55%, mientras que la muestra BD200 registró un 0.82% de nitrógeno, este comportamiento se atribuye a que la temperatura del proceso de dopaje incrementa el contenido del nitrógeno en la superficie del carbón. Es importante mencionar que la incorporación del nitrógeno en la red cristalina de BPA700 fue medida a partir del análisis elemental CHNS-O y por medio de XPS. Fue notable observar que conforme la temperatura de dopaje aumentó el contenido de hidrógeno se incrementó, debido a la hidracina utilizada en el proceso.

Tabla 3.6 Análisis elemental CHNS-O de materiales dopados.

Muestra	ELEMENTOS (% en peso)			
	C	H	N	S
BD140	71.65	2.41	0.66	0
BD160	71.41	2.37	0.55	0
BD180	72.34	2.36	0.71	0
BD200	71.46	2.58	0.82	0

3.3.2 Análisis de espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR)

En la figura 3.6 se presentan los resultados FTIR de los materiales dopados a distintas temperaturas, se observa la banda ubicada en 2111 cm^{-1} en todos los materiales la cual corresponde al grupo C-H=O, estrechamiento de C-O y al plano de doblamiento C-O-H [109]. Así como la banda a 2004 cm^{-1} en los materiales BPA700, BD140 y BD160 asociada al grupo C-O. Así mismo, en los materiales dopados a las temperaturas más altas ($180, 200^\circ\text{C}$), se presenta el corrimiento de la banda a 1995 cm^{-1} , atribuyéndose al mismo enlace [110].

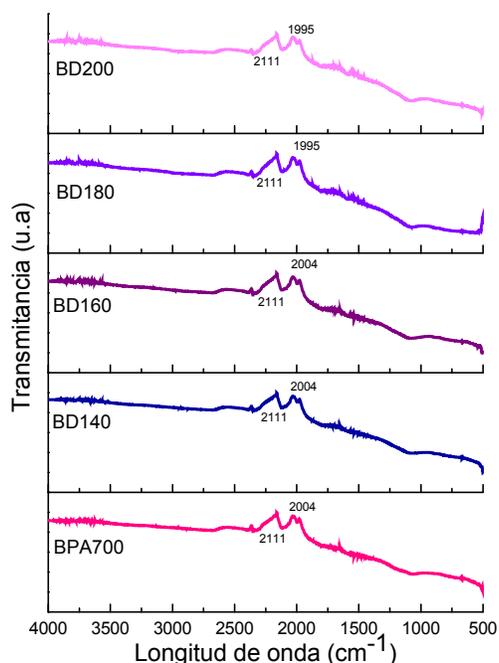


Figura 3.6 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) muestra BPA700, BD140, BD160, BD180 y BD200.

Después del dopaje con hidracina, se observa en la tabla 3.7 que todas las muestras presentan una banda a 2111 cm^{-1} , la otra banda a 2004 cm^{-1} se mantuvo constante durante los distintos procesos a los que fueron sometidos las muestras. Es hasta los 180 y 200°C que se registra la presencia de la banda a 1995 cm^{-1} , correspondiente a la señal

del grupo funcional carbonilo anclado a la superficie del carbón, debiéndose a la eliminación de grupos C-H=O [111].

Tabla 3.7 Frecuencias de absorción del FTIR (cm^{-1}) y su relación con los grupos funcionales encontrados en las muestras BPA700 y las muestras dopadas obtenidas de *B. alicastrum*.

Muestra	Banda (cm^{-1})	Grupo funcional
BPA700	2004	C=O, Carboxílico
BD140	2111	C-H=O, C-O, C-O-H
BD160		
BD180	1995	C-O, Carbonilo
BD200	2111	C-H=O, C-O, C-O-H

3.3.3 Difracción de rayos X

En la figura 3.7 se observa la caracterización por DRX de las muestras dopadas a diferentes temperaturas. Todas las muestras de carbón dopados presentan el plano (002) y en $2\theta = 43.82^\circ$ el plano (200) referente a la estructura amorfa del carbón [112,113]. Por lo tanto, se puede notar que los materiales dopados conforme se aumenta la temperatura mantienen su estructura cristalina.

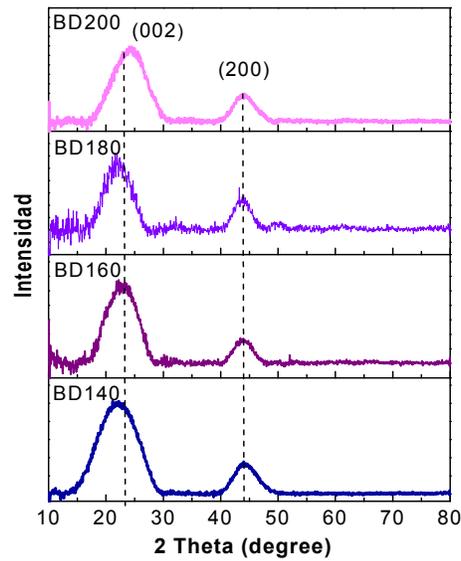


Figura 3.7 Difracción de rayos X de las muestras dopadas.

3.3.4 Espectroscopía Raman

La figura 3.8 muestra los espectros Raman de las muestras dopadas, se observa la presencia de las bandas D y G características de los materiales de carbón.

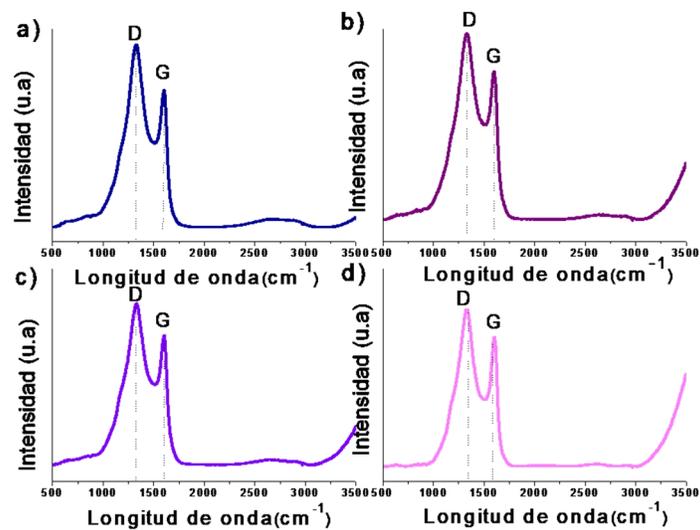


Figura 3.8 Espectroscopia Raman de materiales dopados: a) BD140; b) BD160, c) BD180 y d) BD200.

Se muestra en la tabla 3.8, la relación de la banda I_D e I_G , asociadas a los materiales dopados. El material que tiene mayor grado de desorden es el BD140 seguido por BD160. Dichos valores muestran que conforme aumenta la temperatura de dopaje con hidracina se obtiene materiales menos desordenados, el cual es promovido por el método de dopaje solvotérmico [53]. Es decir, la incorporación ordenada del nitrógeno a la red cristalina del carbón promovida por la acción de la temperatura.

Tabla 3.8 Espectroscopia Raman, relación entre bandas D y G (I_D/I_G .)

Muestra	I_D/I_G
BD140	1.35
BD160	1.26
BD180	1.28
BD200	1.22

De acuerdo a los resultados obtenidos con los materiales activados y pirolizados, se presenta un mayor grado de desorden conforme se incrementó la temperatura. Este comportamiento no fue el mismo en el caso de los materiales dopados, ya que al incrementarse la temperatura se obtuvieron materiales más ordenados, sin llegar a ser gráficos. Es decir, la inserción del nitrógeno dentro de la red gráfica se realiza a través de la sustitución del carbon por un átomo de nitrógeno, generando orden y estabilidad en el material [114]. Este comportamiento indica que el incremento de la temperatura afecta directamente la estructura del material de carbón, mientras que el tratamiento de dopaje logra adentrarse en la red gráfica aparte de dopar el material.

3.3.5 Área superficial específica (BET)

En la figura 3.9 se muestran las isotermas de adsorción de los materiales dopados, presentando todas la misma isoterma Tipo II [115]; sin embargo, conforme aumenta la temperatura de dopaje se obtiene un mejor cierre en las isotermas con histéresis tipo 5 [47]. Esto se atribuye a la temperatura de dopaje, lo que concuerda con lo reportado por

Gaoxin Lin y col. (2018), para materiales provenientes de la biomasa, indicando la presencia de materiales microporosos [116].

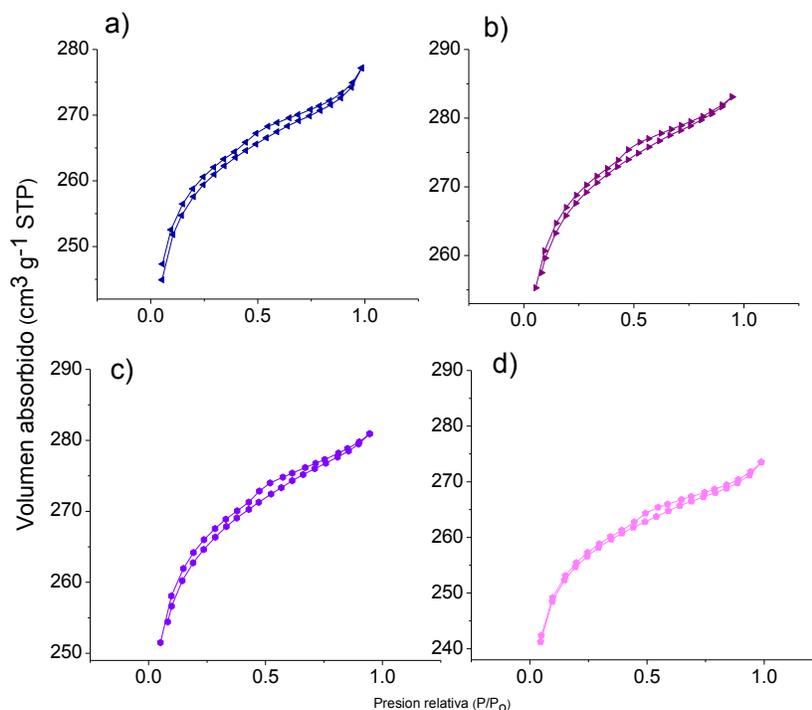


Figura 3.9 Isothermas de adsorción de nitrógeno de las muestras dopadas: a) BD140; b) BD160; c) BD180 y d) BD200.

En la tabla 3.9 se presenta el área superficial de los electrocatalizadores dopados, se observa un incremento notable en la muestra tratada a 160°C y se obtiene menor área superficial para la muestra BD200. Esto concuerda con lo reportado por Junting Sun y col. (2018), quienes obtuvieron pequeñas variaciones en el tamaño y diámetro de poro calculado por los modelos matemáticos BJH y DFT [117]. El diámetro de poro calculado por DFT muestra un material más micro-mesoporoso correspondiente para las muestras BD140 y BD180.

Tabla 3.9 Propiedades texturales de las muestras BD140, BD160, BD180 y BD200.

Propiedades texturales			
Muestra	Área superficial (m²g⁻¹)	*Tamaño de poro (nm)	**Diámetro de poro (nm)
BD140	784	18	3.35
BD160	809	19	3.62
BD180	797	20	3.62
BD200	783	19	3.78

*Cálculo del tamaño de poro por medio del método BJH (Desorción).

** Cálculo del diámetro de poro por método de DFT.

3.3.6 Morfología y análisis de composición química.

Las características morfológicas fueron analizadas por SEM, para comprender los cambios estructurales que ocurren a la muestra BPO una vez que se activa con KOH, se realiza la pirólisis y el dopaje. La figura 3.10 presenta la micrografía de la muestra BPA700 donde se observan escamas con suficiente porosidad, esto debido al proceso de activación con KOH a 700°C, incrementando el área superficial (759 m²g⁻¹) como se observa en otros materiales activados reportados [118,119]. Una vez realizado el proceso de dopaje a distintas temperaturas es evidente que la superficie de las muestras no presenta un cambio significativo.

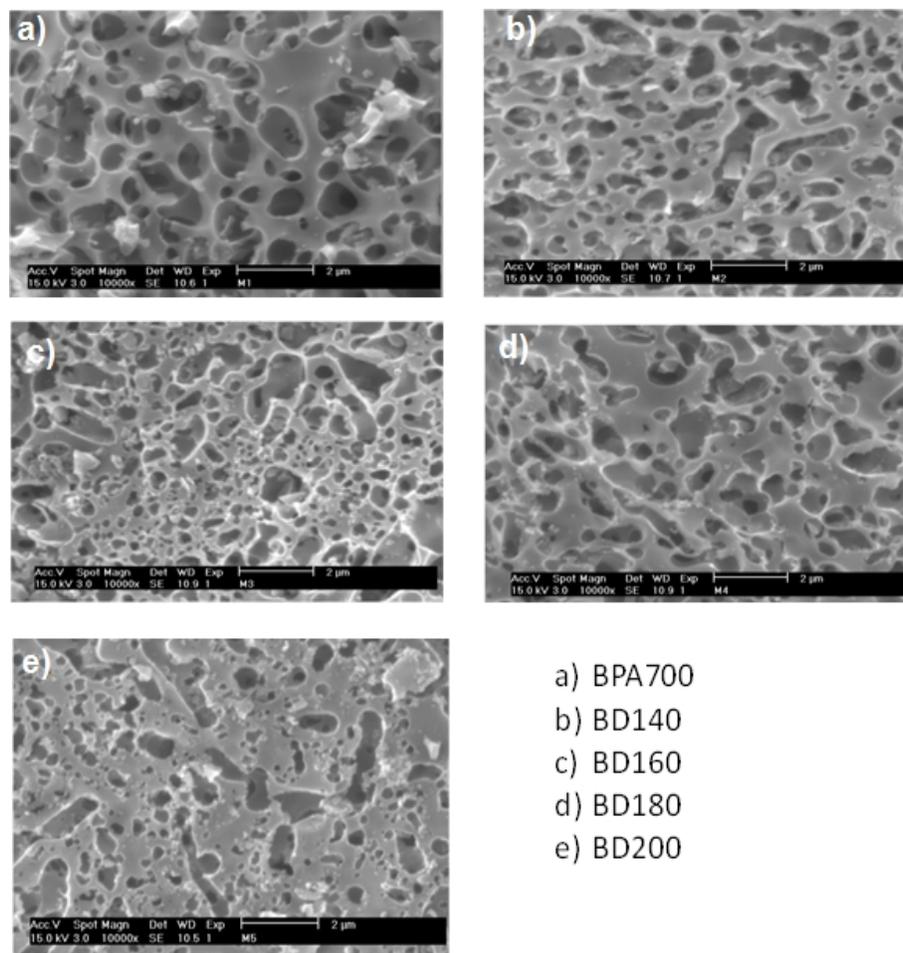


Figura 3.10 Micrografías SEM de *B. alicastrum* activada a) y dopadas.

En la tabla 3.10 se observa que el contenido de carbón aumentó ligeramente conforme se realizó el proceso de dopaje a 140 °C; sin embargo, se obtuvo un incremento de alrededor del 1% a los 200 °C. Es importante resaltar que existe una disminución en el porcentaje de oxígeno en casi todas las muestras. Se observa también que la muestra BD160 presenta 0.54% de peso de azufre, lo que disminuye conforme se incrementó la temperatura. Este incremento en el contenido de carbón conforme aumenta la temperatura de dopaje se relaciona estrechamente con los resultados Raman, donde la muestra BD200 presenta el menor valor en la relación I_D/I_G indicando un mayor orden y la inserción sustitucional del nitrógeno en la red del carbono.

En conjunto, es presentado el análisis elemental y CHON-S para evaluar los elementos presentes en las muestras. Aun cuando las muestras fueron sometidas a un exhaustivo proceso de lavado, al realizar el análisis EDS se detectaron trazas de otros elementos como el Mg, Si, S, Cl, Ca en pequeñas cantidades.

Tabla 3.10 Composición química de los electrocatalizadores activados y dopados por EDS.

Elemento	BPA700	BD140	BD160	BD180	BD200
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
C	92.62	93.9	94.69	94.71	95
O	6.83	5.58	18.28	4.48	4.17
Mg	0.02	0.03	0.104	0.04	0.04
Si	0.37	0.34	2.06	0.42	0.49
S	0.09	0.29	0.21	0.05	0.05
Cl	0.03	0.004	0.1	0.01	0.02
Ca	0.03	0.02	0.22	0.04	0.04

3.3.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Con la finalidad de entender la composición elemental de los NDP se empleó la técnica de XPS. Los elementos presentes son: carbón, oxígeno y nitrógeno. De acuerdo a la literatura se reporta que dependiendo del proceso realizado es como cambia el porcentaje atómico de nitrógeno; con el método solvotérmico se incorpora hasta un 5% [120]. La eliminación de las especies oxigenadas da lugar a sitios activos para el dopado de nitrógeno [121]

En la Tabla 3.11 y 3.12 se presentan las muestras analizadas mediante XPS, se determina la energía de enlace y el enlace correspondiente, además el porcentaje de carbón y nitrógeno contenido en la muestra. El espectro de alta resolución de N1s y de

C1s, así como la deconvolución realizada que presentan para la muestra BPO (materia prima) dos ajustes en los picos alrededor de 399.44 y 403.7e.V., pertenecientes a N-pirrólico y a N-oxigenado respectivamente. Para las muestras BP400 y BP700 se aprecian las señales a 399.22 y 399.7 e.V, correspondiente a la especie N-pirrólico, siendo las muestras pirolizadas las que contienen mayor porcentaje de esta especie, ya que representa el 100% de su composición del espectro de N1s. Sin embargo, en la literatura se describe que la especie que debe ser predominante para mejorar la RRO es el N-piridinídico, el cual aumenta el potencial de inicio de la RRO, mientras que la especie N-grafítico ayuda a incrementar la densidad de corriente límite [122].

Tabla 3.11 Energía de enlace y concentraciones relativas de C1s a partir de espectros de XPS ajustados por curva, para todas las muestras.

Muestras	C1s				C-N
	C=C (eV)	C-O (eV)	C=O (eV)	O-C=O (eV)	
BPO	73.9 % (284.4)	16.1 % (286)	7.2 % (287.4)	2.8 % (288.9)	-
BP400	71.5 % (284.5)	-	5.4 % (287.3)	6.9 % (289.4)	16.3 % (285.7)
BP700	74.1 % (284.6)	-	5.4 % (287.5)	3.7 % (289.5)	16.8 % (285.8)
BPA400	86.5 % (284.4)	9.9 % (286.3)	3.76 % (288.5)	-	-
BPA700	71.08 % (284.5)	6.8 % (287.3)	4.7 % (288.9)	2.5 % (290.8)	15 % (285.8)
BD140	70.6 % (284.5)	6.2% (286.8)	3.8 % (288.2)	4.2 % (289.6)	13.3 % (285.6)

BD160	70.7 % (284.5)	6.3 % (286.9)	3.71 % (288.3)	4.1 % (289.6)	15.3 % (285.6)
BD180	73.9 % (284.5)	-	7.2 % (287.3)	2.8 % (288.8)	16.1 % (285.9)
BD200	71.1% (284.5)	-	6.1 % (287.3)	4.2 % (288.9)	14 % (285.9)

Tabla 3.12 Energía de enlace y concentraciones relativas de N1s a partir de espectros de XPS ajustados por curva, para todas las muestras.

Muestras	N1s		
	N-Piridínico (eV)	N-Pirrólico (eV)	N-Oxigenado (eV)
BPO	-	91.2 % (399.44)	8.8 % (403.7)
BP400	-	100 % (399.22)	-
BP700	-	100 % (399.7)	-
BPA400	54.2 % (398.4)	45.8 % (400.1)	-
BPA700	-	69.70 % (399.59)	30.3 % (402.09)
BD140	52.3 % (398.6)	47.7 % (400.4)	-

BD160	61.4 % (398.9)	38.6 % (400.7)	-
BD180	34.2 % (398.4)	56.2 % (399.8)	9.6 % (402.3)
BD200	55.1 % (398.7)	44.9 % (400.6)	-

Se espera que los electrocatalizadores, BD140 y BD160 presenten una actividad catalítica superior a las otras muestras dopadas debido a que presentan en el espectro C1s con los picos 284.5, 286.8, 288.2, 289.6, 285.6 e.V. que corresponden a los enlaces C=C, C-O, C=O, O-C=O y C-N respectivamente. La presencia de la banda C-N indica que el dopaje fue realizado en la matriz del carbón [123].

En la figura 3.11 se presentan las gráficas del espectro N1s para las muestras dopadas, las cuales cambian una vez que se lleva a cabo el tratamiento de dopaje, presentándose la especie N-Piridínico, esto según la literatura sucede porque el oxígeno se elimina por debajo de 400°C mediante la pirólisis [124]. Para la señal del electrocatalizador BD180, se realizó la deconvolución, se obtuvieron tres picos a 398.4, 399.8 y 402.3 e.V, que pueden ser relacionados con las señales correspondientes a N-piridínico, N-pirrólico y a N-oxigenado, respectivamente [125], además confirma la incorporación de especies de nitrógeno después del tratamiento de dopaje en presencia de hidracina. También es importante mencionar que tiene el contenido de N más alto de N-pirrólico, siendo 56.2% (tabla 3.12). El espectro de deconvolución de N1s con el pico más prominente de N-piridínico es la muestra BD160, con un contenido de 61.4 %, seguido por los electrocatalizador BD200, BD140 y BD180.

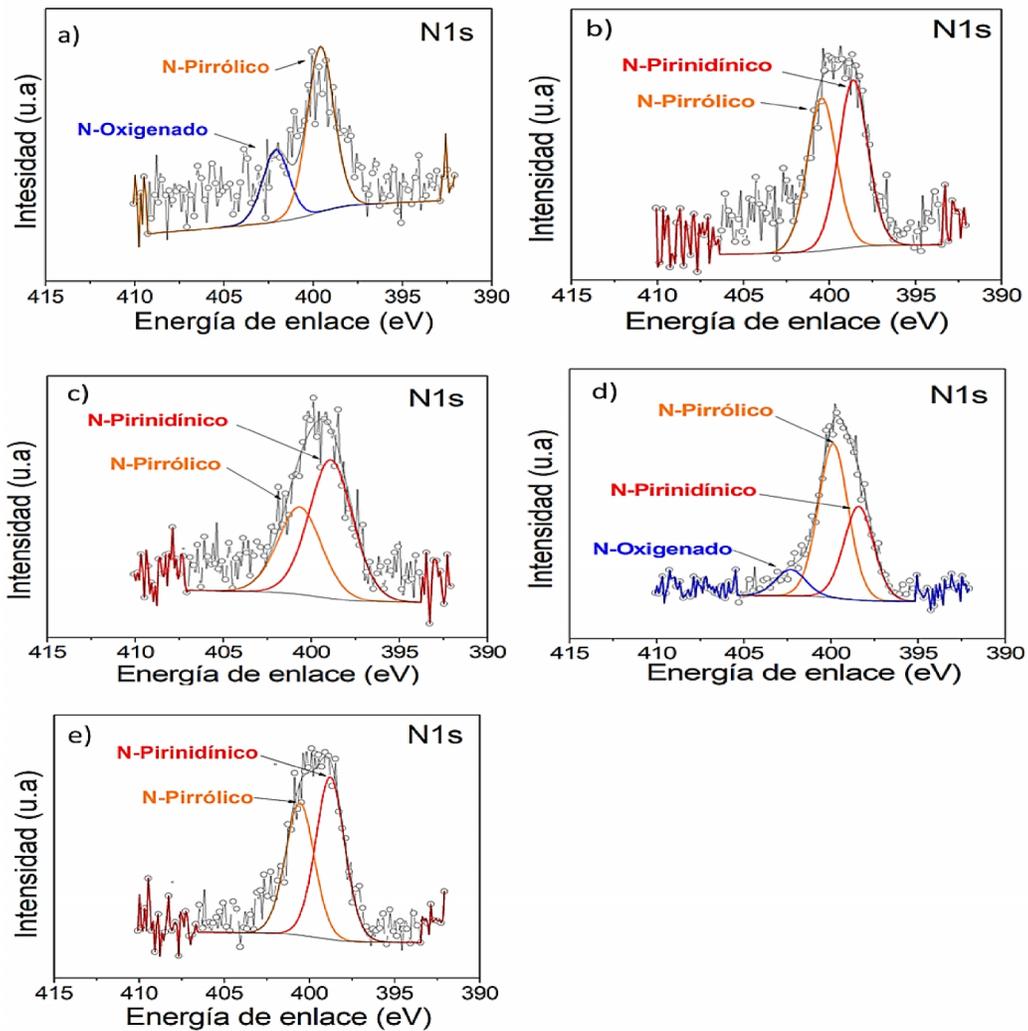


Figura 3.11 Espectros de XPS de N1s a) BPA700; b) BD140; c) BD160; d) BD180 y e) BD200.

De acuerdo a lo reportado por la literatura mayormente los materiales de carbón dopados con heteroátomos de nitrógeno suelen proporcionar mayor número de sitios activos para la RRO, mejorando la actividad electrocatalítica, así mismo, las especies de N-cuaternario aumentan la densidad de corriente límite, mientras que las especies N-piridínico incrementan el potencial de inicio de la RRO [126].

3.4 Caracterización electroquímica

3.4.1 Voltamperometría cíclica y lineal

Las características electroquímicas adecuadas de los materiales para su empleo como electrorreductores de oxígeno en las AFC, son determinadas a partir de un análisis mediante la técnica electroquímica de EDR. En la figura 3.12 se observa que las muestras BD140, BD160, BD180 y BD200 presentan una densidad de corriente que oscila desde -2.34 a -2.61 mA cm⁻². Estos valores han sido reportados con anterioridad para muestras de grafenos [127]. Además, se observa un potencial de inicio de 0.830 V para la muestra BD180 y de 0.854 V para la muestra BD140 (tabla 18).

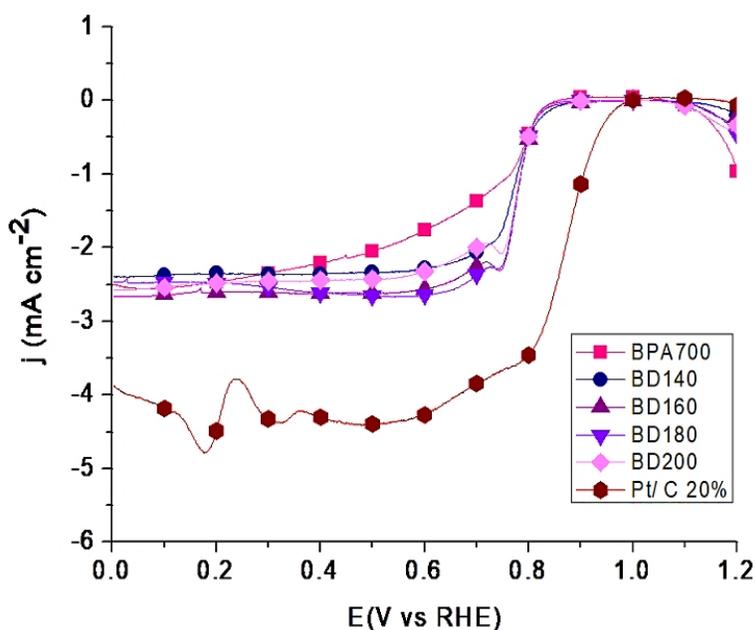


Figura 3.12 Comparación catalítica en la RRO a 2000 rpm en un medio de KOH [0.5 M].

En la tabla 3.13 se resumen los valores de densidad de corriente a 0.2 mA cm⁻² y el potencial de inicio de todas las muestras. Es posible notar que la muestra BD140 presenta un desplazamiento del potencial de inicio hacia potenciales más positivos, por el efecto del dopaje; sin embargo, el que presenta mayor densidad de corriente es la muestra BD160, probablemente debido al efecto de la temperatura de dopaje; sin embargo, estos valores son mayores a los electrocatalizadores reportados por Zhu-Yin Sui y col. (2018)

donde indican potenciales de inicio entre 0.80 y 0.82 V para carbones dopados con nitrógeno [128].

Tabla 3.13 Parámetros electrocatalíticos de la RRO de los electrocatalizadores obtenidos de los residuos de *B. alicastrum* y Pt/C 20%.

Muestras	Densidad de corriente 0.2 (mA cm ⁻²)	E _{inicio} (V) (V vs RHE)
a) BPA700	-2.47	0.831
b) BD140	-2.34	0.854
c) BD160	-2.61	0.840
d) BD180	-2.49	0.830
e) BD200	-2.48	0.835
a) Pt/C 20%	-4.49	0.983

Para una mejor comprensión del efecto de dopado con nitrógeno de los materiales de carbón provenientes de *B. alicastrum* se utilizó la técnica de voltamperometría de barrido lineal (VL). Esta técnica permite la obtención de datos cinéticos más fiables, porque provee condiciones hidrodinámicas definidas para que el transporte de materia hacia la superficie del electrodo este mejor controlado y sea reproducible, además de incrementar las corrientes producto del transporte de materia hacia el electrodo permitiendo disminuir el efecto de las corrientes debidas a especies adsorbidas y de las corrientes capacitivas ya que la velocidad de barrido de potencial es relativamente lenta con respecto a la utilizada en la VC. La VL se realizó en KOH 0.5 M saturado con O₂ a una velocidad de 5 mV s⁻¹ sobre las diferentes velocidades de rotación del electrodo (200, 400, 800, 1600 y 2000 rpm). Para fines de comparación también se midió la respuesta del Pt/C 20% para la RRO en las mismas condiciones experimentales. En la figura 3.13 se muestran las VL de los materiales dopados a diferentes velocidades de rotación, observando que no hay una diferencia significativa en la densidad de corriente límite de acuerdo al aumento de la temperatura en el tratamiento solvotérmico. También, se observa que en todas las figuras a potenciales entre 0.8 y 1.0 V/ENH existe un proceso controlado por la transferencia de electrones ya que la corriente es independiente de la velocidad de rotación del electrodo.

Después de los 0.8 V/ENH hacia potenciales más cercanos a cero se observa una variación de la densidad de corriente límite con respecto a la velocidad de rotación.

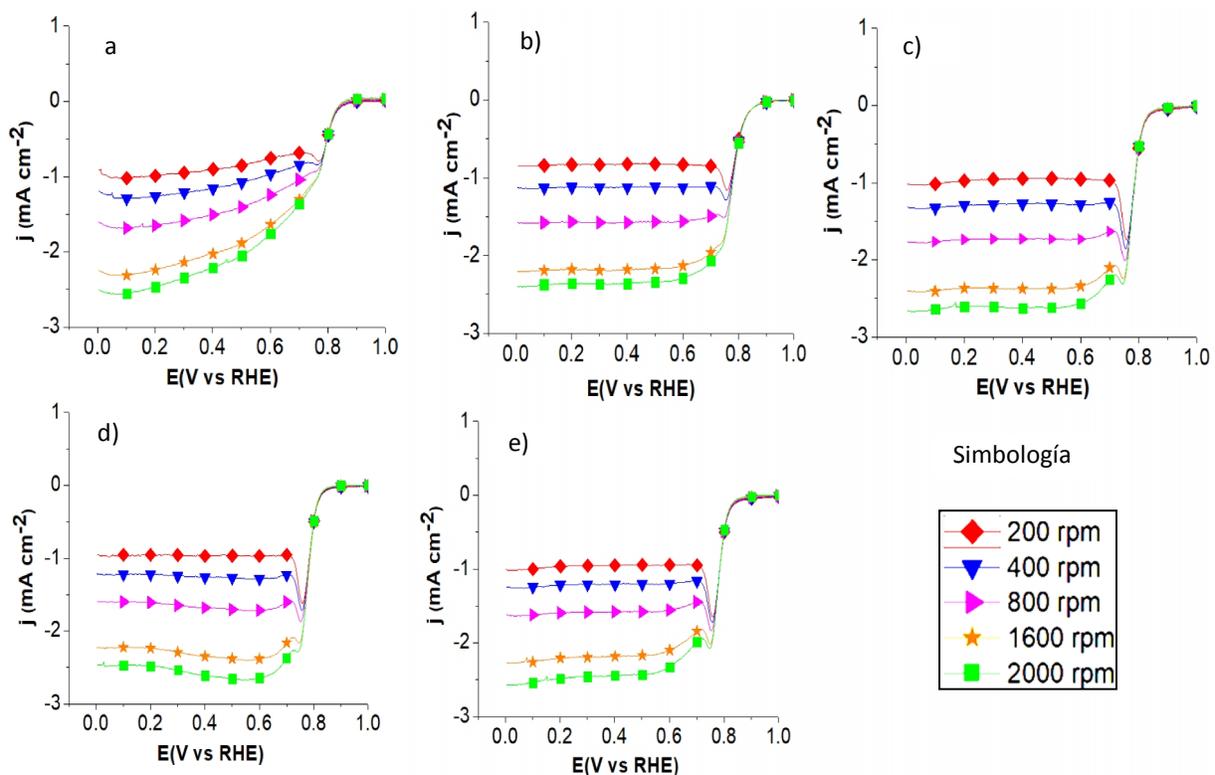


Figura 3.13 Curvas de polarización de los diferentes electrocatalizadores libres de meta de *B. alicastrum*: a) BPA700; b) BD140; c) BD160; d) BD180 y e) BD200.

La ausencia de una meseta refleja que los procesos dentro del electrodo son controlados por el transporte de oxígeno debido a la difusión y a su vez por la transferencia de electrones que contribuye a la corriente, considerando por estas dos condiciones una zona de control mixto. Wang y col. (2018), reportaron para electrocatalizadores libres de metal derivados de la cáscara del durazno un potencial de inicio de 0.86 V vs RHE, siendo un poco más alto que el electrocatalizador BD140 (0.854 V vs RHE) [125].

3.4.2 Análisis de Koutecky-Levich

A partir de los datos de densidad de corriente vs. potencial de las VL se obtuvieron las gráficas de Koutecky-Levich (K-L) son mostradas en la figura 3.14 a), 3.14 b), 3.14 c) y 3.14 d). La mayoría de las curvas obtenidas reflejan una relación lineal entre $\omega^{-1/2}$ y j^{-1} lo cual indica una cinética de primer orden respecto a la RRO.

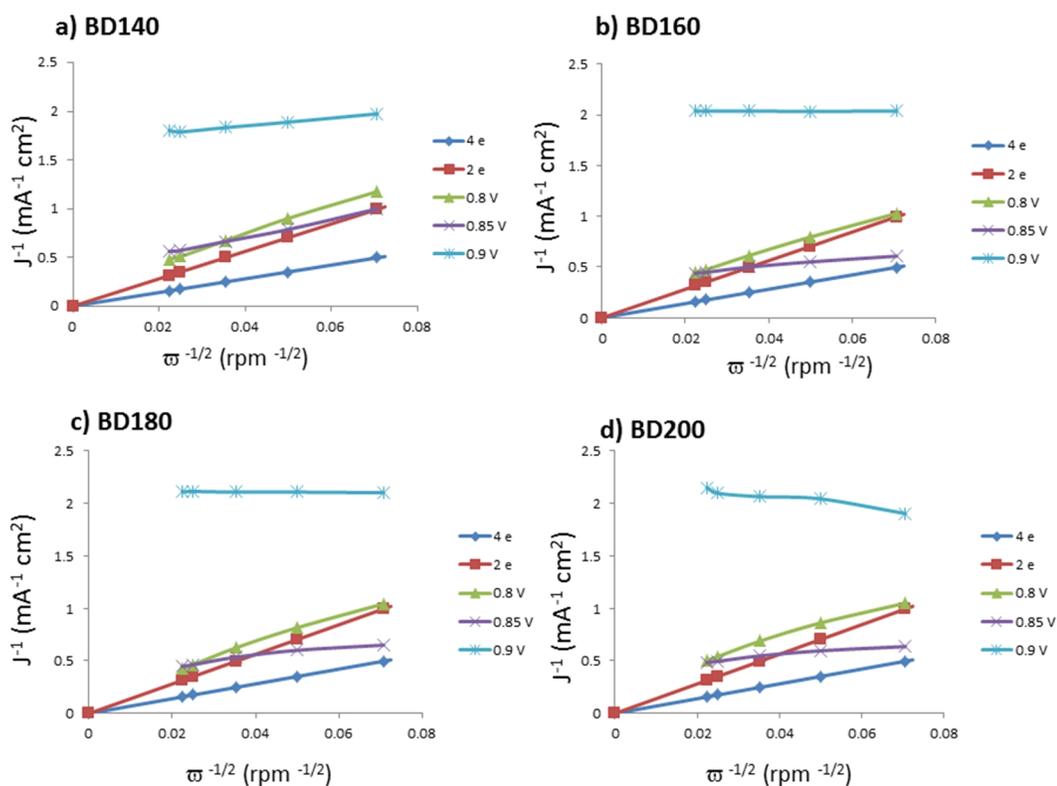


Figura 3.14 Pendiente de K-L de electrocatalizadores: a) BD140; b) BD160; c) BD180 y d) BD200.

Es evidente que las curvas obtenidas no son paralelas, indicando que las pendientes están influenciadas por el potencial, variando el número de electrones que se transfieren globalmente durante la RRO en la zona de estudio. En todas las gráficas se muestra la tendencia de una recta para una transferencia de 4 electrones para fines de comparación. En los resultados obtenidos se observa una desviación con respecto a un comportamiento

de 4 electrones, lo que indica que el mecanismo de la RRO en el electrodo se aproxima a una transferencia teórica de 2 electrones, con formación de H_2O_2 como intermediario. Probablemente debido a la influencia del material de carbono proveniente del *B. alicastrum*. Dicho comportamiento se refiere a una cinética de reacción más lenta reportados en la tabla 18; sin embargo, con los resultados del XPS se comprueba que si existen enlaces que favorecen la RRO [116]. Dewang Kong y col. (2018), estudiaron electrocatalizadores dopados con nitrógeno provenientes de residuos de cáscara de plátano, presentando un potencial de inicio parecido al de Pt/ C y un mecanismo de transferencia de electrones por vía de 4 y 2 electrones [123].

Tabla 3.14 Número de transferencia de electrones.

Muestra	Número de electrones
BD140	1.93
BD160	2.33
BD180	2.19
BD200	2.47

Nan Wang y col. (2018), reportaron carbones porosos dopados con nitrógeno utilizando como precursor cáscara de pomelo para la RRO, teniendo un E_{inicio} de 0.86 V vs RHE y densidad de corriente de 10.40 mA cm^{-2} . Estos materiales presentan una tendencia a la reducción de O_2 por la vía de 2 electrones [135]. Jujiao Zhao y col. (2017), reportan electrocatalizadores dopados con nitrógeno como precursor utilizador el quitosano. Los cuales presentan una densidad de corriente de 2.16 mA cm^{-2} y un E_{inicio} -0.8 V vs RHE. Además, el mecanismo de reacción está dominado por un proceso de transferencia de 4 electrones [129]. Al comparar el desempeño de los electrocatalizadores obtenidos con los reportados en la literatura, como se puede apreciar (Tabla 3.13 y 3.14), estos presentan E_{inicio} similares. Igualmente los valores de j_{limite} pueden considerarse como semejante con algunos de los resultados de la literatura.

CONCLUSIONES

El *B. alicastrum* presento 4 etapas de descomposición térmica, entre los 50-100 °C perdió el mayor contenido de agua. Fue a los 750-1000°C que se obtuvo la mayor parte del material carbonoso como residuo.

Mediante el FTIR se encontró la presencia de grupos C-H, C=O, C-O, C-N, N-H, O-H, conforme se incrementó la temperatura del proceso de pirólisis y los procesos de activación y dopaje se logró observar la pérdida de los principales grupos funcionales asociados al *B. alicastrum*. También, se registró la presencia del estiramiento de grupos funcionales con nitrógeno determinándose la presencia de este elemento mediante el análisis elemental (CHNS-O).

Con la caracterización por DRX se determinaron en los diferentes materiales la influencia de los distintos procesos, dando como resultado una estructura cristalina asociada a la celulosa de la muestra BPO. Mientras, que en las muestras pirolizadas y activadas, así como los materiales dopados, se observó el plano (002) el cual indicó la presencia gráfica característica de los carbones pirolizados. En los carbones dopados se presentó el plano (200) referente a la estructura amorfa propia del carbón; sin embargo, presentaron un alto grado de grafitización, lo que se confirmó mediante espectroscopía Raman.

Con la espectroscopía Raman, se demostró la presencia de las bandas D y G en los carbones obtenidos. Mediante la relación de las bandas I_D e I_G , se obtuvo una mejor grafitización para la muestra BPA400, mientras que el material dopado con mejor cristalización correspondió al de mayor temperatura, BD200.

Con el análisis de superficie BET, se observó el amplio rango de áreas superficiales de los distintos materiales de carbón obtenidos del *B. alicastrum*, donde el material original BPO cuenta con un área superficial de $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, posteriormente al proceso de activación y pirólisis a una temperatura de 700°C (BPA700) se obtuvo una mayor área superficial de $759 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Siendo la forma más efectiva de incrementarla a través del uso del KOH a altas temperaturas de pirólisis. Una vez dopado el Electrocatalizador con mayor área superficial fue BD160 con $809 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Mediante SEM se observó el desarrollo de la porosidad en las muestras; sin embargo, conforme se llevó a cabo el proceso de dopaje con hidracina a distintas temperaturas, la morfología del carbón no presenta mayor cambio.

Por medio del XPS se analizaron los electrocatalizadores dopados con hidracina como precursor de nitrógeno a distintas temperaturas, esto con la finalidad de analizar la composición elemental, en la cual la muestra BD180 presentó tres tipos de enlaces, N-piridínico, N-pirrólico y a N-oxigenado. Así mismo, se observó que la muestra BD160 tuvo el contenido más alto de N-piridínico, especie cuya función es incrementar el potencial de inicio de la RRO.

Se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas de los electrocatalizadores libres de metal, aplicando los métodos de voltamperometría cíclica y de barrido lineal. La muestra con mejor potencial de inicio fue BD140 (0.854 V), mientras que la muestra BD160 mostró la mejor densidad de corriente de -2.61 mA cm^{-2} .

Se determinó la cinética de reacción por medio del análisis de las pendientes de Koutecky-Levich, las cuales presentaron linealidad y los cálculos mostraron que corresponde a una transferencia teórica de 2 electrones para las muestras dopadas.

Sin embargo, estos electrocatalizadores libres de metal se diferencian de ser comparables con las muestras de Pt/C 20% comercial, pero su actividad es considerada pertinente para materiales de carbón micro-mesoporosos obtenidos del *B. alicastrum* para aplicaciones en generación de energía”.

El electrocatalizador BD160 es el que presenta una mejor respuesta electrocatalítica, el cual cuenta con la mayor área superficial S_{BET} de $809 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, así mismo su relación de I_D e I_G de 1.26 y en BD200 es de 1.22; en XPS tiene el mayor porcentaje de N-piridínico, seguida por la muestra BD200. Es importante resaltar que conforme aumenta la temperatura de dopaje es equivalente a incrementarse los defectos, con los cuales se ha reportado que son sitios activos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Liu, C. Chen, F. Pan, J.Z. (2015) Highly efficient oxygen reduction on porous nitrogen-doped nanocarbons directly synthesized from cellulose nanocrystals and urea. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.094>.
- [2] Dingshan Yu, Enoch Nagelli, F.D. and L.D. (2010) Metal-Free carbon nanomaterials become more active than metal catalysts and last longer. *J. Phys. Chem. Lett*, 14.
- [3] D. Lardizabal-G, Y. Verde-Gómez, I.A. and A.A. (2015) Nitrogen selfdoped electrocatalysts synthesized by pyrolysis of commercial polymer fibers for oxygen reduction reaction. *Int. J Hydrog Energy*, 40.
- [4] Wong WY, Daud WRW, Mohamad AB, Kadhum AAH, Loh KS, M.E. (2013) Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *Int J Hydrog Energy*, 38.
- [5] Wang DW, S.D. (2014) Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction. *Energy Env. Sci.*, 7.
- [6] Su, D.S., Perathoner, S. and Centi, G. (2016) Nanocarbons for the development of advanced catalysts. *Chem. Rev.*, <https://doi.org/10.1021/cr300367d>.
- [7] Mingyu Li, Chang Yu, Chao Hu, Wenbo Yang, Changtai Zhao, Shuai Wang, Mengdi Zhang, Jianzhang Zhao, Xiuna Wang, J.Q. (2017) Solvothermal conversion of coal into nitrogen-doped carbon dots with singlet oxygen generation and high quantum yield. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.090>.
- [8] Gloria Rasines Calonge. (2015) Optimización de la nanoestructura y efecto de la funcionalización en aerogeles de carbono ultraporosos para la eliminación electroasistida de cloruro sódico de agua salobre. Tesis de Doctorado. Universidad de Córdoba, España.
- [9] A. Ayala, S.M., S. (1995) Establecimiento y producción temprana de forraje de ramón (*Brosimum Alicastrum Swartz*) en plantaciones a altas densidades en el Norte de Yucatán, México.
- [10] Castillo, U.C. (1999) Generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica, Cuernavaca, Morelos.
- [11] Dominguez, J.J. (2002) Celdas de combustible (I), España.
- [12] F.J Rodríguez Varela, O.Solorza Feria, E.H.P. (2010) Celdas de Combustible, Canadá.

- [13] María Esther Guervós Sánchez. (2003) Tecnología para el hidrógeno, Celdas de Combustible. pp: 41-55.
- [14] Sandra M. Rozo Q. Juan E. Tibaquirá G. (2007) Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *Sci. Tech., vol. XIII*
- [15] Blomen, L.J.M.J. (1993) Fuel cell operation. En: *Fuel Cell Systems*, New York, pp. 252–265.
- [16] Z.F. Pan, L. An, T.S. Zhao, Z.K.T. (2018) Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Prog. Energy Combust. Sci.* 66.
- [17] Ruiz, A.G. (2014) Análisis experimental del funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo en diferentes condiciones operativas. Universidad de Sevilla, España.
- [18] Mario Aguer Hortal, A.L.M.B. (2012) Alkaline Fuel Cell. *El Hidrogeno: Fundamento de un futuro equilibrado*, España, pp. 107–108.
- [19] Ando, F., Tanabe, T., Gunji, T., Tsuda, T. and Kaneko, S. (2017) Improvement of ORR activity and durability of Pt electrocatalyst nanoparticles anchored on TiO₂ / Cup-stacked carbon nanotube in acidic aqueous media. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.004>
- [20] Huang, H., Wei, X. and Gao, S. (2016) Nitrogen-Doped Porous Carbon Derived from Malachium Aquaticum Biomass as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.108>
- [21] Liu, Y., Ruan, J., Sang, S., Zhou, Z. and Wu, Q. (2016) Iron and nitrogen co-doped carbon derived from soybeans as efficient electro-catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.090>
- [22] Liu, F., Peng, H., You, C., Fu, Z. and Huang, P. (2014) High-Performance Doped Carbon Catalyst Derived from Nori Biomass with Melamine Promoter. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.098>
- [23] Barbosa, R., Yoshida, M.M. and Escobar, B. (2016) Catalytic activity of Pt-Ni nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction, *Int J Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.098>
- [24] Chen Z, Higgins D, Yu A, Zhang L, Z.J. (2011) A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Env. Sci.*, 4, 3167.
- [25] Othman R, Dicks AL, Z.Z. (2012) Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell

cathode. *Int J Hydrog Energy*, 37.

- [26] Rana, M., Subramani, K., Sathish, M. and Gautam, U.K. (2017) Soya derived heteroatom doped carbon as a promising platform for oxygen reduction , supercapacitor and CO₂ capture. *Carbon*, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.059>
- [27] Fierro, J.L.G.(2010), Celdas de combustible, Madrid.
- [28] Ángela Sánchez Sánchez. (2014) Materiales de Carbono Mesoporosos Dopados Obtenidos mediante técnicas de nanomoldeo. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, España.
- [29] Liu, Y., Li, K., Ge, B., Pu, L. and Liu, Z. (2016) Influence of Micropore and Mesoporous in Activated Carbon Air-cathode Catalysts on Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.034>
- [30] Enterría, M. and Figueiredo, J.L. (2016) Nanostructured mesoporous carbons : Tuning texture and surface chemistry, *Carbon*, doi: 10.1016/j.carbon.2016.06.108.
- [31] Arif, A.F., Kobayashi, Y., Balgis, R., Ogi, T. and Iwasaki, H. (2016) Rapid microwave-assisted synthesis of nitrogen-functionalized hollow carbon spheres with high monodispersity. *Carbon*, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.048>
- [32] Rodriguez, C., Otto, T. and Kruse, A. (2017) Biomass and Bioenergy Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. *Biomass and Bioenergy*, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.12.017>
- [33] Ing. Edgar R. Morales Ortiz, I.L.G.H.T. (2009) Ramón (*Brosimum alicastrum* Swartz .) Protocolo para su colecta, beneficio y almacenaje. Comisión Nacional Forestal, Programa de Germoplasma Forestal, Yucatán, pp. 1–17.
- [34] Hernández-González, O., Vergara-Yoisura, S. y L.-S.A. (2014) Studies on the productivity of *Brosimum alicastrum* a tropical tree used for animal feed in the Yucatan Peninsula. *Bothalia J.*, 44.
- [35] Meiners M., Sanchez Garduño C., D.B.S. (2009) El ramón: fruto de nuestra cultura y raíz para la conservación. *Biodiversitas*, 87.
- [36] Neotropica., F. (1972) *Brosimum Alicastrum* Sw. subsp. *alicastrum* C.C. Berg. pp. 170–171.
- [37] Berg, C.C. and De, R. (1972) Ficha B *alicastrum* CONABIO, México.
- [38] Pennington, T.D., y J.S. (2005) Árboles tropicales de México. Fondo de Cultura

Económica, México.

- [39] Rodríguez Jiménez, J.J. (2008) Hacia un uso sostenible de los recursos naturales. Universidad Internacional de Andalucía, Sevilla.
- [40] Antolini, E. (2016) Nitrogen-doped carbons by sustainable N- and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev*, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.330>
- [41] Ding, Y., Dan, H., Dong, X., Xian, Q., Wang, Y. and Lu, X. (2017) A convenient solvothermal method to synthesize highly ordered mesoporous silica SBA-15 with high loading of amino groups. *Mater. Chem. Phys.*, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.061>
- [42] Tao Kan, Vladimir STrezov, T.J.E. (2016) Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev*, 57.
- [43] Dhyani, V. and Bhaskar, T. (2017) A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renew. Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- [44] Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, a C., Van Der Velde, M. and Diafas, I. (2010) Biochar application to soils: a critical review of effects on soil properties, processes and functions. *JRC Sci. Tech. Rep.* <https://doi.org/10.2788/472>
- [45] Jain, A., Balasubramanian, R. and Srinivasan, M.P. (2016) Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review., *Chem. Engineering J.*, 283.
- [46] Lai, J., Niu, W., Luque, R. and Xu, G. (2015) Solvothermal synthesis of metal nanocrystals and their applications. *Nano Today*, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.03.001>
- [47] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V, Olivier, J.P., Rodriguez-reinoso, F., Rouquerol, J. et al. (2015) Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [48] Ma, C., Chen, X., Long, D., Wang, J. and Qiao, W. (2017) High-surface-area and high-nitrogen-content carbon microspheres prepared by a pre-oxidation and mild KOH activation for superior supercapacitor. *Carbon*,

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.075>

- [49] Wang, J. (2017) KOH activation of biomass-derived nitrogen-doped carbons for supercapacitor and electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.107>
- [50] Wangli Jing, Wei Wang, Yan Yang, Yahui Wang, Xiaobo Niu, Z.L. (2018) Nitrogen-doped carbon layer coated CeNiO_x as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Alloys Compd.*, 761.
- [51] Jin-Cheng Li, Peng-Xiang Hou, Min Cheng, Chang Liu, Hui-Ming Cheng, M.S. (2018) Carbon nanotube encapsulated in nitrogen and phosphorus co-doped carbon as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Carbon*, 139.
- [52] Tian, J., Gao, F., Yu, X., Wu, W. and Meng, H. (2017) Particuology Preparation of nitrogen-doped graphene by high-gravity technology and its application in oxygen reduction. *Particuology*, <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.03.002>
- [53] Pérez-villar, S., Lanz, P., Schneider, H. and Novák, P. (2013) Characterization of a model solid electrolyte interphase / carbon interface by combined in situ Raman / Fourier transform infrared microscopy. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.124>
- [54] Wang, G., Peng, H., Qiao, X., Du, L. and Li, X. (2016) Biomass-derived porous heteroatom-doped carbon spheres as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.023>
- [55] Moon, S.Y., Kim, M., Hahm, H. and Lim, Y. (2006) Preparation of Activated Carbon Fibers by Chemical Activation Method with Hydroxides. *Mat. Sci. Forum*, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.510-511.750>
- [56] Leng, C. and Sun, K. (2016) The preparation of 3D network pore structure activated carbon as an electrode material for supercapacitors with long-term cycle stability. *RSC Adv.* <https://doi.org/10.1039/C6RA07490A>
- [57] L. Wei, H. Yang, B. Li, X. Wei, L. Chen, J. Shao, H.C. (2014) Absorption-enhanced steam gasification of biomass for hydrogen production: effect of calcium oxide addition on steam gasification of pyrolytic volatiles. *Int. J. Hydrogen Energy* 39.
- [58] Palomo, J., Ternero-hidalgo, J.J., Rosas, J.M., Rodríguez-mirasol, J. and Cordero, T. (2017) Selective nitrogen functionalization of phosphorus-containing activated

- carbons. *Fuel Process. Technol.* , <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.10.006>
- [59] Lardizabal Guitierrez, D., González Quijano, D., Bartolo-Pérez, P., Escobar-Morales, B., Rodríguez-Varela, F.J. and Alonso-Lemus, I.L. (2016) Communication Synthesis of Self-Doped Metal Free Electrocatalysts from Waste Leather with High ORR Activity. *J. Electrochem. Soc.* , <https://doi.org/10.1149/2.0191602jes>
- [60] Gao, S., Wei, X., Fan, H., Li, L., Geng, K. and Wang, J. (2015) Nitrogen-doped carbon shell structure derived from natural leaves as a potential catalyst for oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.031>.
- [61] Liu G, Li X, Lee JW, P.B. (2011) A review of the development of nitrogenmodified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC. *Catal Sci Technol*, 1.
- [62] Luo, B. and Zhi, L. (2015) Design and construction of three dimensional graphene-based composites for lithium ion battery applications. *Energy Env. Sci.*, <https://doi.org/10.1039/C4EE02578D>
- [63] Borghei, M., Laocharoen, N., Kibena-pöldsepp, E. and Johansson, L. (2017) Porous N , P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction : Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells. *Applied Catal. B, Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.029>
- [64] Gao, S., Li, L., Geng, K., Wei, X. and Zhang, S. (2015) Recycling the biowaste to produce nitrogen and sulfur self-doped porous carbon as an ef fi cient catalyst for oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.009>
- [65] Zheng, F., Liu, D., Xia, G., Yang, Y., Liu, T. and Wu, M. (2016) Biomass waste inspired nitrogen-doped porous carbon materials as high-performance anode for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.118>
- [66] Fang, Y., Wang, H., Yu, H. and Peng, F. (2016) From chicken feather to nitrogen and sulfur co-doped large surface bio-carbon fl ocs : an ef fi cient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.121>
- [67] Qu, J., Lv, S., Peng, X., Tian, S., Wang, J. and Gao, F. (2016) Nitrogen-doped porous “ green carbon ” derived from shrimp shell : Combined effects of pore sizes and nitrogen doping on the performance of lithium sulfur battery. *J. Alloys Compd.*, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.064>
- [68] Chatterjee, K., Ashokkumar, M., Gullapalli, H., Gong, Y., Vajtai, R., Thanikaivelan,

- P. et al. (2018) Nitrogen-rich carbon nano-onions for oxygen reduction reaction. *Carbon*, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.052>
- [69] Tan, J., Chen, H., Gao, Y. and Li, H. (2015) Nitrogen-doped porous carbon derived from citric acid and urea with outstanding supercapacitance performance. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.008>
- [70] Wang, R., Wang, K., Wang, Z., Song, H., Wang, H. and Ji, S. (2015) Pig bones derived N-doped carbon with multi-level pores as electrocatalyst for oxygen reduction. *J. Power Sources*, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.107>
- [71] Alonso-lemus, I.L., Rodriguez-varela, F.J. and Figueroa-torres, M.Z. (2016) Novel self-nitrogen-doped porous carbon from waste leather as highly active metal-free electrocatalyst for the ORR, *Int. J. Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.033>
- [72] Dhelipan, M., Arunchander, A., Sahu, A.K. and Kalpana, D. (2017) Activated carbon from orange peels as supercapacitor electrode and catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *J. Saudi Chem. Soc.* , <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.12.003>
- [73] Zhang, M., Jin, X., Wang, L., Sun, M., Tang, Y., Chen, Y. et al. (2017) Improving biomass-derived carbon by activation with nitrogen and cobalt for supercapacitors and oxygen reduction reaction. *Appl. Surf. Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.097>
- [74] Wu, X., Li, S., Wang, B., Liu, J. and Yu, M. (2017) Materials From biomass chitin to mesoporous nanosheets assembled loofa sponge-like N-doped carbon / g-C₃N₄ 3D network architectures as ultralow-cost bifunctional oxygen catalysts. *Microporous Mesoporous Mater*, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.022>
- [75] Xu, L., Fan, H., Huang, L., Xia, J., Li, S., Li, M. et al. (2017) Chrysanthemum-derived N and S co-doped porous carbon for efficient oxygen reduction reaction and aluminum-air battery. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.002>
- [76] F. Zheng, D. Liu, G. Xia, Y. Yang, T. Liu, M.W. (2017) Biomass waste inspired nitrogen-doped porous carbon materials as high-performance anode for lithium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.*, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.118>.
- [77] Escobar-Morales B.(2017) N-doped porous carbon from Sargassum spp . as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Int. J.*

Hydrogen Energy, <https://doi.org/Doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.240>.

- [78] Matter, P.H., Zhang, L. and Ozkan, U.S. (2006) The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Catal.*, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.01.022>
- [79] Pels, J.R., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Zhu, Q. and Thomas, K.M. (1995) Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*, [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00154-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00154-6)
- [80] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T. and Xu, Y. (2007) Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers. Manag.*, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
- [81] Liu, J., Li, P., Sun, Z., Lu, Z., Du, Z., Liang, H. et al. (2017) A new method for analysis of dual pore size distributions in shale using nitrogen adsorption measurements. *Fuel*, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.067>
- [82] Liu, X., Xiong, J. and Liang, L. (2015) Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption / desorption analysis. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.11.020>
- [83] Bard, A.J., Faulkner, L.R., Swain, E. and Robey, C. (2001) *Fundamentals and Applications*, New York.
- [84] Bockris. (2008) *Electroquímica moderna*. Vol. 2, España.
- [85] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z.Q. (2014) Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance. *J. Am. Chem. Soc.*, <https://doi.org/10.1021/ja500432h>.
- [86] X. Liu, X., Yu, L., Xie, F., Li, M., Chen, L., & L. (2010) Kinetics and mechanism of thermal decomposition of corn starches with different amylose/amylopectin ratios. *Starch/Starke*, <https://doi.org/10.1002/star.200900202>.
- [87] Wu, A., Yan, J., Xu, W. and Li, X. (2016) Fabrication of waste biomass derived carbon by pyrolysis. *Mater. Lett.*, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.025>
- [88] Cai, J., Xu, D., Dong, Z., Yu, X., Yang, Y., Banks, S.W. et al. (2018) Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. *Renew. Sustain. Energy Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>
- [89] Yang, H. (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.

Fuel, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

- [90] Singh, P., Singh, R., Borthakur, A., Madhav, S., Singh, V.K., Tiwary, D. et al. (2018) Exploring temple floral refuse for biochar production as a closed loop perspective for environmental management. *Waste Manag.*, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.041>
- [91] Prithi, J.A., Rajalakshmi, N. and Rao, G.R. (2017) Nitrogen doped mesoporous carbon supported Pt electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.137>
- [92] Adinata, D., Mohd, W., Wan, A. and Aroua, M.K. (2007) Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresour. Technol.*, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.006>
- [93] Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H. and Ismadji, S. (2006) High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresour. Technol.*, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.029>
- [94] Heras, F. and Gilarranz, M.A. (2014) Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes, *Carbon*, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.021>
- [95] Adib, M., Al-qodah, Z. and Ngah, C.W.Z. (2015) Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production : A review. *Renew. Sustain. Energy Rev*, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- [96] Wang, Y., Zuo, S. and Liu, Y. (2018) Ammonia modification of high-surface-area activated carbons as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.089>
- [97] Wu, L., Zhang, X., Liu, D., Peng, H. and Long, T. (2014) Activated Carbons Derived from Livestock Sewage Sludge and their Absorption Ability for the Livestock Sewage. *IERI Procedia*, <https://doi.org/10.1016/j.ieri.2014.09.037>
- [98] Edhirej, A., Sapuan, S.M., Jawaid, M. and Ismarrubie, N. (2017) Cassava / sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical , thermal and structural properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.045>
- [99] Yin Fang, Yingying Lv, Renchao Che, Haoyu Wu, Xuehua Zhang, Dong Gu, Gengfeng Zheng, and D.Z. (2013) Two-Dimensional Mesoporous Carbon

- Nanosheets and Their Derived Graphene Nanosheets: Synthesis and Efficient Lithium Ion Storage. *Am. Chem. Soc.*, 135 (4).
- [100] Tian, Z., Xiang, M., Zhou, J., Hu, L. and Cai, J. (2016) Nitrogen and Oxygen-Doped Hierarchical Porous Carbons from Algae Biomass: Direct Carbonization and Excellent Electrochemical Properties. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.053>
- [101] Su, X., Chen, J., Zheng, G., Yang, J. and Guan, X. (2018) Appl. Surf. Sci. Three-dimensional porous activated carbon derived from loofah sponge biomass for supercapacitor applications. *Appl. Surf. Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.249>
- [102] Condon, J.B. (2006) Surface area and Porosity Determinations by Physisorption, USA.
- [103] Rybarczyk, M.K., Gontarek, E., Lieder, M. and Titirici, M. (2018) Salt melt synthesis of curved nitrogen-doped carbon nanostructures: ORR kinetics boost. *Appl. Surf. Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.064>
- [104] Butz, J., Zimmermann, P. and Enders, S. (2017) Impact of the equation of state on calculated adsorption isotherm using DFT. *Chem. Eng. Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.06.019>
- [105] Chen, W., Yang, H., Chen, Y., Chen, X., Fang, Y. and Chen, H. (2016) Biomass pyrolysis for nitrogen-containing liquid chemicals and nitrogen-doped carbon materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.004>
- [106] Abdel-ghani, N.T., El-chaghaby, G.A., Elgammal, M.H. and Rawash, E.A. (2016) Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation. *New Carbon Mater.*, [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(16\)60027-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(16)60027-6)
- [107] Chen, W., Li, K., Xia, M., Chen, Y., Yang, H., Chen, Z. et al. (2018) Influence of NH₃ concentration on biomass nitrogen-enriched pyrolysis. *Bioresour. Technol.*, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.025>
- [108] Wang, J., Zhao, F., Zhang, C., Kang, L. and Zhu, M. (2018) A novel S, N dual doped carbon catalyst for acetylene hydrochlorination. *Appl. Catal. A Gen.*, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.025>
- [109] Oliver-pozo, C., Ríos-reina, R., Callej, R.M. and García-gonz, D.L. (2017) ATR-FTIR as a potential tool for controlling high quality vinegar categories. *Food Control*,

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.02.065>

- [110] Zhao, X., Ning, Z., Li, Z., Zou, W., Li, B. and Huang, Y. (2017) Evolved gas analysis of PEP-SET sand by TG and FTIR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* , <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.012>
- [111] Zhang, W., Ren, Z., Ying, Z., Liu, X. and Wan, H. (2018) Activated nitrogen-doped porous carbon ensemble on montmorillonite for high-performance supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.327>
- [112] Baobing Huang, Lu Peng, Fangfang Yang, Yuchuan Liu, Z.X. (2017) Improving ORR activity of carbon nanotubes by hydrothermal carbon deposition method, *Energy Chem.*, 26.
- [113] Wei, H., Chen, H., Fu, N., Chen, J., Lan, G., Qian, W. et al. (2017) Excellent electrochemical properties and large CO₂ capture of nitrogen-doped activated porous carbon synthesised from waste longan shells. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.194>
- [114] Anota, E.C. (2011) Influencia de la geometría y dopaje en las propiedades electrónicas de la hoja SiC. *Rev. Mex. Fis.*,57.
- [115] Olaf A. Hougen, Kenneth M. Watson, R.A.R. (2006) Balances de materia y energía. Principios de Los Procesos Químicos, pp. 390–407.
- [116] Lin, G., Ma, R., Zhou, Y., Liu, Q. and Dong, X. (2018) KOH activation of biomass-derived nitrogen-doped carbons for supercapacitor and electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochim. Acta*, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.107>
- [117] Sun, J., Niu, J., Liu, M., Ji, J., Dou, M. and Wang, F. (2018) Appl. Surf. Sci. Biomass-derived nitrogen-doped porous carbons with tailored hierarchical porosity and high specific surface area for high energy and power density supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.*, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.220>
- [118] Li, S., Han, K., Li, J., Li, M. and Lu, C. (2017) Materials Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. *Microporous Mesoporous Mater.*, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.052>
- [119] Laksaci, H., Kheli, A., Trari, M. and Addoun, A. (2017) Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. *J Cleaner Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.102>
- [120] Xu, H., Ma, L. and Jin, Z. (2018) Nitrogen-doped graphene: Synthesis ,

- characterizations and energy applications. *J. Energy Chem.*,
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.12.006>
- [121] Ratso, S., Kruusenberg, I., Vikkisk, M., Joost, U., Shulga, E., Kink, I. et al. (2014) Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Carbon*,
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.076>
- [122] Lu, Y., Zhu, N., Yin, F., Yang, T., Wu, P. and Dang, Z. (2017) Biomass-derived heteroatoms-doped mesoporous carbon for efficient oxygen reduction in microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.*,
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.07.006>
- [123] Kong, D., Liu, L., Yuan, W., Xie, A. and Shen, Y. (2018) Facile synthesis and excellent catalytic performance of nitrogen-doped porous carbons derived from banana peel towards oxygen reduction reaction. *Mater. Res. Bull.*,
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.019>
- [124] Li, J., Wang, W., Wang, F., Kang, Y. and Tan, T. (2017) ScienceDirect Astragali Radix -derived nitrogen-doped porous carbon: An efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*,
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.078>
- [125] Wang, N., Li, T., Song, Y., Liu, J. and Wang, F. (2018) Metal-free nitrogen-doped porous carbons derived from pomelo peel treated by hypersaline environments for oxygen reduction reaction. *Carbon*,
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.068>
- [126] Kong, J. and Cheng, W. (2017) Recent advances in the rational design of electrocatalysts towards the oxygen reduction reaction. *Chinese J. Catal.*,
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62801-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62801-8)
- [127] Sekol, R.C., Li, X., Cohen, P., Doubek, G., Carmo, M. and Taylor, A.D. (2013) Applied Catalysis B: Environmental Silver palladium core-shell electrocatalyst supported on MWNTs for ORR in alkaline media. *Applied Catal. B, Environ.*,
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.054>
- [128] Sui, Z., Li, X., Sun, Z., Tao, H., Zhang, P. and Zhao, L. (2018) Nitrogen-doped and nanostructured carbons with high surface area for enhanced oxygen reduction reaction. *Carbon*,
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.003>
- [129] Zhao, J., Liu, Y., Quan, X., Chen, S., Yu, H. and Zhao, H. (2017) Nitrogen-doped carbon with a high degree of graphitization derived from biomass as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Appl. Surf. Sci.*,

ANEXOS

★ CÁLCULOS DE RAMAN

Muestra	Posición del pico		Intensidad del pico		Relación
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	I_D/I_G
BP400	1315	1576	148	107	1.38

BPA400	1342	1590	328	311	1.05
BP700	1332	1602	134	100	1.34
BPA700	1316	1590	77	56	1.38
BD140	1328	1599	320	236	1.35
BD160	1330	1590	126	100	1.26
BD180	1325	1602	144	112	1.28
BD200	1329	1603	148	121	1.22

★ CÁLCULOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN y PENDIENTES KOUTECKY-LEVICH.

1.- Realizar el proceso de activación de la muestra mediante la voltamperometrías cíclicas en ambiente de N_2 , con los parámetros descritos en la siguiente tabla.

Etapas del proceso de activación								
Activación	Número ciclos	Velocidad barrido (mVs^{-1})	Atmósfera	RPM	E_i	E_1	E_2	E_f
CV1	40	50	N_2	-	0.2	0.2	-1	0.2
CV2	4	20	N_2	-	0.2	0.2	-1	0.2
CV3	1	5	N_2	2000	-0.5	-1	0.2	-1

*donde E_i = potencial inicial, E_f = potencial final y E_1 y E_2 son los potenciales de cambio

Guardar los archivos de cada medición con la nomenclatura de la columna 1

2.- Al finalizar el proceso de activación se satura el electrolito con O_2 durante 20 min a flujo constante.

3.- Con el burbujeo constante de O_2 se realiza las CV como se muestra en la siguiente tabla.

RPM	Velocidad de barrido (mVs^{-1})
200	
400	
800	5
1200	
1600	

* Se espera 5 minutos entre cada prueba con el electrodo girando y el O₂ burbujeando.

★ Si utilizas electrodo de referencia Ag/AgCl relleno con KNO₃; contraelectrodo de Pt y electrólito de KOH 0.5 M, entonces los potenciales de trabajo son:

E _i	E ₁	E ₂	E _f
-0.5	-1	0.2	-1

TRATAMIENTO DE DATOS

1.- Abrir el archivo CV3 (corrección con N₂), copiar las columnas de voltaje y corriente a un archivo nuevo de Origin.

2.- En Origin agregar 2 columnas para realizar el ajuste de voltaje y de corriente.

Voltaje (V)	Corriente (mA)	CV3 CN1(V)	CN2(mA/cm ²)
V _i			
...			
...			

CN1: con la herramienta set column values, agregar la siguiente fórmula para corregir el potencial y ajustar al RHE (Reversible Hydrogen Electrode)

$$\text{Col(A)} + (0.059 \cdot 13.69) + 0.197$$

Corolario: $V_{\text{RHE}} = X + 0.059 \text{ pH} + V_{\text{REF}}$ vs RHE

Ejemplo:



OriginPro 8 - C:\Users\Wilfrido Verdusco\Desktop\Estancia-Electroquímica\1 BPA700\R2\Curvas de Polarizacion BPA700 R2 - /Folder1/ - [Book1]

File Edit View Plot Column Worksheet Analysis Statistics Image Tools Format Window Help

Default: A 9

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)
Long Name									
Units					200 rpm				SUSBTRA
Comments									
1	0.19612	0.97873	1.20083	4.9935	0.19615	0.95915	1.20086	4.89363	-0.09987
2	0.19713	0.98657	1.20184	5.03353	0.19714	0.96635	1.20185	4.93038	-0.10315
3	0.19813	0.99455	1.20284	5.07425	0.19813	0.97315	1.20284	4.96505	-0.10592
4	0.19902	1.00181	1.20373	5.11128	0.19906	0.9798	1.20377	4.99899	-0.11229
5	0.1995	1.00575	1.20421	5.13138	0.19951	0.98247	1.20422	5.01262	-0.11876
6	0.19893	0.93897	1.20364	4.79065	0.19895	0.91336	1.20365	4.66001	-0.13065
7	0.1979	0.84898	1.20261	4.33152	0.19791	0.82159	1.20262	4.19178	-0.13974
8	0.1969	0.78204	1.20161	3.99003	0.19691	0.7553	1.20162	3.85355	-0.13648
9	0.19587	0.72862	1.20058					3.948	-0.12795
10	0.19486	0.68409	1.19957					3.723	-0.11794
11	0.19384	0.64624	1.19855					3.654	-0.11177
12	0.19285	0.61341	1.19756					3.74	-0.1059
13	0.19185	0.58356	1.19656					3.744	-0.09991
14	0.19083	0.55655	1.19554					3.518	-0.09435
15	0.18983	0.53142	1.19454					2.169	-0.08964
16	0.18882	0.50843	1.19353					3.554	-0.08848
17	0.18783	0.48704	1.19254					3.304	-0.08184
18	0.18683	0.46647	1.19154					3.974	-0.08021
19	0.18586	0.44753	1.19057					3.159	-0.08172
20	0.18486	0.42939	1.18957					3.101	-0.07974
21	0.18385	0.41194	1.18856					2.386	-0.07758
22	0.18282	0.39573	1.18753					4.194	-0.07707
23	0.18184	0.37985	1.18655					3.297	-0.07502
24	0.18085	0.3642	1.18556					3.7852	-0.07295
25	0.17981	0.34911	1.18452					3.1012	-0.07105
26	0.17882	0.33604	1.18353					4.039	-0.07408
27	0.17784	0.32176	1.18255	1.64163	0.17784	0.3078	1.18255	1.57042	-0.07121
28	0.17682	0.3085	1.18153	1.57398	0.17683	0.29434	1.18154	1.50174	-0.07224

Set Values - [Book1]Sheet1Col(G)

Formula wcol(1) Col(A) F(x)

Row(i): From Auto To Auto

Col(G) =

Col(B)/0.196

Recalculate None Apply Cancel OK

For Help, press F1 AU: ON

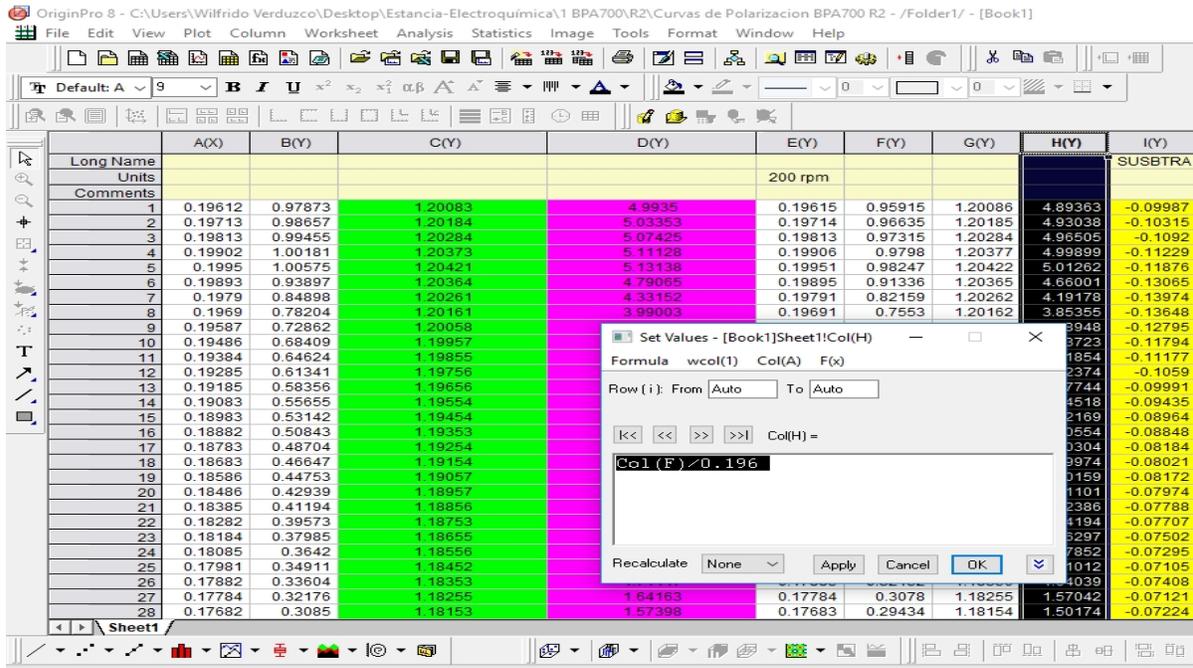
CN2: con la herramienta set column values, se agrega la siguiente fórmula:

$$\text{Col (B)}/0.196 \text{ cm}^2$$

Donde 0.196 cm² representa el área del electrodo de trabajo.

Unidades: $\frac{m}{c^2}$ → densidad de corriente

Ejemplo:



3.- Abrir los datos de medición a 200 RPM y abrir 3 nuevas columnas.

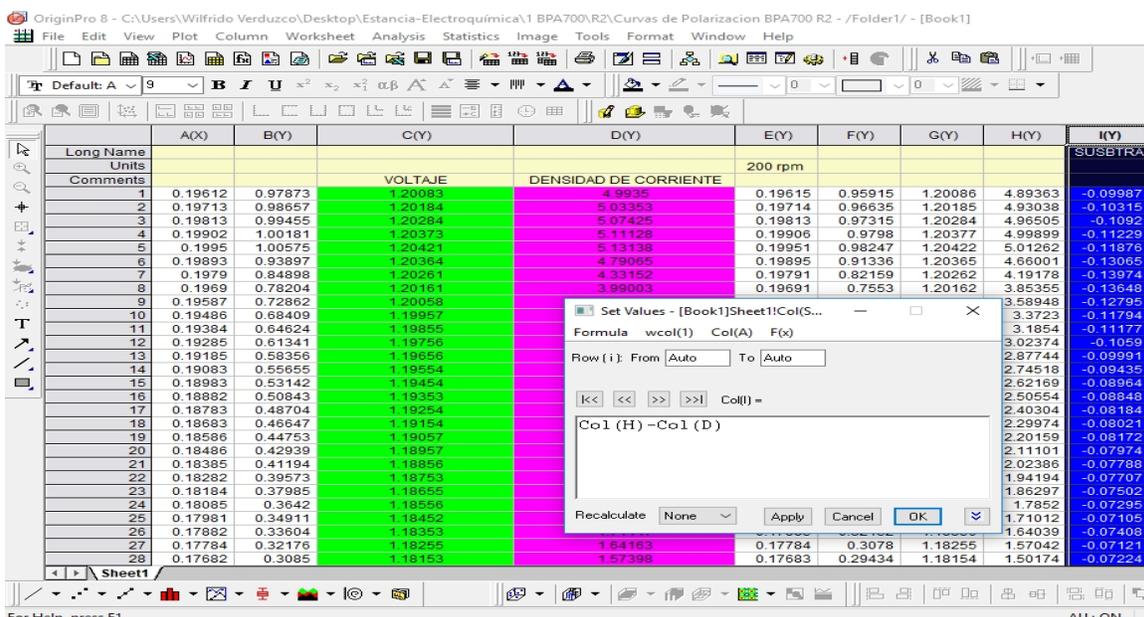
Voltaje (V)	Corriente (i) mA	200 RPM		
		CN3 (V)	CN4 mA/cm ²	CN5 mA/cm ²
V _i		1	2	3

1.- CN3, se realiza la corrección de voltaje con respecto al RHE de los valores de voltaje de la muestra a 200 RPM.

2.- CN4, se realiza el cambio a densidad de corriente de los valores de corriente de la muestra a 200 RPM.

3.- CN5: Se realiza la resta entre los valores de las columnas, de tal forma que
 $CN5 = CN4 - CN2$

Ejemplo:



Corolario: Esta corrección obedece a la sustracción de la corriente capacitiva en el electrodo.

*Este procedimiento se repite para todas las RPM realizadas.

4.- Graficar las columnas.

CN1 (V)	CN5 200 RPM (mA/cm ²)	CN6 400 RPM (mA/cm ²)	CN7 800 RPM (mA/cm ²)
---------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	------

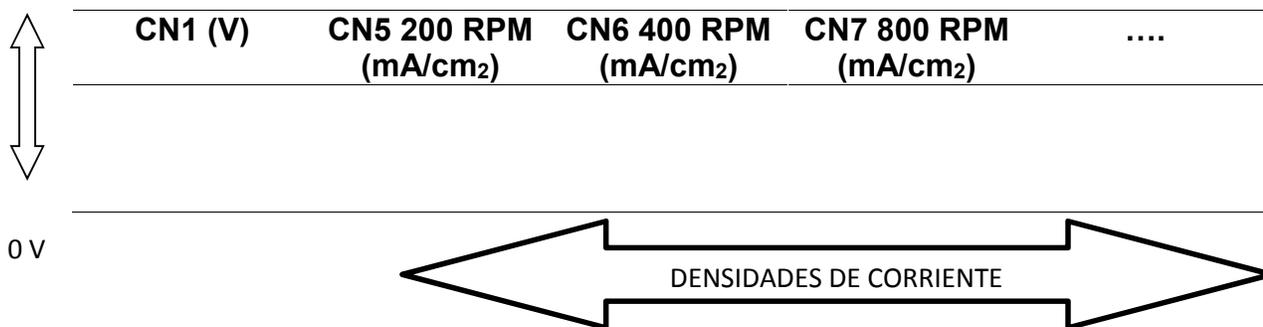


De los valores de los potenciales de la tabla anterior se discriminan datos en los siguientes valores: 1.2 V – 0 V

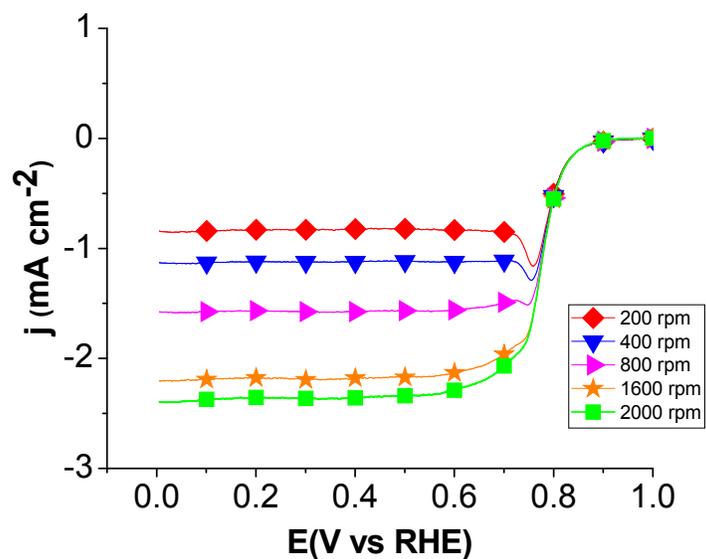
Corolario: Estos potenciales corresponden a la zona donde ocurre la RRO.

1.2 V

5.- Se obtienen las curvas de polarización de todas las RPM en el rango 1.2 V- 0 V

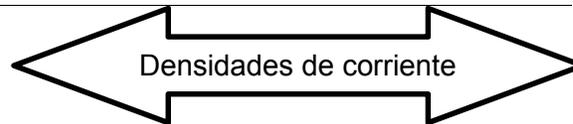


6.- Todos los datos anteriores se grafican hasta obtener la siguiente figura:



7.- De acuerdo al material de trabajo se selecciona la región de control mixto, en este ejemplo esta región comprende de 0.7 V a 0.9 V, creando así la siguiente tabla:

w	$1/\sqrt{w}$	0.7 V	0.75 V	0.8 V	0.85 V	0.9 V
200		X1
400	
800	
1200	
1600	
2000	



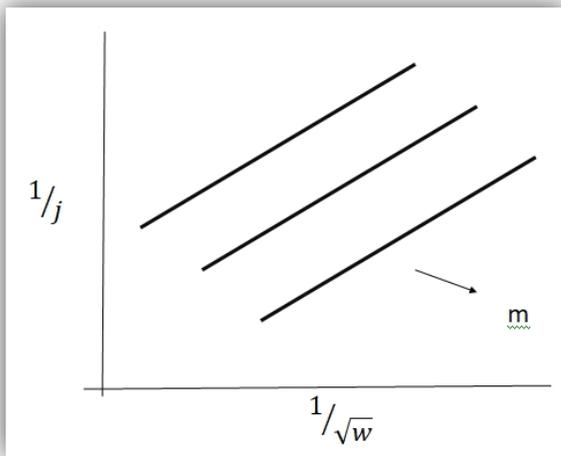
Ejemplo:

De la gráfica se selecciona el valor de 0.7 V en la curva de 200 RPM y se localiza el valor de la densidad de corriente, de tal forma que:

$$1/j = x1$$

8.- Se grafica como sigue:

$$x = 1/\sqrt{w} \quad y = 1/j$$



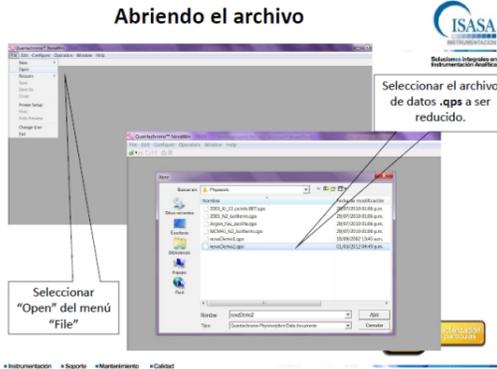
Unidades: $\frac{1}{j} = \frac{1}{A/c^2} = \frac{c^2}{A}$

Las unidades de la pendiente son: $m = \frac{y}{x} = \frac{c^2/A}{1/\sqrt{R_1}} = \frac{\sqrt{R_1} c^2}{A}$

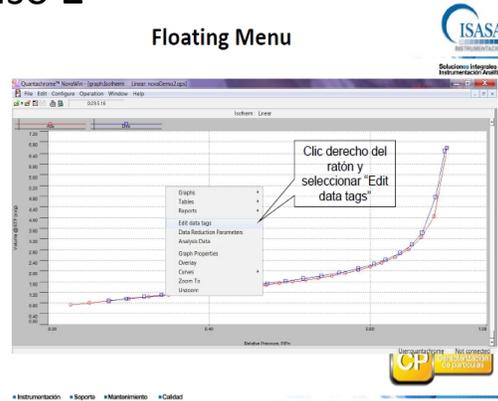
★ BET, BJH, DFT

-PASOS DEL PROGRAMA.- Ajuste de modelo matemático para calcular el área superficial específica, tamaño y volumen de poro.

Paso 1

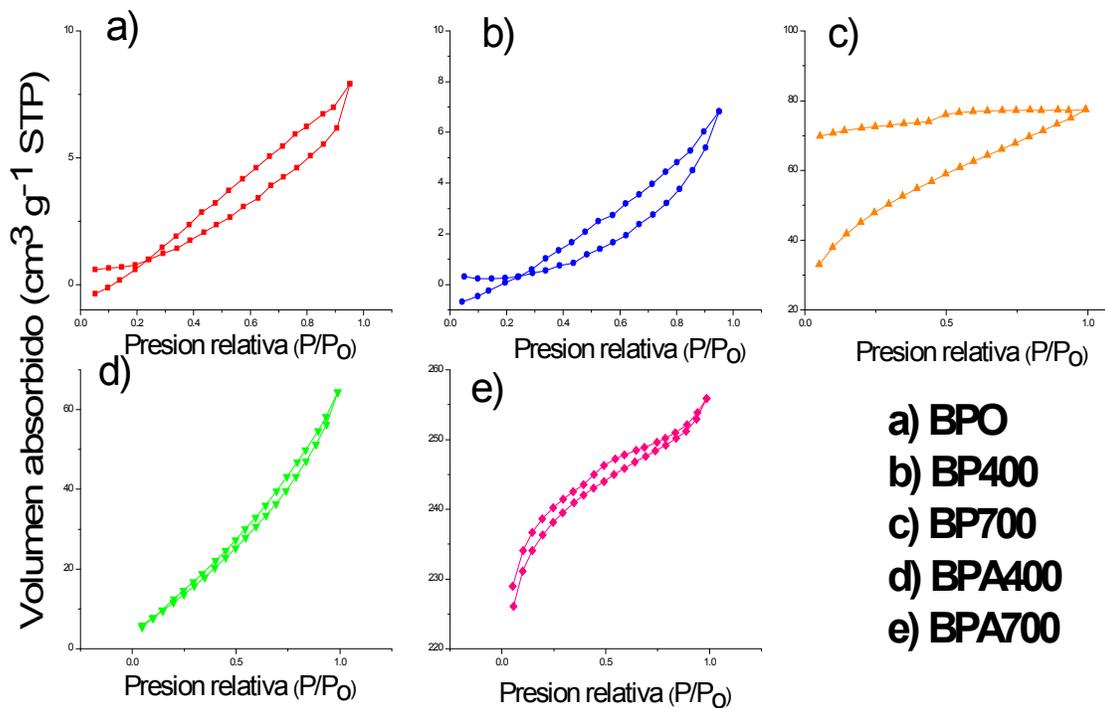


Paso 2



Paso 3





En la figura c) es la isoterma de la muestra BP700, la cual presenta una apertura entre la isoterma de adsorción y desorción, con lo cual es difícil llevar a cabo su clasificación, debido a que el material para caracterizarlo presentaba dificultades para llevar a cabo esa medición, ya que esta medición es con un equipo de fisisorción por CO₂, con el cual no se cuenta en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY).

