



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Generación de energía sustentable mediante electrocatalizadores a partir del *Sargassum sp.* para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino

Tesis que presenta:

Kehila Yehudá Pérez Salcedo

En opción al título de
DOCTOR EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán

Octubre, 2019

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo recibido a través de los proyectos: LENERSE-254667, Apoyo a la Infraestructura Científica 294697 y 253986; así como de la Convocatoria de Problemas Nacionales 2016- 2266.

Al CONACYT por la beca otorgada N° 614823 y beca de movilidad.

Al CICY, CINVESTAV-Salttillo, UQRoo, Arizona State University y Xi'an Jiaotong University por las facilidades otorgadas para la investigación.

A mi Directora de tesis, Dra. Beatriz Escobar Morales, por ser la única persona en responder a mi petición de realizar el Doctorado, por creer en mí, por apoyarme durante los momentos más difíciles; pero sobre todo por su perseverancia y esfuerzo para que los recursos para la investigación estuvieran disponibles.

A los técnicos del laboratorio por su apoyo en la caracterización: M.C. Martín Baas, BET, Raman y CHNS; Q.I. Tanit Toledano, SEM; M.C. Isabel Loria, TGA; I.Q. Gustavo Martínez, Raman; I.Q. Mónica Ruiz, FTIR, Raman y CHNS; M.C. Wilian Cauich, XPS (LANBBIO, Cinvestav Mérida, con el apoyo de los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160 CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345, 204822, 292692 y 294643) y al M.C. Enrique Escobedo.

A la Dra. Ivonne Alonso-Lemus quién me enseñó lo que sé de electroquímica durante mi estancia y me brindó apoyo para asistencia a Congresos.

Al Dr. Romeli y al Dr. Abimael por ser pacientes conmigo durante mi estancia en la UQRoo.

A la Dra. Daniella por el tiempo dedicado a la revisión de mi tesis.

Al Dr. Kannan y al Dr. Vayssieres por las facilidades otorgadas durante las estancias de investigación.

A Ruan Chuang, JinZhan Su, Aryane Tofanello, Lizbeth Morales y a David Rosas por las horas de discusión.

A Lizbeth, Richard, David, Cinthia, Julio, Gustavo, Alfredo, Pablo, Patty, Christina, Mónica, Henry, Gaby, Carlos por todas las risas en el Laboratorio.

Al Dr. Manzano por todo su apoyo.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	2
ÍNDICE GENERAL.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE TABLAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	v
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	vii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	2
1.1 ORR.....	2
1.2 Electrocatalizadores libres de metal (ELM).....	7
1.3 Biocarbón como electrocatalizador para la ORR.....	15
1.4 Estudio microestructural.....	18
HIPÓTESIS.....	22
OBJETIVOS.....	22
CAPÍTULO II MÉTODO EXPERIMENTAL	23
2.1 Síntesis de ELM.....	23
2.1.1 Etapa 1.....	25
2.1.2 Etapa 2.....	26
2.1.3 Etapa 3.....	27
2.2 Caracterización.....	30
2.2.1 TGA.....	30
2.2.2 Análisis elemental CHNS.....	30
2.2.3 Análisis BET.....	31
2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	32
2.2.5 Espectroscopía Raman.....	32
2.2.6 XRD.....	33
2.2.7 XPS.....	34
2.2.8 Electroquímica.....	36
2.2.9 Estudios en celda completa.....	37
2.2.8 Estudio microestructural.....	39
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1 Etapa 1.....	40
3.2 Etapa 2.....	54
3.3 Etapa 3.....	72
CONCLUSIONES.....	89
REFERENCIAS.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura. 1 Reacciones de reducción de oxígeno en medio alcalino	2
Figura. 2 Enfoques actuales de la investigación en electrocatalizadores.	4
Figura. 3 Carbón activado con (a) $ZnCl_2$, (b) $ZnCl_2$ y KOH y (c) $ZnCl_2$, KOH y H_2O	10
Figura. 4 Esquema de formación de porosidad de la lignina	11
Figura. 5 Átomos de nitrógeno del tipo N1, N2, N3 y N4 en la estructura atómica del carbón	13
Figura. 6 Límites del Mar de los Sargazos en el Océano Atlántico Septentrional	16
Figura. 7 Material heterogéneo estocástico. Un material puede verse como un continuo en la escala microscópica y se le pueden atribuir propiedades macroscópicas efectivas	20
Figura. 8 Nomenclatura de los ELM de cada Etapa de Síntesis.....	24
Figura. 9 (a) Rasgos morfológicos de las algas marinas <i>Sargassum sp.</i> colectadas en (b) las costas de Playa del Carmen, Quintana Roo, México.....	24
Figura. 10 Diagrama del proceso de obtención de SPY.....	25
Figura. 11 Diagrama del proceso de obtención de SDO.....	25
Figura. 12 Diagrama del proceso de obtención de SAC.....	26
Figura. 13 Diagrama del proceso de obtención de SKPH.....	26
Figura. 14 Diagrama del proceso de obtención de SKPHD.....	27
Figura. 15 Diagrama del proceso de obtención de 700, 750 y 800.....	27
Figura. 16 Diagrama del proceso de obtención de N700, N750 y N800.....	28
Figura. 17 Nomenclatura y esquema por etapa del proceso de síntesis de los electrocatalizadores.....	28
Figura. 18 Equipo de análisis termogravimétrico Perkin Elmer TGA 800.	30
Figura. 19 Equipo de análisis elemental CHNS.....	31
Figura. 20 Equipo de análisis de área superficial Quantachrome Nova 2200e.....	31
Figura. 21 Equipo de SEM JEOL JSM6360LV.....	32
Figura. 22 Equipo de espectroscopía Raman ThermoScientific DRX Raman.....	33
Figura. 23 Equipo de XRD Bruker D2 Phaser.....	34
Figura. 24 Equipo de XPS K-Alpha ThermoScientific.....	35
Figura. 25 Montaje de celda electroquímica.....	37
Figura. 26 Tres electrodos/CL preparados para la toma de micrografías en el SEM, las CL se depositaron sobre un sustrato de grafito.	39
Figura. 27 Curva de pérdida de peso (TGA) y su forma derivada (DTG) del <i>Sargassum sp.</i> (RS) en atmósfera de nitrógeno.....	41
Figura. 28 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores de la Etapa 1.....	43
Figura. 29 Micrografías de (a) RS (b) SPY (c) SDO y (d) SAC.....	45
Figura. 30 Espectroscopía Raman de los electrocatalizadores sintetizados.	46
Figura. 31 Espectros XPS de alta resolución en la región N1s de las muestras RS, SPY, SDO y SAC. En color rojo se presenta la especie de nitrógeno N1, en amarillo N2 y en morado la N4.....	47
Figura. 32 Voltamperometrías cíclicas (CV) electrolito 0.5 M de KOH saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1}	49
Figura. 33 Voltamperometría lineal de barrido (LSV) de los electrocatalizadores de la Etapa 1 a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} en atmósfera saturada de oxígeno, se sustrajo la corriente de fondo a cada velocidad de rotación.....	50
Figura. 34 (a) LSV de los ELM a 2000 rpm y 5 mV s^{-1} en solución 0.5 M de KOH saturada con O_2 (comparación vs. 20% Pt/C comercial).....	51

Figura. 35 Isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras (a) RS, SK, SKP y (b) SKPH y SKPHD.....	56
Figura. 36 Micrografías SEM de los electrocatalizadores de la Etapa 2 (a) RS, (b) SKP, (c) SKP, (d) SKPH y (e) SKPHD.	58
Figura. 37 Espectros Raman de los materiales de la Etapa 2.	59
Figura. 38 Patrones de Rayos X de los materiales sintetizados.	60
Figura. 39 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, N1s y O1s de las muestras SKPH y SKPHD.	62
Figura. 40 Voltamperometrías cíclicas de SKPH, SKPHD, 20% Pt/C y Vulcan XC-72R, en electrolito alcalino saturado con N ₂ a una velocidad de barrido 20 mV s ⁻¹	63
Figura. 41 (a-b) LSV de SKPH y SKPHD en KOH (0.5 M) a 20 mV s ⁻¹ y 2000 RPM,	64
Figura. 42 Comparación de las LSV de los electrocatalizadores de la Etapa 2 vs. 20% Pt/C comercial, obtenidas a 2000 RPM en solución 0.5 M de KOH saturada con oxígeno.	65
Figura. 43 Koutecky-Levich de SKPH desde 0.40 a 0.60 V y número de electrones transferidos.....	67
Figura. 44 ELM seleccionados para el estudio microestructural con base en su respuesta electroquímica.	69
Figura. 45 (a) Imagen representativa del electrocatalizador 700 en la escala 800X (b) Imagen no representativa del electrocatalizador N800 para la escala 800X.	69
Figura. 46 Identificación de fases sólida/material y vacío/poro mediante el entrenamiento del software. En la imagen los cuadros azules representan lo que para el software será la fase sólida/material y los cuadros rojos lo que al software se le indicó corresponde a la fase vacío/poros.	70
Figura. 47 Micrografía representativa de la capa catalítica de SKPH en la escala 800X (a) imagen original obtenida mediante SEM (b) imagen dimensionada a 3000 x 3000 pixeles en el software Image J 1.42 q (c) imagen binarizada en el Software Matlab mediante el método SVM.	71
Figura. 48 Funciones de correlación promedio de las CL estudiadas para a) escala 800X, b) escala 2000X y para c) escala 5000X, en ésta las funciones promedios de la imagen representativa 2 y 3 se encuentran superpuestas.	71
Figura. 49 (a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los ELM (b) Distribución por tamaño de microporos de electrocatalizadores con base en el método de análisis de microporos.....	76
Figura. 50 Micrografías SEM de los electrocatalizadores (a) 700, (b) 750, (c) 800, (d) N700, (e) N750 y (f) N800.	78
Figura. 51 (a) Espectros Raman y (b) patrones de difracción de rayos X de los electrocatalizadores sintetizados a diferentes temperaturas a partir de <i>Sargassum sp.</i> ...	79
Figura. 52 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, N1s y O1s de las muestras activadas (700, 750 y 800).	81
Figura. 53 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, N1s y O1s de las muestras dopadas (N700, N750 y N800).	82
Figura. 54 (a) LSV de los ELM a 2000 rpm y 5 mV s ⁻¹ en solución 0.5 M de KOH saturada con O ₂ (las corrientes de fondo han sido sustraídas) y (b) CV en electrolito alcalino saturado de N ₂ (0.5 M de KOH) a 20 mV s ⁻¹ (ambos gráficos comparados vs 10% Pt/C comercial).	83
Figura. 55 Gráficos de K-L de j ⁻¹ vs. ω ^{-1/2} obtenidas a partir de las LSV de los electrocatalizadores.....	86
Figura. 56 Número de electrones transferidos obtenidos a partir de las gráficas de K-L para cada electrocatalizador sintetizado.	86

Figura. 57 (a) Curvas de polarización y (b) curvas de densidad de potencia a 30 °C y 100% de humedad relativa utilizando los gases H₂ y O₂. 88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla. 1 Costo en USD por gramo de soporte de carbón y electrocatalizadores. Información actualizada al 19 de Septiembre del 2019.	6
Tabla. 2 Contenido de nitrógeno y área superficial de macroalgas usadas en aplicaciones de generación de energía renovable.....	17
Tabla. 3 Nomenclatura utilizada para identificar los electrocatalizadores sintetizados en cada etapa.....	29
Tabla. 4 Análisis elemental (porcentaje en peso) de los electrocatalizadores sintetizados.....	42
Tabla. 5 Propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los ELM.....	44
Tabla. 6 Composición química de la superficie de acuerdo con los resultados de XPS y composición relativa de enlaces N-C.....	48
Tabla. 7 Parámetros electrocatalíticos del desempeño de los electrocatalizadores para la ORR comparados con Pt/Vulcan 20% en peso.....	51
Tabla. 8 Propiedades electroquímicas de carbones sintetizados a partir de residuos biomásicos.....	52
Tabla. 9 Contenidos de nitrógeno de carbones sintetizados a partir de residuos biomásicos.	54
Tabla. 10 Análisis elemental de CHNS (wt%) y desviación estándar de la composición química en cada una de las etapas de síntesis.....	55
Tabla. 11 Propiedades texturales de los electrocatalizadores de la Etapa 2 sintetizados a partir del <i>Sargassum sp.</i>	57
Tabla. 12 Información de la composición química de la superficie de los electrocatalizadores activado (SKPH) y dopado con N ₂ H ₄ (SKPHD) obtenida a partir del XPS.....	62
Tabla. 13 Parámetros electrocatalíticos del desempeño de la ORR de SKPH, SKPHD y 20% Pt/C comercial.	66
Tabla. 14 Tabla comparativa de biomásas vegetales usadas para la síntesis de electrocatalizadores para la ORR en medio alcalino.....	66
Tabla. 15 Propiedades electroquímicas de carbones sintetizados a partir de residuos biomásicos.....	68
Tabla. 16. CET obtenidos para la fase sólida y la fase vacío de las microestructuras estudiadas.	72
Tabla. 17 Análisis de la composición elemental de CHNS (% en peso) de los electrocatalizadores.....	74
Tabla. 18 Tabla comparativa de ELM sintetizados a partir de biomasa mediante tratamientos termoquímicos de activación y/o lavado ácido, usados para el estudio del desempeño de la ORR.	75
Tabla. 19 Propiedades texturales de las muestras sintetizadas a partir del <i>Sargassum sp.</i>	76
Tabla. 20 Información de la composición química de la superficie de los electrocatalizadores antes (700, 750 y 800) y después del dopado con C ₅ H ₅ N (N700, N750 y N800) obtenida a partir del XPS.....	80
Tabla. 21 Parámetros de los ELM para la ORR.	84
Tabla. 22 Parámetros en celda completa de los ELM probados a 30 °C y 100% humedad relativa utilizando los gases H ₂ y O ₂	88

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	Celda de combustible alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CC	Capa catalítica
CET	Coeficientes efectivos de transporte
CHNS	Análisis elemental (Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Azufre)
CL	Capa catalítica (<i>Catalytic Layer</i>)
CNT	Nanotubos de carbono (<i>Carbon Nanotubes</i>)
CV	Voltamperometría cíclica (<i>Cyclic voltammetry</i>)
C ₅ H ₅ N	Piridina
DMFC	Celda de combustible de metanol directo (<i>Direct Metanol Fuel Cell</i>)
DTG	Derivada de la Curva de TGA (<i>Derivative Thermal Gradient</i>)
EBCM	Electrocatalizadores con baja carga de metal
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de Rayos X (<i>Energy dispersive Spectroscopy</i>)
ELM	Electrocatalizadores libres de metal
FC	Celdas de combustible (<i>Fuel Cells</i>)
F2P	Función de correlación de dos puntos
FTL	Función de correlación de trayectoria lineal
FTP	Función de tamaño de poro
GDL	Capa de difusión de gas (<i>Gas Diffusion Layer</i>)
HCl	Ácido clorhídrico
HOR	Reacción de oxidación del hidrógeno (<i>Hydrogen Oxidation Reaction</i>)
KOH	Hidróxido de potasio
LSV	Voltamperometría de barrido lineal (<i>Linear Sweep Voltammetry</i>)
MEA	Membrana ensamble-electrodo (<i>Membrane Electrode Assembly</i>)
MHE	Material heterogéneo estocástico
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
NPS	Nanopartículas
N ₂ H ₄	Hidracina
ORR	Reacción de reducción del oxígeno (<i>Oxygen Reduction Reaction</i>)
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PEM	Membrana polímero-electrolito (<i>Polymer-Electrolyte Membrane</i>)
PEMFC	Celda de combustible con membrana de intercambio protónico (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PGM	Metal del grupo platino (<i>Platinum-Group Metal</i>)
RDE	Electrodo de disco rotatorio (<i>Rotating Disk Electrode</i>)
REA	Reconstrucción estocástica <i>annealing</i>
RHE	Electrodo reversible de hidrógeno (<i>Reversible Hydrogen Electrode</i>)
S _{BET}	Área superficial específica
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
TDMA	Algoritmo de matriz triangular (<i>Tridiagonal-Matrix Algorithm</i>)
TGA	Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
XPS	Espectroscopía de Rayos X (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Difracción de Rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i>)

RESUMEN

El uso de un residuo biomásico altamente disponible (*Sargassum sp.*) como fuente de carbono para la síntesis de electrocatalizadores libres de metal para la ORR constituye una alternativa de bajo costo para la comercialización de AFC y una opción para la disposición de esta abundante alga proveniente en su mayor parte del Mar de los Sargazos en el Océano Atlántico.

En este trabajo se reporta la síntesis de 11 electrocatalizadores a partir de *Sargassum sp.*, mediante métodos termoquímicos utilizando KOH como agente de activación e hidracina y piridina como precursores de nitrógeno. Las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de los materiales obtenidos se determinaron mediante espectroscopía Raman, CHNS, TGA, SEM, EDS, XRD y XPS. El método BET se usó para el cálculo del área superficial de los electrocatalizadores de los cuales, el material activado a 800 °C y dopado con piridina (N800) alcanzó los 2675 m² g⁻¹. Las propiedades electroquímicas se determinaron mediante VC y la cinética de reacción de la ORR se evaluó mediante LSV utilizando la técnica de RDE a diferentes velocidades de rotación. El mejor desempeño para la ORR lo presentó el material activado a 700 °C y dopado con hidracina (SKPHD) con un potencial de inicio de 0.838 V y densidad de corriente de -6.1 mA cm⁻² a 0.0 V vs. RHE. El desempeño en celda completa se estudió para 6 electrocatalizadores de los cuales el electrocatalizador sintetizado a 750 °C y dopado con piridina (N750) presentó un pico de potencia a 12.72 mW cm⁻², cercano al del Pt/C (14.42 mW cm⁻²). El estudio microestructural se aplicó al electrocatalizador con el mejor desempeño electroquímico (SKPH) mediante el cual se obtuvieron los coeficientes efectivos de transporte que confirman la baja resistencia óhmica que favorece el transporte (electrónico y protónico) así como la conectividad interna asociada al área superficial que favorece la difusión de oxígeno hacia el electrocatalizador. De forma general, el desempeño de los electrocatalizadores se atribuye a su área superficial, contenido de nitrógeno, defectos topológicos y especies de nitrógeno presentes, lo cual sugiere que estos materiales son prometedores para aplicaciones en la generación y almacenamiento de energía debido a su alta eficiencia y bajo costo.

ABSTRACT

Highly available biomass such as *Sargassum sp.* as a carbon source for the synthesis of metal-free electrocatalysts for ORR is a low-cost alternative for AFC commercialization and an option for the disposal of these abundant algae coming from the Sargasso Sea. This paper reports the synthesis of 11 electrocatalysts from *Sargassum sp.* by thermochemical methods using KOH as an activation agent and hydrazine and pyridine as nitrogen precursors. The physicochemical and morphological properties of the materials used were determined by Raman spectroscopy, CHNS, TGA, SEM, EDS, XRD, and XPS. The BET method is used to calculate the electrocatalysts surface area. It was found that the sample activated at 800 ° C and doped with pyridine (N800) exhibited the highest surface area among all electrocatalysts ($2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). The electrochemical properties are determined by CV and the ORR reaction kinetics are evaluated by LSV using the RDE technique at different rotation rates. SKPHD (hydrazine doped and KOH activated sample) exhibited the best performance towards ORR with an onset potential of 0.838 V and current density of -6.1 mA cm^{-2} at 0.0 V vs. RHE. The fuel cell performance was studied for 6 electrocatalysts, N750 exhibited the highest power peak at 12.72 mW cm^{-2} , close 46% Pt/C performance (14.42 mW cm^{-2}). Microstructural study confirmed SKPH low ohmic resistance that favored its performance towards ORR and the internal connectivity related to its area surface which favors the oxygen diffusion. In general, the electrocatalysts performance is attributed to their surface area, nitrogen content, topological defects and nitrogen species present, which indicate that electrocatalysts from *Sargassum sp.* are a promising materials for applications in energy generation due to their high performance and low cost.

INTRODUCCIÓN

Después de décadas a la cabeza del sistema global, el panorama energético de los próximos años indica el desplazamiento de los hidrocarburos y su reemplazo por recursos energéticos renovables. El aumento en la demanda energética ha impulsado a que la investigación supere las barreras técnicas encontrando soluciones a las limitantes relacionadas al desarrollo de las tecnologías alternativas de generación de energía. El futuro de las celdas de combustible se visualiza prometedor.

Las celdas de combustible (FC) se consideran una tecnología amigable con el medio ambiente que proporciona soluciones a una variedad de desafíos ambientales, como los niveles nocivos de contaminantes locales, además de proporcionar beneficios económicos a su alta eficiencia [1], su principal desafío es demostrar confiabilidad y reducir su costo total [2].

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización de cada electrocatalizador por etapa. La aportación al conocimiento de los ELM de la primera etapa ha sido reportada en el *“International Journal of Hydrogen”* bajo el título de *“N-doped porous carbon from Sargassum spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media”* [3] mientras que los ELM obtenidos en la segunda etapa se discuten en la misma revista bajo el título de *“Self-doped Sargassum spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media”* [4]. Finalmente, los resultados de los electrocatalizadores de la tercera etapa se publicaron en la Revista *“Energies”* bajo el título de *“Nitrogen doped porous carbon from Sargassum spp. as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline fuel cells”* [5] al mismo tiempo que los métodos de síntesis se aplican a nuevos residuos biomásicos como el *Ascophyllum nodosum* que promete resultados publicables para la ORR en medio alcalino. En estas publicaciones se exceptúan los resultados del estudio microestructural, pruebas en celdas completa y pruebas de supercapacitancia efectuadas a los electrocatalizadores estudiados.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

Las FC generan energía eléctrica y calor a partir de la reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno generando agua como subproducto, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Se componen de dos partes principales: el lado anódico en el cual se alimenta el hidrógeno y el lado catódico por el que se alimenta el oxígeno. El proceso de conversión de energía electroquímica al interior es posible a través de la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) y a la reacción de reducción del oxígeno (ORR). En medio alcalino, la ORR es empleada en dispositivos como las baterías metal-aire, celdas de combustible alcalinas de hidrógeno, celdas de combustible alcalinas de alcohol directo, celdas de combustible microbianas [6].

1.1 ORR

La ORR es una reacción de transferencia de electrones entre especies químicas (Figura 1), el enlace O-O del oxígeno requiere de alta energía para ser dissociado favoreciendo un sobrepotencial que deriva en una reacción electrocatalítica de cinco órdenes de magnitud más lenta que la HOR sobre platino metálico [7]. La cinética de la ORR resulta determinante en la velocidad de reacción global, limitando el desempeño de la celda. Al mismo tiempo, la velocidad de reacción depende de la velocidad con la cual ocurre la transferencia de electrones desde el electrodo poroso hacia los reactivos y de la velocidad con la cual los reactivos llegan a la superficie y de la cual los productos se alejan al seno de la solución; el principal objetivo entonces es reducir el sobrepotencial que causa la lenta cinética de la ORR.

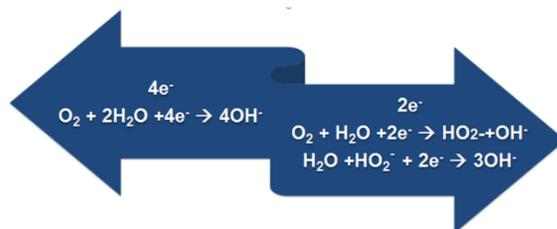


Figura. 1 Reacciones de reducción de oxígeno en medio alcalino [8].

El mecanismo de la ORR no se encuentra totalmente comprendido debido a que la reacción involucra un gran número de posibles mecanismos; sin embargo, existen pocos modelos cinéticos desarrollados para su comprensión debido a la complejidad de los sistemas y al gran número de intermediarios. Es posible plantear el mecanismo a través del número de electrones involucrados en el proceso, que puede ser por oxidación directa o indirecta lo cual implica la formación de un intermediario. Los pasos elementales de la reacción varían de acuerdo con el modelo propuesto, el material del electrodo, la estructura de la superficie del electrodo, el electrolito, la adsorción de oxígeno e intermediarios [9].

El platino por su naturaleza inerte y alta estabilidad en ambientes corrosivos es el catalizador por excelencia para la ORR. Ningún metal policristalino cataliza la ORR tan eficazmente como el platino [6] debido a la energía de enlace de algunas especies como el oxígeno y el hidróxido con su superficie [10]. Hasta ahora, las nanopartículas de platino dispersadas sobre carbón de alta área superficial constituyen un catalizador eficiente para la ORR; y es posible modular su tamaño, composición y morfología con la finalidad de potenciar las propiedades catalíticas del sistema [11] reduciendo el sobrepotencial que causa la cinética lenta de la ORR. Sin embargo, además de ser un metal escaso, los productos intermediarios de las reacciones (moléculas) se adsorben fuertemente en los sitios activos del platino (envenenamiento) inhibiendo la reacción; de esta forma, se requiere una mayor cantidad de este metal precioso para favorecer la ORR. El electrocatalizador representa el 50% del costo del *stack* de celdas de combustible [12] lo cual constituye uno de los mayores impedimentos para el desarrollo y comercialización de las celdas de combustibles, así como para la expansión del mercado de vehículos que producen energía automotriz a partir de las celdas de combustible [13].

En los últimos 50 años se ha dedicado un enorme esfuerzo en adaptar la estructura de los catalizadores con la finalidad de aprovechar al máximo el platino depositado. La Figura 2 muestra los tres enfoques principales en los cuales las investigaciones en los últimos años se orientan con la finalidad de reducir el costo de las celdas de combustible:

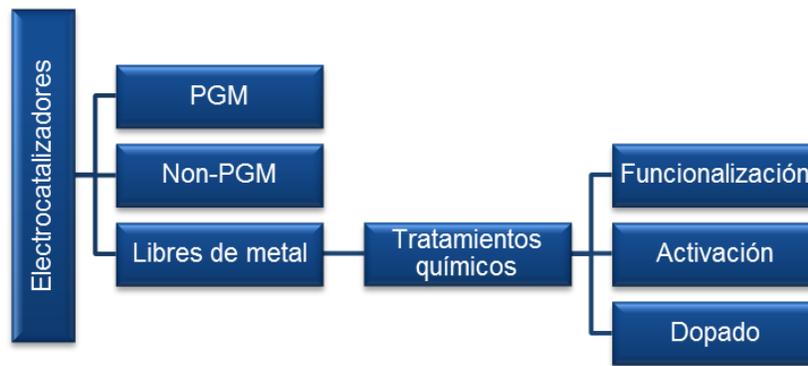


Figura. 2 Enfoques actuales de la investigación en electrocatalizadores.

El primer enfoque consiste en la reducción de la carga del metal del grupo platino (PGM, *Platinum Group Metals*). La reducción de la cantidad de PGM requerida para la preparación de los electrodos se logra mediante la optimización de la estructura del electrodo (limitando las pérdidas de voltaje por transporte de masa) y las aleaciones del PGM con Non-PGM. Las investigaciones reportan resultados prometedores cuando se reduce la carga de platino; sin embargo, el desempeño global de estas celdas sigue siendo un problema especialmente para el cátodo debido a la baja actividad y estabilidad de las bajas cargas de PGM frente a la ORR [14].

Por otra parte, las aleaciones de platino (Pt) con metales nobles y no nobles resultan en catalizadores altamente activos. Nilekar y col. (2007), sintetizaron varios electrocatalizadores basados en una monocapa de platino depositada en diferentes metales de transición (Au, Pd, Ir, Rh o Ru) consiguiendo una actividad catalítica relativamente alta con electrodos bimetalicos de Pt, Ru y Ir [15]. Por su parte, Härk y su grupo de investigación (2017) encontraron que los valores de densidad de corriente cinética específica en electrodos con carga metálica aumenta en el siguiente orden: RuPt-C < IrPt-C < Pt-Vulcan < Pt-C, al compararlos con Pt/Vulcan en medio alcalino 0.1 M [16].

La sustitución de platino por metales modificados con carburos MeX (Me = Ru, Ir, Co, Fe, Ni, etc. y X= Se, S, Te) se considera prometedora pues al sustituir elementos como el azufre (S) por selenio (Se) o telurio (Te) se ha reportado actividad para la ORR. De acuerdo con Haifeng y su grupo de investigación (2016) [11], el desplazamiento galvánico es uno de los métodos más exitosos para depositar monocapas de Pt en la superficie de diferentes

metales; sin embargo, las nanopartículas de tipo coraza-núcleo continúan siendo inexploradas en comparación con las aleaciones simples ya que el estudio de la degradación y durabilidad de este tipo de materiales se convierte en un reto científico debido a la complejidad de estas estructuras. No obstante, la reducción de la cantidad requerida de Pt mediante las aleaciones con diferentes metales de transición o la dispersión del Pt sobre soportes altamente porosos no representa disminución significativa del costo de los electrocatalizadores para la ORR.

Los Non-PGM como el níquel, hierro, cobalto, cromo, cobre, tungsteno, selenio y estaño exhiben actividad electrocatalítica para la reacción de ORR. Al igual que los calcogenuros, nitruros y de varios carbonos. Burkitt y otros, estiman que la adición de óxidos de manganeso favorece una potencia específica superior (143 mW m^{-2}) a la de un electrodo convencional de Pt/C (140 mW m^{-2}) [17]; sin embargo, el envejecimiento electroquímico continúa siendo un reto para este tipo de sistema pues aún no se consigue la estabilización de los catalizadores de metales no preciosos. Es de notar también que algunos metales de transición se han incorporado a catalizadores que contienen metales preciosos, mencionados anteriormente.

El costo de producción de estos electrocatalizadores dependerá del soporte de carbono, el metal depositado, el método de síntesis, entre otros. Por ejemplo, el precio del Vulcan XC-72 es de 1 USD/g [18], mientras que el de los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) va desde los 29 a los 47 USD/g [19]. Si se utilizan nanotubos de carbono de pared delgada (SWCNT) como soporte de platino el costo de los SWCNT se encuentra entre 714 y 1068 USD/g [20]. Por otra parte, el uso de metales preciosos como Pt/Ru al 10%, 20% y 30% sobre el Vulcan XC-72 representa un costo de 76 USD/g [21], 96 USD/g [22] y 112 USD/g [23] respectivamente; mientras que el uso de platino al 20 y 40% no reduce el costo de la fase activa, siendo este de 91 USD/g [24] y 123 USD/g [25], respectivamente como se muestra en la Tabla 1. De lo anterior se concluye que el uso de electrocatalizadores libres de metal (ELM) es de suma importancia científica y tecnológica para la comercialización de las celdas de combustible.

Tabla. 1 Costo en USD por gramo de soporte de carbón y electrocatalizadores. Información actualizada al 19 de Septiembre del 2019.

Material	USD/g	Referencia
Vulcan XC-72	1	[18]
MWCNT	1 - 47	[19]
SWCNT	714 - 1068	[20]
10% Pt/Ru sobre Vulcan	76 - 97	[21]
20% Pt/Ru sobre Vulcan	96 - 125	[22]
30% Pt/Ru sobre Vulcan	112 - 135	[23]
Pt/C 20%, Vulcan XC-72	91 - 115	[24]
Pt/C 40%, Vulcan XC-72	123 - 145	[25]

Recientemente, se han publicado diversos estudios que proponen el uso de precursores biomásicos para la síntesis de electrocatalizadores para la ORR. Wang y col. (2016) dispersaron levadura de cerveza durante 12 h junto con FeCl_3 en proporción 2:5, realizaron un tratamiento hidrotérmico a 190 °C durante 8 h y, finalmente, pirolizaron a 900 °C durante 165 min en atmósfera de NH_3 . Como resultado de esta síntesis obtuvieron $791 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial, pero sobre todo una densidad de corriente de -5.6 mA cm^{-2} y un potencial de inicio de 0.985 V vs (RHE) a 1600 RPM en una solución 0.1 M KOH y a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} . De los resultados de contenido de nitrógeno (3.9 at.%) y puntualmente de las concentraciones relativas de especies de nitrógeno de tipo N-piridínico (N1), N-pirrólico (N2), N-grafítico o N-cuaternario (N3) y N-oxidado (N-O) concluyen que la transformación de N3 a N1 y N2 ocurre debido al tratamiento ácido realizado después del tratamiento termoquímico durante la síntesis del material [26].

El uso de la soya fue reportado en 2014, por Guo, Liao y Chen, en un proceso de dopado con hierro, en el que efectuaron molienda mecánica con el precursor biomásico (soya) y una mezcla pirolizada de Vulcan XC-72R en una solución de FeCl_3 , pirolizaron por segunda vez a 900 °C durante dos horas para finalmente remover el exceso de metal con una solución 0.5 M H_2SO_4 a 90 °C durante 12 h. Mediante este método de síntesis se obtuvo una densidad de corriente de -2.5 mA cm^{-2} y un potencial de inicio de 0.790 V vs (RHE) a

1600 RPM en una solución 0.1 M KOH. Esta respuesta es atribuible principalmente a la concentración relativa de especies de nitrógeno de tipo N1 (30.9%) N2 (47.4%) y N3 (21.7%). Sus resultados muestran que los altos porcentajes de la especie de nitrógeno N1 y N2 mejora sustancialmente el rendimiento electrocatalítico de ORR en condiciones alcalinas [27]. Como puede verse, la biomasa para la síntesis de electrocatalizadores constituye una alternativa para la comercialización de las FC; debido a que el uso de PGM como electrocatalizador aumenta en gran medida el costo de producción final de la FC, por lo que la propuesta consiste en agregar valor a estos residuos abundantes proveyendo una solución para su uso y disposición al mismo tiempo que se reduce el costo de comercialización de las FC.

1.2 Electrocatalizadores libres de metal (ELM)

Los primeros sistemas libres de metales consistieron en materiales a base de carbón, como los nanotubos y el grafeno. Sin embargo, como se discutió en el apartado anterior, estas estructuras de carbón son de alto costo, como en el caso de los MWCNT y SWCNT. El uso de rutas sustentables (económicas) para la síntesis de electrocatalizadores es importante para la comercialización de las FC. Es así como el uso de biomasa ha atraído el interés de varios grupos de investigación que trabajan con biocarbones puesto que los electrocatalizadores obtenidos a partir de materiales orgánicos pese a ser amorfos presentan ventajas como la generación de un menor porcentaje de cenizas, menor costo y ser fuente potencial de gases precursores del hidrógeno y de metanol. De acuerdo con el trabajo de Ping Chen y col. (2014), para favorecer la ORR el electrocatalizador debe tener primero, una gran área superficial con una gran cantidad de microporos, de modo que el material tenga muchos sitios catalíticos en la superficie en donde ocurra la ORR. Segundo, un alto contenido de átomos dopados con N1 y N2 dentro de la estructura. Y en tercer lugar, una estructura de red interconectada en tres dimensiones, que facilite el transporte de reactivos y electrones [28].

En 2014, Liu y col. usaron la soya para la síntesis de un ELM cuya respuesta electroquímica fue superior al platino comercial 20% Pt/C; es decir, la densidad de corriente obtenida fue de -5.0 mA cm^{-2} y 0.962 V vs (RHE) de potencial de inicio a 1600 RPM en una solución 0.1 M KOH y a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} . Mediante un proceso de activación en

medio acuoso con ZnCl_2 a 900 °C, tratamiento ácido con H_2SO_4 a 80 °C durante 12 h y grafitización final a 900 °C; los autores obtuvieron un área superficial de $949 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y el análisis superficial de contenido de especies de nitrógeno mostró ser un 2.83 at.%, del cual 17.4% fue de tipo N1, 17.1% de tipo N2 y 26.2% de tipo N3 [29].

Además de la soya, se ha reportado el uso de biomasa de tipo vegetal como fuente precursora de carbono y nitrógeno para la síntesis de ELM como el musgo [30], la raíz de loto [31], las semillas oleaginosas [32], el estropajo (esponja de luffa) [33], las hojas de amaranto [34] y de *Typha orientalis* [35]. Así también, se ha empleado levadura de cerveza [26], células de levadura [36], cabello humano [37], 'okara' (un producto elaborado a partir de tofu y leche de soya [38]); y biomasa de origen animal como residuos de pescado [39], plumas de pollo [40] y sangre de cerdo como fuente de nitrógeno [41] y como dopante de nanotubos de carbono [42]; además de los residuos industriales del aceite de oliva [43], cuero [44] y residuos humanos como la orina [45].

El uso de algas marinas para la síntesis de ELM fue reportado por Song, Park, Yang, Bhattacharjya y Yu (2014). La *Undaria pinnatifida* un tipo de alga café considerada una especie invasora originaria del este de China, Corea, Japón y sureste de Rusia fue usada como precursor para la síntesis de material de carbón poroso rico en nitrógeno, mediante un simple proceso de síntesis conformado por 2 pasos: pirólisis y tratamiento ácido obteniendo un área superficial de $1128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y densidad de corriente similar a la del platino 20% Pt/C comercial ($\pm 4.8 \text{ mA m}^{-2}$). Se encontró presencia de azufre, fósforo, cloro, magnesio y sodio en la superficie del material, además de un 1.8 at.% de nitrógeno, del cual 27% fue de tipo N1, 21% de tipo N2, 43.5% de tipo N3 y 8.5% de tipo oxidado [46].

Estos resultados favorables para la ORR obtenidos mediante el uso de algas marinas como precursor no limitan la optimización del desempeño de estos materiales, ya que se sabe que mediante tratamientos químicos como la activación y dopado con heteroátomos es posible mejorar las propiedades físicas y químicas que favorecen el desempeño del electrocatalizador para la ORR, introduciendo defectos, grupos funcionales y/o heteroátomos a su estructura [47].

1.2.1 Activación

El aumento de los sitios activos de un carbón es un factor clave en el incremento de la actividad catalítica. Mediante la activación es posible aumentar el área superficial creando una estructura de alta porosidad con mayor cantidad de sitios activos disponibles para la ORR. Los métodos de activación del carbón se clasifican según su tipo en físicos y químicos. En la activación física, la porosidad es el resultado de la gasificación del material carbonizado la cual da lugar a una estructura porosa rudimentaria [48]; mientras que en la activación química ésta se debe a las reacciones sólido-sólido o sólido-líquido que involucran la reducción de hidróxido y la oxidación de carbono [49].

La activación química consiste en la interacción del precursor de carbón con un agente activante a una temperatura superior a los 400 °C, para su posterior lavado con la finalidad de eliminar los residuos del agente. Aunque los tamaños de partícula de los carbones activados son relativamente grandes (típicamente 20-30 μm), el proceso de activación aumenta la microporosidad; es decir, la proporción de poros que son <2 nm, y también el área superficial (típicamente entre 800 y 1200 m^2g^{-1} dependiendo del grado de activación). El carbón activado se ha utilizado como soporte para catalizadores industriales de metales preciosos durante muchos años y ha sido una elección para depositar PGM como electrocatalizadores para celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), alcalinas (AFC, Alkaline Fuel Cell) y de membrana de intercambio de protones (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [50]. Los agentes activantes de uso común son el cloruro de zinc (ZnCl_2), cloruro de aluminio (AlCl_3) y ácido fosfórico (H_3PO_4); así como los hidróxidos alcalinos de litio (LiOH), sodio (NaOH) y potasio (KOH). El KOH favorece el “ampliamiento” de los microporos generando microporosidad heterogénea, mientras que el ZnCl_2 promueve el desarrollo de microporos y mesoporos, el uso de H_3PO_4 conlleva a una distribución de meso y macroporos [51].

La Figura 3 muestra la estructura de un carbón activado, se pueden observar los distintos tipos de estructuras interconectadas dependiendo del agente activante utilizado. En este sentido, el tipo de precursor (organización estructural) debe ser considerado cuando se usan agentes alcalinos [49]. En los nanotubos multicapa, el NaOH funciona cuando hay alto grado de desorden en el material, mientras que el KOH funciona para cualquier arreglo

estructural [49]. En las fibras de carbón, el uso del NaOH como agente activante fomenta la porosidad y el KOH favorece una distribución más estrecha de los microporos y si no se controlan las condiciones de activación se destruyen las estructuras de las fibras [52].

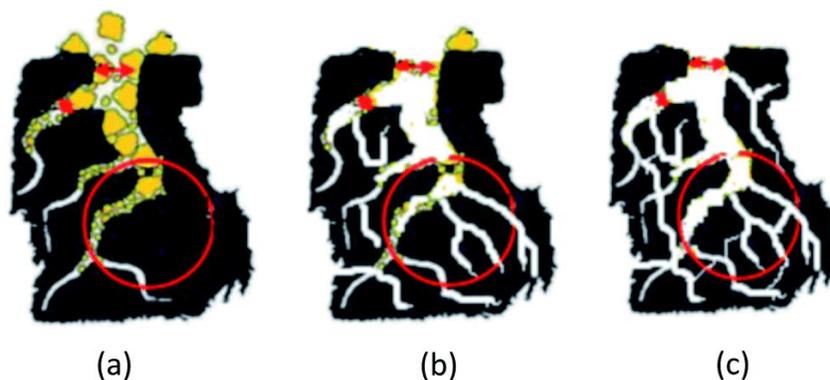


Figura. 3 Carbón activado con (a) $ZnCl_2$, (b) $ZnCl_2$ y KOH y (c) $ZnCl_2$, KOH y H_2O [53].

La activación química con KOH se desarrolló durante los años 70's, se realiza mediante la impregnación del carbón con el agente activante en diferentes proporciones [54–56]. Pese a que es un proceso de uso frecuente para la preparación de carbones activados, el mecanismo general de la activación química no se comprende bien, y las diversas interpretaciones encontradas en la literatura subrayan la complejidad del proceso [49].

La reacción que tiene lugar durante la activación del carbono con KOH es $6KOH + C \leftrightarrow 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3$ seguida por la descomposición del K_2CO_3 y la reacción del K, K_2CO_3 y CO_2 con el carbón [57]. A 400 °C, el K_2CO_3 se forma a partir del KOH, y en presencia de carbón es posible que el K_2CO_3 se descomponga en potasio metálico. A temperaturas por debajo de su punto de descomposición (891 °C) el potasio metálico es inestable y puede reaccionar expandiendo las celdas unitarias de carbón creando poros. Estas reacciones son sólido-sólido y líquido-sólido por lo que están reguladas por la velocidad de difusión, la cual es más rápida en las paredes que al interior de la partícula de carbón expandiendo así el tamaño de poro y promoviendo la formación eficiente de microporos. Por otra parte, las algas contienen una composición porcentual en peso de 47.3% celulosa, 12.2% hemicelulosa y 15.8% lignina [58]. La lignina se descompone a temperaturas superiores a 200 °C (Ver Figura 4), la hemicelulosa se descompone entre 200 y 350 °C y la celulosa es el último componente en descomponerse entre 280 y 400 °C [59].

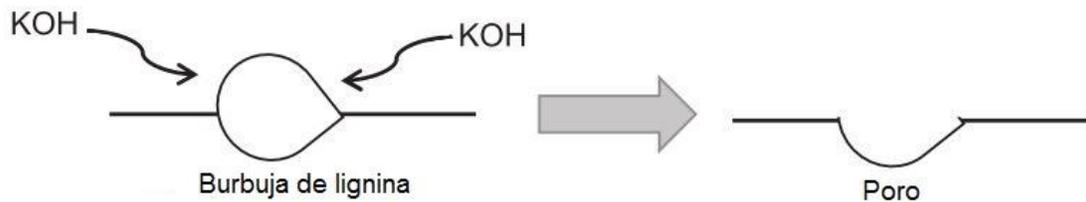


Figura. 4 Esquema de formación de porosidad de la lignina [60].

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos dependerán del precursor de carbón utilizado. Por ejemplo, para precursores como la resina de petróleo [56] y el coque [61], las áreas superficiales obtenidas son de $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; para estructuras como el grafeno, $3100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [57]; esferas de carbón, $1282 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [62] y nanotubos multicapa, $1050 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [55]. Los carbones de tipo vegetal como el maíz presentan áreas superficiales de $1684 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [63]; semillas de argan, $2100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [64]; y las fibras de carbón mineral vegetal (brea de alquitrán), $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [65]. Mediante la modificación de las condiciones de síntesis es posible controlar la naturaleza del material obtenido; por ejemplo, a partir de un residuo como la cáscara de coco a alta temperatura ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) y en presencia de vapor de agua se obtiene un carbón hidrofílico, microporoso. Pero, si se activa a menor temperatura ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) usando un agente químico como el ácido fosfórico o el cloruro de zinc se obtiene un carbón hidrofílico, mesoporoso y de mejores propiedades mecánicas con lo cual cambian las posibles aplicaciones. Experimentalmente se ha encontrado que la proporción KOH/carbón es uno de los parámetros más significativos cuando se trata de activar un carbón. Si la relación es baja, el volumen de los microporos aumenta y se conectan a otros microporos o se convierten en mesoporos. Si la relación es alta, se genera una cantidad excesiva de microporos [66]. Por otra parte, la temperatura de carbonización tiene un alto efecto en la evolución del volumen de poro, cuando ésta aumenta el área superficial y el volumen de poro aumenta. El comportamiento superficial de un carbón es complejo, el aumento de los grupos superficiales oxigenados puede favorecer el bloqueo de los poros, lo cual podría eliminarse con un tratamiento térmico que, a su vez podría destruir la estructura comprometiendo el área superficial. La activación química con KOH es prometedora ya que se lleva a cabo a bajas temperaturas obteniéndose alto rendimiento, distribución definida de microporos y áreas superficiales elevadas.

1.2.2 Dopado

Una estrategia apropiada para el aumento de la actividad para la ORR en medio alcalino es el dopado con heteroátomos [67]. El dopado consiste en la incorporación de heteroátomos en la estructura del carbono con la finalidad de mejorar las propiedades físicas y químicas del material. Cuando un heteroátomo se une a la matriz del carbono, introduce un defecto en los sitios cercanos debido a la diferencia en la longitud del enlace y el tamaño atómico, y por lo que induce una distribución de carga desigual [68]. De acuerdo con Muhoza y col., (2018) los heteroátomos rompen la electro-neutralidad de los átomos de carbono adyacentes, creando sitios cargados en los que el oxígeno puede ser absorbido y reducido; favoreciendo la ORR. Todos los heteroátomos tienen una mayor o menor atracción por los electrones que el carbono. Por lo tanto, cada enlace entre un carbono y un heteroátomo es un enlace polar, de esta forma, la incorporación de nitrógeno, fósforo, azufre y boro en la matriz de carbono mejora la polaridad de la superficie, favorece propiedades semiconductoras, de emisión de campo; así como el comportamiento mecánico y eléctrico de los materiales de carbono [69]. En este sentido, los carbones dopados han despertado un gran interés debido a su actividad catalítica, bajo costo y alta tolerancia al envenenamiento por combustibles. El rendimiento electrocatalítico superior y la durabilidad de estos materiales se debe principalmente a la unión covalente del heteroátomo catalíticamente activo a la estructura de carbono, a diferencia de la unión física en los electrocatalizadores de platino soportados sobre carbono [46].

Entre los heteroátomos, el nitrógeno es el heteroátomo más estudiado, se sabe que actúa como un donador de electrones aumentando la conductividad de tipo n del carbono y causa deformación estructural a escala atómica debido a la fuerte afinidad electrónica del nitrógeno, alterando la disposición electrónica localizando las cargas. De acuerdo con Gao y col. (2015), la deslocalización de carga inducida por el nitrógeno podría facilitar la quimisorción de oxígeno mediante el modelo de puente en los catalizadores de carbono dopados con nitrógeno, lo que podría debilitar eficazmente el enlace O-O para facilitar la ORR [34]. Por su parte, Liu y col. (2011) indican que la modificación de los grupos que contienen nitrógeno en carbono no sólo aumenta la actividad de ORR, sino que también mejora la selectividad hacia la reducción de oxígeno [70]. En este sentido, el nitrógeno

resulta un candidato prometedor para el dopado de electrocatalizadores catódicos para celdas de combustible de baja temperatura [71].

La incorporación de nitrógeno a la estructura del carbón puede realizarse durante la síntesis mediante reactivos de dopaje, como el amoníaco [26, 33, 35], ácido nítrico, melanina [72] o urea. Se sabe también que las especies de nitrógeno pueden ajustarse mediante el control de temperatura de síntesis [73].

Las especies de nitrógeno (Figura 5) se forman como resultado de la unión de carbono-nitrógeno, de esta forma se obtienen materiales de carbono dopados con nitrógeno en los que sólo un pequeño porcentaje de carbonos se sustituyen por nitrógenos, dando lugar a la formación de las especies de nitrógeno-carbón: piridínica (N1), pirrólica (N2), grafítica o cuaternaria (N3) y oxidada (N4).

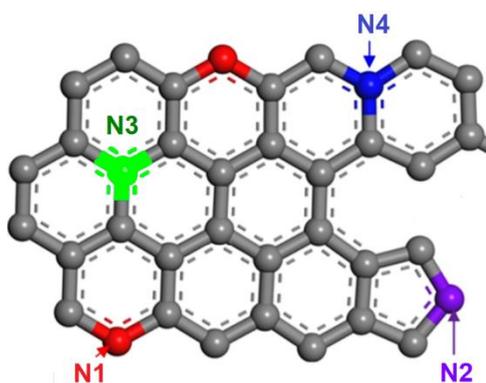


Figura. 5 Átomos de nitrógeno del tipo N1, N2, N3 y N4 en la estructura atómica del carbón [74].

El nitrógeno doblemente coordinado a un átomo de carbono en un anillo de 6 miembros forma un enlace N1 pero, cuando el nitrógeno sustituye a un átomo de carbono y forma un anillo de sólo 5 miembros se nombra N2; además, si el átomo de nitrógeno sustituye a un átomo de carbono pero se mantiene con la misma disposición el enlace es N3 y si el átomo se encuentra en los bordes en este trabajo se identificará como N4. Además de estas cuatro especies existen otros tipos de enlaces como el N-oxidado en el que el átomo de nitrógeno sustituye al átomo de carbono, pero además se une a un átomo de oxígeno. Se sabe que, la especie N1 con pares de electrones solitarios puede debilitar el enlace O-O a través de

la adsorción de moléculas de oxígeno, mientras que la especie N3 puede mejorar la transferencia de electrones desde los enlaces electrónicos de carbono a los orbitales antirreceptores de oxígeno [71]. Otras investigaciones sugieren que la presencia de especies de nitrógeno de tipo N3 y N1, contribuyen a una respuesta favorable hacia la ORR, a esta última se le atribuye el desempeño óptimo debido a su configuración electrónica [73, 75, 76].

Sin embargo, la presencia de una especie u otra depende de la temperatura, esto lo confirmaron Chaudhari, Song y Yu en dos trabajos diferentes, el primero en (2014) en el que carbonizaron cabello humano a 250 °C durante 2 h, activaron con NaOH a 600 °C una hora y lavaron con HCl 1 M durante una hora para luego grafitizar a diferentes temperaturas, desde 800 °C a 1100 °C, por 3 h, de esta forma obtuvieron las cantidades relativas de nitrógeno de las especies N1, N2 y N3 para cada temperatura de carbonización [37]. En su segundo trabajo en 2015, compararon muestras de orina carbonizadas durante 6 h a diferentes temperaturas, desde 700 °C a 1100 °C, después de un tratamiento ácido con 0.1 M HCl, obtuvieron las cantidades relativas de nitrógeno de las especies N1, N2 y N3 para cada temperatura de carbonización, concluyendo que: 1) la cantidad de configuraciones de enlace de nitrógeno cambia con el aumento de la temperatura de carbonización 2) éstas disminuyen con el aumento de la temperatura y, 3) las especies N3 tienden a ser más estables. Es de notar que la muestra carbonizada a 1000 °C fue la que presentó la mejor densidad de corriente (-3.5 mA cm^{-2}) y un potencial de inicio de 0.952 V vs. Ag/AgCl [45].

La comprensión de las configuraciones electrónicas de los átomos de carbono enlazados a las especies de nitrógeno a nivel atómico es necesaria para la optimización de los ELM basados en carbono, al igual que el estudio de la cinética de la ORR para cada especie de nitrógeno [75].

1.3 Biocarbón como electrocatalizador para la ORR

Los electrocatalizadores a base de carbón han sido ampliamente estudiados con la finalidad de mejorar la cinética de reacción de la ORR. El uso de precursores biomásicos para la síntesis de carbono dopado es una opción sustentable, algunos tipos de biomasa son ricos en azufre, nitrógeno y fósforo los cuales son beneficiosos para la formación de centros activos para la ORR [77]. La biomasa que contiene proteínas, aminoácidos, péptidos y polisacáridos pueden usarse como precursores para la síntesis de carbones porosos dopados con nitrógeno y con excepción de los contenidos de carbono y agua, diversos elementos como el azufre, el nitrógeno, el hierro, el cobre y el cobalto presentes en la biomasa pueden facilitar la formación de sitios activos para la ORR [71].

El dopado con nitrógeno de algas marinas fue realizado por Liu y col. (2014), a partir de la premisa de que las algas marinas contienen un alto contenido de nitrógeno y fósforo que al integrarse a la estructura del carbón amorfo favorecen el desempeño del material para la ORR. Ellos mezclaron el alga seca con melanina (como promotor) en proporción 1:1 la cual colocaron en autoclave a 190 °C durante 8 h, luego pirolizaron a 1000 °C durante 1 h, lavaron con una solución 0.5 M de H₂SO₄ a 80 °C durante 8 h y finalmente grafitizaron a 1000 °C durante 1 h. Pese a obtener un área superficial pequeña (538 m² g⁻¹) en comparación con un carbón activado comercial, la densidad de corriente obtenida fue de -6.0 mA cm⁻² y el potencial de inicio fue de 0.970 V vs (RHE) a 1600 RPM en una solución 0.1 M KOH y a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹. Encontraron que el uso de melanina como promotor para el alga marina como precursor aumenta significativamente el contenido de nitrógeno en la superficie a 2.6 at.%, del cual, 27.9% corresponde a la especie de nitrógeno N1, 16.1% a la N2, 37.7% a la N3 y 18.4% a la N4 [72].

1.3.1 *Sargassum* sp.

De acuerdo con su pigmentación fotosintética las algas marinas se clasifican en tres grupos principales *Rhodophyceae* (familia de algas rojas), *Phaeophyceae* (algas cafés) y *Chlorophyceae* (algas verdes). Éstas se componen principalmente de proteínas, carbohidratos, lípidos, ácidos nucleicos y pigmentos [78]. El *Sargassum* sp. es una macroalga perteneciente al género *Phaeophyceae* de la familia *Sargassaceae* que incluye

alrededor de 400 especies [79], es un alga café cuya composición promedio en peso es 14.33% de humedad, 6.55% de proteínas, 1.90% de lípidos, 18.50% de cenizas, 58.72% de carbohidratos y 17.00% de fibra [80] y estudios revelan que existen cerca de 200 componentes bioactivos presentes en el *Sargassum sp.* [79]. El mar de los Sargazos en el Océano Atlántico Septentrional (Ver Figura 6) es una de sus principales áreas de distribución; aquí, forma una población holopelágica y se mantiene por crecimiento vegetativo [81].

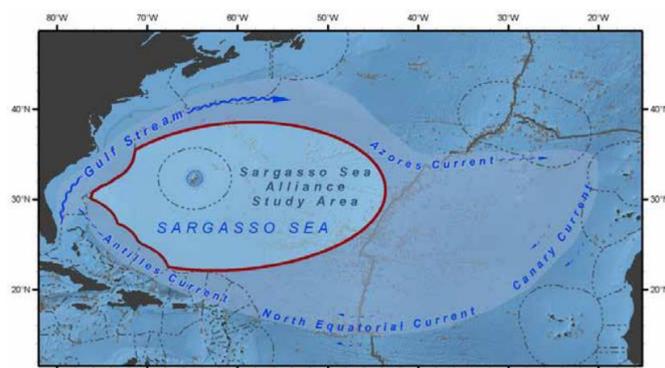


Figura. 6 Límites del Mar de los Sargazos en el Océano Atlántico Septentrional [82].

El modelo económico energético alternativo al uso de combustibles fósiles tiene la expectativa de producir energía a partir de recursos domésticos de forma económica y medioambientalmente sustentable. A partir del *Sargassum sp.* es posible obtener diferentes tipos de carbones activados, dopados y funcionalizados para la síntesis de ELM.

Recientemente, la *Enteromorpha algae*, un tipo de alga verde característica del Mar Báltico y responsable de la marea verde fue usada como biomasa precursora de la síntesis de carbón poroso obteniéndose $2073 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial específica. Esto mediante un método de síntesis muy simple que consiste en una mezcla con KOH, pirólisis a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y tratamiento ácido con HCl 2 M [47]. La Tabla 2 muestra el contenido de nitrógeno (wt.%) y área superficial de algas marinas utilizadas para aplicaciones de generación de energía sustentable.

Tabla. 2 Contenido de nitrógeno y área superficial de macroalgas usadas en aplicaciones de generación de energía renovable.

Fuente de carbono	Análisis elemental	S _{BET}	Referencia
	N (wt.%)	m ² g ⁻¹	
<i>Lessonia Nigrescens</i>	2.30	746	[83]
<i>Undaria pinnatifida</i>	1.80	675	[84]
<i>Cigartina Mazzaella Laminaroides</i>	4.90	369	[83]
<i>Gracilaria Chilensis</i>	2.30	15	[83]
<i>Enteromorpha</i>	0.90	2073	[85]
<i>Lessonia Nigrescens</i>	1.60	1307	[83]
<i>Enteromorpha</i>	0.90	1879	[85]
<i>Meristhoteca Senegalensis</i>	4.50	1156	[83]
<i>Hypnea Musciformis</i>	4.00	1244	[83]
<i>Enteromorpha</i>	0.90	1532	[85]
<i>Durvillaea Antarctica</i>	2.80	416	[83]
<i>Undaria pinnatifida</i>	---	1218	[84]
<i>Undaria pinnatifida</i>	5.21	---	[84]

1.4 Estudio microestructural

1.4.1 La capa catalítica

Al interior de la celda de combustible se encuentra el ensamble membrana-electrodo (MEA) compuesto por la membrana polímero-electrolito (AEM), la capa de difusión de gas (GDL) y la capa catalítica (CL). En la CL de una celda de combustible ocurren todos los fenómenos que rigen el funcionamiento global de la celda. Es la parte de la celda más activa pues en ella se producen las reacciones electroquímicas que transportan electrones, protones, reactivos y productos [86] ahí tienen lugar las reacciones de oxidación del hidrógeno y de reducción de oxígeno, que involucran procesos complejos de transporte de masa y carga. Los elementos primarios que la conforman la CL son: 1) la fase activa (comúnmente platino) que es dispersada dentro de una 2) matriz de carbón poroso (Vulcán XC-72) que transfiere electrones junto con un 3) conductor iónico que transfiere protones (ionómero). La unión de estos tres componentes es indispensable para activar el electrocatalizador [87] y que este pueda proporcionar su mejor desempeño; sin embargo, hay muchos problemas asociados al desempeño de la CL, como la aglomeración de la fase activa producto de la adición del ionómero, entre otros. En este sentido, el estudio de la microestructura es de interés debido a que la relación “desempeño-microestructura” no ha sido ampliamente investigada hasta el momento en la literatura pues la caracterización de CL es compleja [88]. El estudio de los macroaglomerados y elementos representativos como grietas en la CL, permite comprender cómo afecta la microestructura al desempeño global de la FC.

Para este propósito una herramienta como la simulación numérica de las CL en FC es de gran ayuda debido a sus ventajas sobre las técnicas experimentales (menor costo de investigación, diseño eficiente y estudio puntual en regiones de la CL) [89]. Hoy en día, mediante modelos de simulación simples se pueden estudiar procesos electroquímicos, de transferencia de calor, de transporte de carga y difusión que ocurren al interior de una FC; sin embargo, la capa catalítica de las celdas de combustible tiene una microestructura porosa compleja, cuyo su desempeño depende de su microestructura en tres dimensiones. La CL forma aglomerados a partir de los componentes primarios y poros de diferentes de tamaños [90]. Esto es observable en el microscopio electrónico de barrido, en donde conforme nos acercamos desde el nivel macroscópico al nivel microscópico a la estructura

y subestructuras de la CL existen diferentes imágenes representativas del material a diferentes escalas/magnificaciones. En este sentido, la simulación numérica a partir de la suposición de la capa catalítica como un material heterogéneo (MH) es la más correcta, pues se trata de un material compuesto por aglomerados en el cual identificaremos dos fases: 1) fase sólida (blanca) y 2) fase vacío (negra). Una fase es un dominio con propiedades diferentes a las otras fases de la CL, como las fases de nuestro material no están ordenadas decimos que son estocásticas o aleatorias por lo que, desde el enfoque de simulación, la CL se puede describir como un material heterogéneo estocástico (MHE).

1.4.2 Material heterogéneo estocástico (MHE)

En el sentido más general, un material heterogéneo es aquel que se compone de dominios de diferentes materiales (fases). Por ejemplo, supongamos que tenemos un material de dos fases, con propiedades de fase generales, digamos K_1 y K_2 . De acuerdo con la Figura 7, L representa la escala macroscópica y I representa la escala microscópica. Cuando L es muy más grande que I , el material heterogéneo puede ser tratado como un material homogéneo con una propiedad efectiva K_e , en lugar de las dos propiedades de fase K_1 y K_2 . Se asume que la escala microscópica es mucho más grande que las dimensiones moleculares, pero mucho más pequeña que la longitud característica de la muestra macroscópica. Como las fases de nuestro material no están ordenadas decimos que son estocásticas, de ahí el término material heterogéneo estocástico (MHE). La capa catalítica se puede describir como un MHE en donde se pueden identificar al menos dos fases para un material poroso: a) fase vacío b) fase sólida. La fase vacío corresponde a todo aquello que no es material, mientras que la fase sólida estaría definida por el espacio en el que se encuentran los elementos primarios del catalizador. El estudio de la capa catalítica como un MHE permite definir las subestructuras internas a diferentes niveles de escala y establecer una estrategia para la simulación numérica.

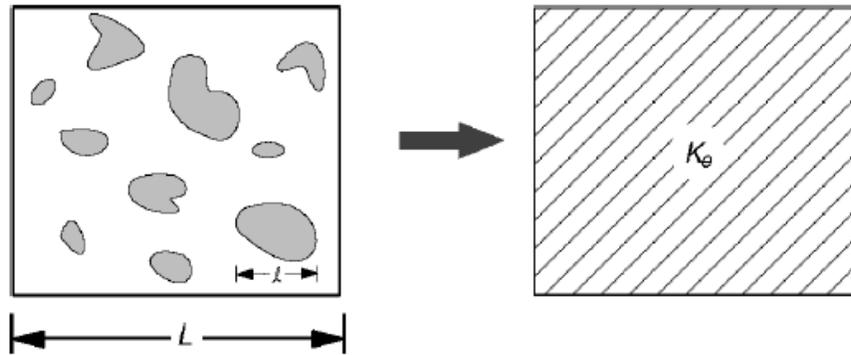


Figura. 7 Material heterogéneo estocástico. Un material puede verse como un continuo en la escala microscópica y se le pueden atribuir propiedades macroscópicas efectivas [91]

1.4.3 Reconstrucción estocástica *annealing* (REA)

En la literatura se reportan diferentes modelos para explicar el funcionamiento de la capa catalítica, como el de esferas uniformes de Maxwell (1904) [92] o el de dispersiones aleatorias de partículas esféricas con un mayor rango de tamaño de Bruggeman (1935) [93]. Sin embargo, la reconstrucción de microestructuras en tres dimensiones de MHE, permite el estudio de la relación CET-microestructura, así como el diseño de microestructuras eficientes. En particular, la reconstrucción estocástica *annealing* (REA) de Hazlett (1997) [94] es una técnica que permite caracterizar espacios porosos generando un sistema que estadísticamente es igual a un sistema de referencia mediante una malla que caracteriza la microestructura real del MHE descrita por funciones estadísticas referidas como funciones de correlación. Las funciones de correlación de n-puntos son los descriptores estadísticos de microestructuras que describen mediante una matriz los puntos en el espacio que pertenecen a determinada fase (sólida o vacía), un gran número de medios aleatorios de dos fases como suspensiones, medios porosos y materiales compuestos pueden estudiarse estadísticamente mediante esta aproximación [95]. En general, cualquier función puede ser usada, incluyendo la función de correlación de dos puntos (F2P), de trayectoria lineal (FLP) o de tamaño de poro (FTP). La F2P es un descriptor que puede ser obtenido al contar el número de veces que el inicio y final de un segmento de línea se encuentran en la fase estudiada, en otras palabras, la probabilidad que el punto final e inicial (ambos puntos) de un segmento de línea r pertenezcan a la misma fase. La FLP es la probabilidad de que el segmento de línea r (completo) se encuentre en

la fase de estudio [96]. La FTP consiste en la probabilidad de que una esfera de radio r encuentre un espacio dentro de la fase de estudio [97].

1.4.4 Coeficientes efectivos de transporte (CET)

Un CET es una propiedad global o promedio (coeficiente de proporcionalidad) que caracteriza un fenómeno de transporte en todo el dominio de un MHE [98]. Dependiendo la disciplina de estudio se pueden estudiar diferentes CET's como la conductividad térmica, conductividad eléctrica, conductividad protónica, coeficiente de difusión, modulo elástico, viscosidad, permeabilidad magnética, entre otros. Para la capa catalítica, a partir de las relaciones entre la fase sólida y la fase vacía del MHE es posible determinar los CET's en un dominio global. Un procedimiento de reconstrucción eficaz permite generar estructuras precisas a voluntad, y se puede realizar un análisis posterior en la imagen para obtener las propiedades macroscópicas deseadas [99]. La determinación del CET en un MHE mediante la REA, puede efectuarse mediante la obtención de los promedios de los campos locales a través de la implementación de la técnica de volúmenes finitos. Este método consiste en la integración de la ecuación que rige el fenómeno, sustitución y solución de las ecuaciones mediante un método iterativo. El método de matriz triangular (TDMA) permite una solución práctica y con poco tiempo de cómputo. El método consiste en la solución línea por línea a lo largo de un plano.

En este trabajo se reportan los resultados estadísticos obtenidos a partir de las micrografías de las capas catalíticas de un electrocatalizador libres de metal con aplicación en celdas de combustible alcalinas. La reconstrucción estocástica de la red tridimensional para cuatro escalas del material (110X, 800X, 2000X, 5000X) permitió la determinación de los coeficientes efectivos de transporte con la finalidad de validar la respuesta electroquímica de los materiales.

HIPÓTESIS

Las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los electrocatalizadores libres de metal sintetizados a partir del abundante *Sargassum sp.* favorecerán el desempeño de la ORR en medio alcalino y mediante los tratamientos de dopaje y activación se mejorarán las propiedades electrocatalíticas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar electrocatalizadores libres de metal derivados del *Sargassum sp.* para la ORR en medio alcalino en celdas de combustible.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar electrocatalizadores libres de metal derivados del *Sargassum sp.* mediante tratamientos termoquímicos, dopado y activación.
- Caracterizar las propiedades morfológicas mediante SEM.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas mediante TGA, BET, CHNS, FT-IR, Espectroscopía Raman, XRD, XPS; y morfológicamente mediante SEM.
- Caracterizar las propiedades electroquímicas mediante CV y LSV.
- Estudiar la capa catalítica mediante el instrumento de análisis microestructural y los coeficientes efectivos de transporte simulados para la microestructura de los electrodos.

CAPÍTULO II

MÉTODO EXPERIMENTAL

La búsqueda de electrocatalizadores eficientes, duraderos y menos costosos para la ORR continuará siendo un desafío futuro. En este capítulo se describen los métodos experimentales para cada uno de los materiales sintetizados. En la primera parte se describen los procesos de síntesis, mientras que en la segunda parte se detallan las condiciones de la caracterización físico-química, morfológica y electroquímica. Finalmente, se describe la técnica de estudio de la capa catalítica de los materiales con la mejor respuesta electroquímica, desde la obtención de la imagen de la capa catalítica hasta la obtención de los coeficientes efectivos de transporte.

2.1 Síntesis de ELM

La Figura 8 muestra los once electrocatalizadores sintetizados en tres etapas diferentes (en breve se describen las características de cada electrocatalizador). En la primera etapa se sintetizaron tres electrocatalizadores, a partir de los resultados obtenidos y lo reportado en la literatura se determinó cambiar el proceso de síntesis con el objetivo de mejorar el desempeño electroquímico de los ELM. Así, en la Etapa 2 de la síntesis se obtuvieron dos electrocatalizadores. Finalmente, se realizó un ajuste al diseño experimental para validar nuevas hipótesis relacionadas con las nuevas investigaciones en la literatura y se inició con la Etapa 3, en la cual se sintetizaron seis electrocatalizadores más. Para todas las muestras, fue necesario coleccionar *Sargassum sp.* en las costas de Playa del Carmen, Quintana Roo, México. La colecta fue realizada manualmente, extrayéndola de la zona intermareal y colocándolas en bolsas de plástico nuevas. En la Figura 9 se aprecian los rasgos morfológicos de las algas y la ubicación del sitio de la colecta.

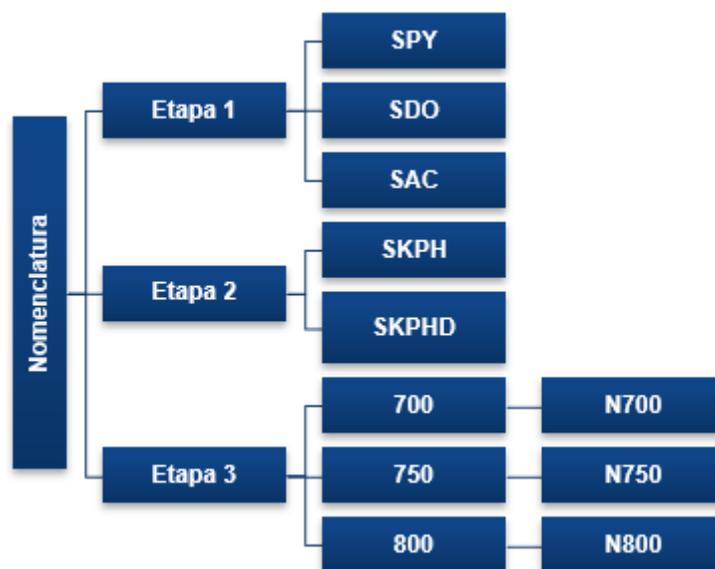


Figura. 8 Nomenclatura de los ELM de cada Etapa de Síntesis.



Figura. 9 (a) Rasgos morfológicos de las algas marinas *Sargassum sp.* colectadas en (b) las costas de Playa del Carmen, Quintana Roo, México.

Las algas de *Sargassum sp.* colectadas se llevaron al laboratorio en dónde fueron lavadas con abundante agua para remover la mayor cantidad posible de arena y secadas a 80 °C por 12 horas. La muestra seca se molió y seleccionó en tamiz del No. 80 (0.177 μm). Esta muestra fue identificada como RS (*raw sample*) y a partir de esta materia prima se sintetizaron los once electrocatalizadores reportados en este trabajo.

2.1.1 Etapa 1

La primera etapa de síntesis tuvo como objetivo la comprensión de la respuesta fisicoquímica y electroquímica del *Sargassum sp.*, cuando este residuo biomásico se somete a los tratamientos químicos de activación y dopado reportados en la literatura [100]. Para ello, la muestra RS se colocó en crisoles de alúmina para su pirólisis a 700 °C (10 °C min⁻¹) en atmósfera de nitrógeno. El material obtenido después de la pirólisis se identificó como SPY (Figura 10).

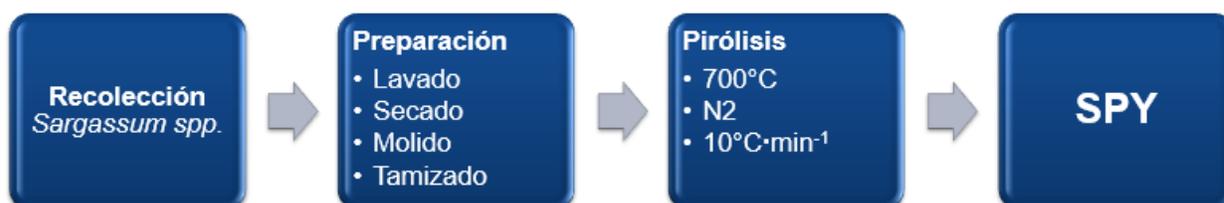


Figura. 10 Diagrama del proceso de obtención de SPY.

El tratamiento solvotérmico para la obtención de SDO se llevó a cabo dispersando un gramo de la muestra pirolizada (SPY) en 30 mL de hidracina (Sigma-Aldrich, 64–65%). La mezcla se colocó en una autoclave de acero sellada y con recubrimiento de teflón a 180 °C durante 24 h. Finalmente, se lavó con agua destilada hasta pH neutro y secó a 80 °C (Figura 11). El material obtenido se identificó como SDO.



Figura. 11 Diagrama del proceso de obtención de SDO.

La activación se realizó mezclando en sólido, un gramo de SPY con KOH (Sigma-Aldrich, 90%) en proporción 1:2 (SPY/KOH) y calentando a 600 °C durante 90 min con una rampa de 8 °C min⁻¹ en atmósfera de nitrógeno. El material obtenido se lavó con una solución de HCl 1 M (Sigma-Aldrich, 37%), se secó a 80 °C durante toda la noche y se identificó como SAC. La Figura 12 muestra un esquema del proceso de síntesis de SAC.

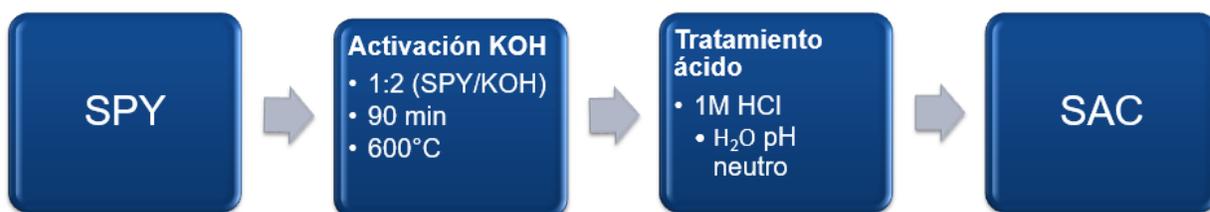


Figura. 12 Diagrama del proceso de obtención de SAC.

2.1.2 Etapa 2

Después de obtener resultados satisfactorios en la respuesta electroquímica de los materiales de la Etapa 1, se continuó con una segunda etapa, siendo la premisa principal que los sitios activos de la ELM tendrían que estar directamente asociados al área superficial. Para ello se modificó el método de activación utilizado para los materiales de la Etapa 1 que, de acuerdo con la literatura vigente, favorecería la cantidad de sitios activos disponibles para la ORR [31, 33, 37, 45, 72, 84, 101]. La Figura 13 muestra el método de síntesis de SKPH. La RS se dispersó en una solución de KOH 1 M (Sigma-Aldrich, 85%) en proporción 1:2 (RS/KOH) y se colocó en agitación magnética durante 1 h. Transcurrido el tiempo, se filtró la muestra impregnada con KOH y se secó a 80 °C durante toda la noche. El polvo seco impregnado con KOH se identificó como SK. Se colocó SK en crisoles de alúmina en donde se pirolizó a 700 °C (10 °C min⁻¹) en atmósfera de nitrógeno, y el material obtenido se identificó como SKP. Después de la pirólisis, la SKP se colocó en agitación con una solución 2 M de HCl (Sigma-Aldrich, 37%) a 95°C durante 1 h, seguidamente la solución se filtró al vacío y se lavó con abundante agua desionizada hasta que las aguas de lavado alcanzaron pH neutro. Al terminar el lavado, el material se secó a 80 °C durante toda la noche y se identificó como SKPH.



Figura. 13 Diagrama del proceso de obtención de SKPH.

SKPHD se obtuvo mediante el dopado de la SKPH en autoclave a 180 °C durante 24 h (Ver Figura 14), para ello a 76.4 mg de SKPH se agregaron 10 mL de N₂H₄ H₂O (hidracina

monohidratada) luego, la mezcla se vertió en la autoclave que se selló y colocó en un horno de calentamiento el cual se programó a 180 °C durante 24 h.



Figura. 14 Diagrama del proceso de obtención de SKPHD.

2.1.3 Etapa 3

Finalmente, se consideró evaluar el efecto del gas de pirólisis (argón en vez de nitrógeno), pues una de las hipótesis que surgió durante la investigación es que el gas de arrastre (nitrógeno) podía reaccionar con la materia prima a altas temperaturas “dopando con nitrógeno la estructura”. También, se estudió el efecto de la temperatura de pirólisis y el dopado con piridina en vez de hidracina. Por lo que los electrocatalizadores se prepararon de forma similar a los ELM de la Etapa 2 con la modificación de la atmósfera inerte en la que se realizó la pirólisis, (argón para este caso), y se trabajó a tres temperaturas diferentes identificándose las muestras activadas como 700, 750 y 800 (Figura 15), en referencia a la temperatura de trabajo. Después de la activación, el tratamiento de dopaje se realizó con piridina (C₅H₅N, Sigma-Aldrich, 99.8%) como precursor de nitrógeno, las muestras dopadas se identificaron como N700, N750 y N800 como se muestra en la Figura 16.



Figura. 15 Diagrama del proceso de obtención de 700, 750 y 800.



Figura. 16 Diagrama del proceso de obtención de N700, N750 y N800.

La Figura 17 y Tabla 3 resumen las etapas y características de la síntesis de los once electrocatalizadores estudiados.

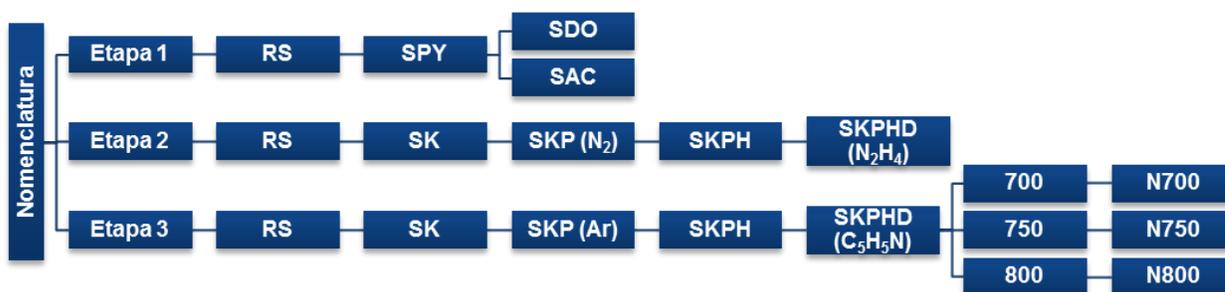


Figura. 17 Nomenclatura y esquema por etapa del proceso de síntesis de los electrocatalizadores.

Tabla. 3 Nomenclatura utilizada para identificar los electrocatalizadores sintetizados en cada etapa.

Etapa	Nomenclatura	Descripción
1	RS	Muestra colectada, lavada, molida y tamizada (<i>raw sample</i>)
	SPY	RS pirolizada en N ₂ @700 °C a 10 °C min ⁻¹
	SDO	SPY dopada con N ₂ H ₄ @180 °C 24 h
	SAC	SPY activada (2 etapas) con KOH 1:2 (SPY/KOH) 90 min @600 °C
2	SK	RS impregnada 1:2 (RS/KOH) 1h en agitación magnética
	SKP	SK pirolizada en N ₂ @700 °C a 10 °C min ⁻¹
	SKPH	SKP lavada con HCl 2 M @95°C
	SKPHD	SKPH dopada con N ₂ H ₄ en autoclave 24 h @180 °C
3	700	SK pirolizada en Ar@700 °C a 10 °C min ⁻¹ y lavada con HCl 2 M @95°C
	750	SK pirolizada en Ar@750 °C a 10 °C min ⁻¹ y lavada con HCl 2 M @95°C
	800	SK pirolizada en Ar@800 °C a 10 °C min ⁻¹ y lavada con HCl 2 M @95°C
	N700	SK pirolizada en Ar@700 °C a 10 °C min ⁻¹ , lavada con HCl 2 M @95°C y dopada con C ₅ H ₅ N en autoclave 24 h @180 °C
	N750	SK pirolizada en Ar@750 °C a 10 °C min ⁻¹ , lavada con HCl 2 M @95°C y dopada con C ₅ H ₅ N en autoclave 24 h @180 °C
	N800	SK pirolizada en Ar@800 °C a 10 °C min ⁻¹ , lavada con HCl 2 M @95°C y dopada con C ₅ H ₅ N en autoclave 24 h @180 °C

2.2 Caracterización

2.2.1 TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) de todas las muestras se realizó en el equipo Perkin Elmer TGA 800 (Ver Figura 18). La curva de TGA se obtuvo con una muestra de alga (RS) de 10 mg en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 mL min⁻¹ y rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde 25 °C a 700 °C. El TGA permitió estudiar las reacciones de descomposición del material, así como la influencia de la temperatura y velocidad de calentamiento en el desarrollo de las reacciones de descomposición térmica [102].

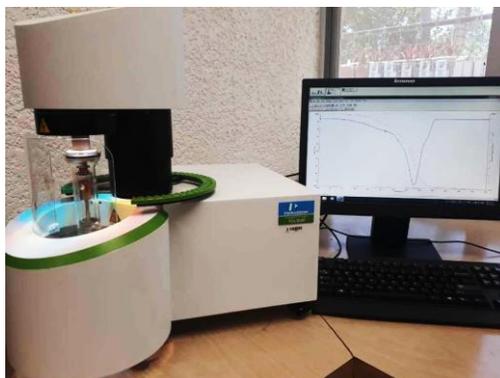


Figura. 18 Equipo de análisis termogravimétrico Perkin Elmer TGA 800.

2.2.2 Análisis elemental CHNS

El análisis elemental es un proceso en el que se analiza cualitativa y cuantitativamente la composición elemental orgánica de una muestra permitiendo determinar la estructura y la pureza de un compuesto sintetizado. La combinación de estos datos y la información proporcionada mediante otras técnicas puede ayudarnos a entender algunas de las propiedades de los carbones [103]. La Figura 19 muestra el equipo de análisis elemental (Thermo Scientific Elemental Analyzer Flash 2000) en el que se estudiaron los materiales obtenidos a partir del *Sargassum sp.* Las mediciones fueron realizadas por triplicado y se reporta el valor promedio de las mediciones realizadas.



Figura. 19 Equipo de análisis elemental CHNS.

2.2.3 Análisis BET

Al conocer la cantidad de nitrógeno necesario para formar una monocapa sobre la superficie de un material se puede calcular el área superficial y obtener información de la porosidad del material estudiado. La determinación del área superficial de los materiales sintetizados se efectuó mediante el análisis de adsorción-desorción de nitrógeno en el equipo Quantachrome Nova 2200e (Ver Figura 20). La eliminación completa de vapores y gases no deseados adsorbidos sobre la superficie de la muestra se realizó mediante la desgasificación de las muestras sin tratamiento termoquímico (RS, SK) a 80 °C durante 6 h, mientras que las muestras con tratamientos termoquímicos (SPY, SDO, SAC, SKP, SKPH, SKPHD, 700, 750, 800, N700, N750 y N800) fueron desgasificadas a 200 °C durante 6 h.



Figura. 20 Equipo de análisis de área superficial Quantachrome Nova 2200e.

2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) es una técnica que permite producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia, proporciona imágenes y datos fisicoquímicos por medio de un haz de electrones que recorre la superficie y detectores que recogen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean para formar una imagen [104]. Las características morfológicas de los electrocatalizadores se analizaron en el microscopio electrónico JEOL JSM6360LV (Ver Figura 21), las muestras se secaron y se recubrieron con una película de oro en un instrumento de recubrimiento por pulverización catódica Denton Vacuum Desk II.

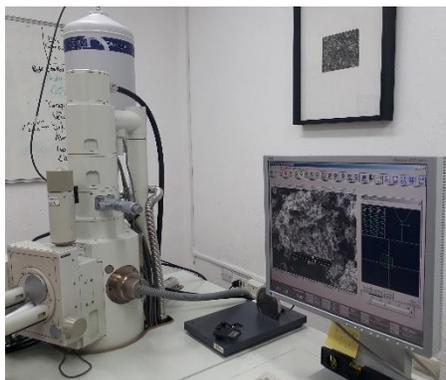


Figura. 21 Equipo de SEM JEOL JSM6360LV.

2.2.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica utilizada para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. El efecto Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual. La interacción Raman entre los fotones y los fonones tiene lugar en un estado intermedio de los electrones [105]. De esta forma es posible obtener la información estructural del material. La Figura 22 muestra el equipo Thermo Scientific DRX Raman con láser de gas HeNe ($\lambda = 633 \text{ nm}$), en el que fueron estudiados los ELM. Las muestras sin tratamiento térmico (RS, SK) se evaluaron a 1 mW de potencia, desde 20 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} , con 1 segundo de exposición y 100 barridos en un objetivo de 50X y 50 micrómetros de

Pinhole. Estas condiciones fueron seleccionadas con la finalidad de no modificar la estructura de la muestra. Por otra parte, las muestras con proceso previo de pirólisis (SPY, SDO, SAC, SKP, SKPH y SKPHD) se evaluaron a 7 mW de potencia, de 20 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} , con 1 segundo de exposición y 100 barridos en objetivo de 50X y pinhole de $50\text{ }\mu\text{m}$, ya que al haber sido expuestas previamente a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante el proceso de síntesis no se ven afectadas durante la caracterización.

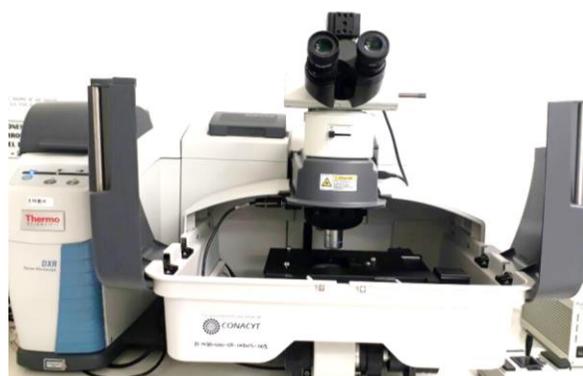


Figura. 22 Equipo de espectroscopía Raman ThermoScientific DRX Raman.

2.2.6 XRD

Para el caso de los materiales cristalinos, cuando los rayos X son aplicados a los materiales, la intensidad de difracción se asume que corresponde a la suma de los rayos X reflejados desde la muestra de forma tal que podemos observar los picos de difracción atribuidos los índices de Miller [106]. La difracción de rayos X (XRD) es el método más útil para ver la cristalinidad y tamaño de nanopartículas, así como materiales amorfos, en el caso del carbón activado se sabe que la estructura es desordenada y que los cristales gráfiticos están orientados aleatoriamente [106]. Los patrones de XRD de los materiales sintetizados se obtuvieron con el equipo Bruker D2 Phaser (Figura 23), con un tamaño de paso de $0.0101\text{ }2\theta$ grados y 4.75 pasos por segundo, en un rango de 9.99 a $99.99\text{ }2\theta$ grados.



Figura. 23 Equipo de XRD Bruker D2 Phaser.

2.2.7 XPS

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico en el que un átomo absorbe un fotón de energía con una energía $h\nu$ de una fuente de Rayos X. Después, un núcleo de electrones de valencia con energía de unión es expulsado aprovechando su energía cinética [107]. Es un método de caracterización de superficies que proporciona información de la organización (estado de oxidación, átomos enlazantes y orbitales moleculares) y morfología de la superficie (de 0.1 nm a 10 nm); así como de los elementos presentes en una muestra (con excepción del hidrógeno y helio). El estudio de la superficie del *Sargassum sp.* antes y después de los diferentes tratamientos fue realizado mediante XPS de las muestras se realizó en el espectrofotómetro K-Alpha Thermo-Fisher Scientific, con fuente monocromática de rayos X (Al K- α) a 12 kV y 40 Watts de potencia que muestra la Figura 24, las mediciones se efectuaron sin erosión, la calibración de espectros se realizó utilizando C1s a 284.5 eV como referencia y las deconvoluciones para asignar la energía máxima correspondiente a diferentes estados químicos de carbono, nitrógeno y oxígeno se efectuaron en el Software Advantage 5.9902 del mismo equipo considerando la sustracción del *background* tipo Shirley y ajuste a algoritmos de mínimos cuadrados. Los espectros de fotoemisión se describen correctamente mediante funciones de Voigt GL(30) [108]; esto es de carácter 30% Lorentziano y 70% Gaussiano.



Figura. 24 Equipo de XPS K-Alpha ThermoScientific.

2.2.8 Electroquímica

La actividad electroquímica de los materiales se evaluó utilizando una estación de trabajo controlada por computadora VSP Bio-Logic Science Instrument (Francia) acoplado a un sistema de disco rotatorio. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría lineal de barrido (LSV) en electrodo de disco rotatorio (RDE). Las pruebas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. Se usó una solución 0.5 M KOH como electrolito, Ag/AgCl (KCl saturado) como electrodo de referencia, alambre de platino como contraelectrodo y carbón vítreo de 5 mm de diámetro embebido en teflón como electrodo de trabajo. La Figura 25 muestra el arreglo del sistema utilizado para las mediciones electroquímicas. Previo a las mediciones, se pulió el electrodo de trabajo con polvo de alúmina ($0.05\ \mu\text{m}$) hasta obtener un acabado espejo. Posteriormente, se vertió sobre la superficie del carbón vítreo $30\ \mu\text{L}$ de tinta catalítica conformada por: 20 mg de electrocatalizador, 1 mL de 2-propanol y $30\ \mu\text{L}$ de Nafion®. Con la finalidad de sustraer la corriente de fondo para cada velocidad de rotación. Se sustrajo la corriente de fondo para cada velocidad de rotación pues al evaluar el sistema en presencia de oxígeno se observan dos efectos 1) la corriente debida a la ORR y 2) las corrientes capacitivas debidas al efecto de la doble capa de Helmholtz en la interfase electrodo-electrolito; esta última no tiene relación alguna con la ORR, sin embargo genera una señal que se ve reflejada en el potencióstato, de forma tal que para visualizar únicamente la corriente de la ORR, se satura el sistema con nitrógeno para obtener la señal de las corrientes capacitivas y restarla de la corriente total obtenida en el sistema saturado con oxígeno, para ellos se burbujeo N_2 en el electrolito durante 20 min y llevó a cabo la estabilización del material mediante voltamperometría cíclica a $50\ \text{mV s}^{-1}$ (40 ciclos) en una ventana de potencial de 0.0 a 1.2 V vs. RHE, para la obtención del perfil electroquímico se corrió CV a $20\ \text{mV s}^{-1}$ durante 3 ciclos en la misma ventana de potencial, las corrientes capacitivas se obtuvieron a $5\ \text{mV s}^{-1}$ y 2000 RPM.

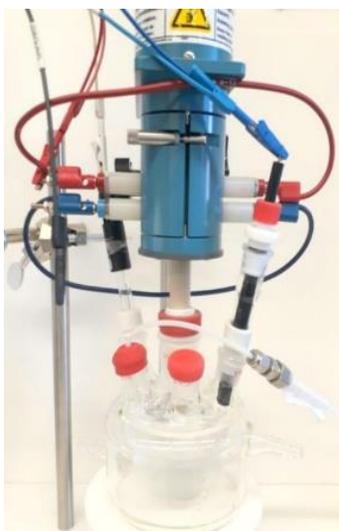


Figura. 25 Montaje de celda electroquímica.

La evaluación de la cinética de los catalizadores para la ORR se realizó mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE) a una ventana de potencial de 1.2 a 0.0 V vs RHE a 5 mV s^{-1} . La actividad catalítica para la ORR se evaluó saturando el electrolito con O_2 durante 25 min. Se emplearon cinco velocidades de rotación (400, 800, 1200, 1600 y 2000 rpm).

2.2.9 Estudios en celda completa

El desempeño de los materiales de la Etapa 3 se estudió en celda completa, para ello se prepararon los ensambles membrana-electrodo (MEA) los cuales fueron evaluados en la estación de prueba *Greenlight Test Station* (G40 Fuel cell system, Hydrogenics, Vancouver, BC, USA). La MEA, capa de difusión de gases (GDL) y el empaque fueron ensamblados en una sola celda a 4.5 N m de torque. Debido a la inestabilidad de la membrana (AEMFC) las AFC operan por debajo de los $60 \text{ }^\circ\text{C}$ cuando el transporte de agua no es alto [109], por ello las celdas se estudiaron a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ con hidrógeno y oxígeno en el ánodo y el cátodo, respectivamente, a 0.5 L min^{-1} , presión atmosférica y a 100% de humedad relativa. La GDL y MEA se fabricaron como se describe a continuación:

Para la GDL, un sustrato de papel carbón de $15 \times 15 \text{ cm}$ (0.40 mm de grosor, GD07508G, Hollingsworth & Vose Company, Walpole, MA, EE. UU.) fue recubierto con una suspensión homogénea (tinta) en el equipo Easycoater (EC26). La tinta estaba compuesta por 843.75

mg de *carbon black* (nano-chain Pureblack carbon, grade 205-110, Superior Graphite Co.), 281.25 mg de fibras de carbono (*vapor-grown carbon fibers*, VGCF, Showa Denka, Toyama, Japan) y 270 mg de *sodium dodecyl sulfate* (SDS, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, USA) dispersados en 13.5 mL de agua. La tinta se sonicó durante 30 min y se mantuvo en agitación durante una hora a 60 RPM. Luego, se añadió a la mezcla 30% en peso de politetrafluoroetileno (PTFE, TE-3859 de DuPont Fluoroproducts, Wilmington, DE, EE. UU.) y se recubrió el sustrato cuidadosamente. El sustrato recubierto se secó a temperatura ambiente durante la noche y se sinterizó a 350 ° C durante 30 min. Luego, se lavó con agua destilada durante 30 min.

La MEA se obtuvo recubriendo ambos lados de la membrana de intercambio aniónico (AEM, FAA-3-50, Fumatech BWT, Bietigheim-Bissingen, Alemania), y se mantuvo en una solución de KOH 1 M durante toda la noche para reemplazar los iones Br⁻ con iones OH⁻.

Para la capa de catalizador del ánodo, se preparó una tinta de catalizador compuesta por 50 mg al 46% en peso de Pt/C (TKK, Tanaka Kikinzoku Group, Tokio, Japón), 0.2 mL de agua, 1.2 mL MeOH, 0.8 mL de tetrahidrofurano (THF) y 0.1 mL de FAA-3. La mezcla se sonicó en baño ultrasónico durante 10 min y se agitó durante 10 s (este procedimiento se repitió tres veces). La tinta depositó mediante la técnica de spray sobre la membrana activada de 5 cm² y se secó a temperatura ambiente.

Para la capa de catalizador del cátodo, la tinta se preparó mezclando 50 mg de polvo de electrocatalizador en 1.2 mL de MeOH, 0.8 mL de THF y 0.1 mL de FAA-3. La mezcla se sonicó durante 10 min y se agitó durante 10 s (este procedimiento se repitió tres veces), finalmente se recubrió la membrana. Para fines comparativos se recubrió una membrana con Pt/C comercial.

Las cargas en el ánodo fueron 0.4 mg Pt cm⁻² (34 wt.% de Pt, 40 wt.% de carbón y 25 wt.% de ionómero), mientras que en el cátodo fueron 4, 1, 4, 2, 2 y 2 mg cm⁻² (75 wt.% de electrocatalizador y 25 wt.% de ionómero) para 700, 750, 800, N700, N750 y N800, respectivamente.

2.2.8 Estudio microestructural

A partir de los resultados electroquímicos se seleccionó el material con la mejor respuesta electroquímica para el estudio microestructural. A partir de las tintas catalíticas utilizadas para la caracterización electroquímica se preparó la capa catalítica/electrodo depositando 30 μL de tinta catalítica sonicada durante 40 min y compuesta por (20 mg de electrocatalizador, 30 μL de Nafion® y 1 mL de isopropanol) sobre un sustrato de grafito de 5 mm de diámetro (Ver Figura 26) para el estudio microestructural.



Figura. 26 Tres electrodos/CL preparados para la toma de micrografías en el SEM, las CL se depositaron sobre un sustrato de grafito.

Para la adquisición de las imágenes, se colocó en el Microscópico Electrónico de Barrido Marca JEOL Modelo JSM 6010PLUS la placa de grafito con los 3 electrodos, previamente recubiertos con una delgada capa de oro con el objetivo de mejorar la conductividad de las muestras. Se tomaron las micrografías para cada electrodo de cada material en dos zonas diferentes a distintas ampliaciones (110X, 500X, 800X, 1000X, 2000X, 5000X, 10000X, 20000X, 50000X y 70000X). Estos aumentos fueron seleccionados de manera empírica con la finalidad de determinar las imágenes representativas de los materiales a diversas escalas. El análisis SEM de cada CL se realizó en 3 zonas de cada electrodo y se realizaron 3 electrodos para el material.

Para la selección de MHE, dimensionamiento y ajuste de resolución de las imágenes se utilizó el software Image J. Seguidamente, se utilizó el código de binarización (SVM). Luego, el código de reconstrucción estocástica, en la herramienta de Visual Basic, se aplicó con la finalidad de obtener las funciones de correlación y volúmenes que finalmente nos permiten obtener los coeficientes de transporte mediante el código de coeficientes de transporte en el C++ que aplica el método de matriz triangular (TMDA, *Triadiagonal Matrix Algorithm*) cuyo tiempo de cómputo es significativamente corto.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Etapa 1

3.1.1 TGA

El primer estudio efectuado al *Sargassum sp.* (RS) fue el análisis termogravimétrico (TGA) mediante el cual se observaron los cambios ocurridos en este precursor conforme cambia la temperatura de pirólisis. Esta caracterización permitió tomar decisiones para la modificación del método de síntesis de las Etapas 2 y 3. El área debajo de la curva representa la pérdida de peso durante la reacción, las reacciones de la materia prima pueden representarse como la suma de las reacciones de devolatilización térmica de los componentes individuales como componentes aceitosos, celulosa y hemicelulosa [110]. La Figura 27 muestra la curva de pérdida de peso del *Sargassum sp.* y se obtuvo la forma derivada de TGA (DTG). Los cambios en este residuo biomásico se identificaron en cuatro etapas de acuerdo con la curva obtenida: En la Etapa I (entre 50 y 150 °C) ocurrió la evaporación de agua [111]. Luego, entre 150 y 250 °C (Etapa II) ocurrió la descomposición progresiva de componentes volátiles que resultó en la pérdida de peso y formación de productos pirolíticos, durante esta etapa ocurrió también la despolimerización y vitrificación de la materia prima [112]. En la Etapa III (entre 250 y 550 °C), se presentó la desvolatilización y pérdida de masa de algunos compuestos orgánicos (ácido carboxílico, especies fenólicas, metano y CO₂) [113]. Finalmente, en la Etapa IV, (a más de 550 °C) continúa la tendencia de pérdida de peso. A 700 °C se obtuvo un rendimiento del 40 wt.%, considerándose la temperatura apropiada para la síntesis de carbono proveniente del *Sargassum sp.*

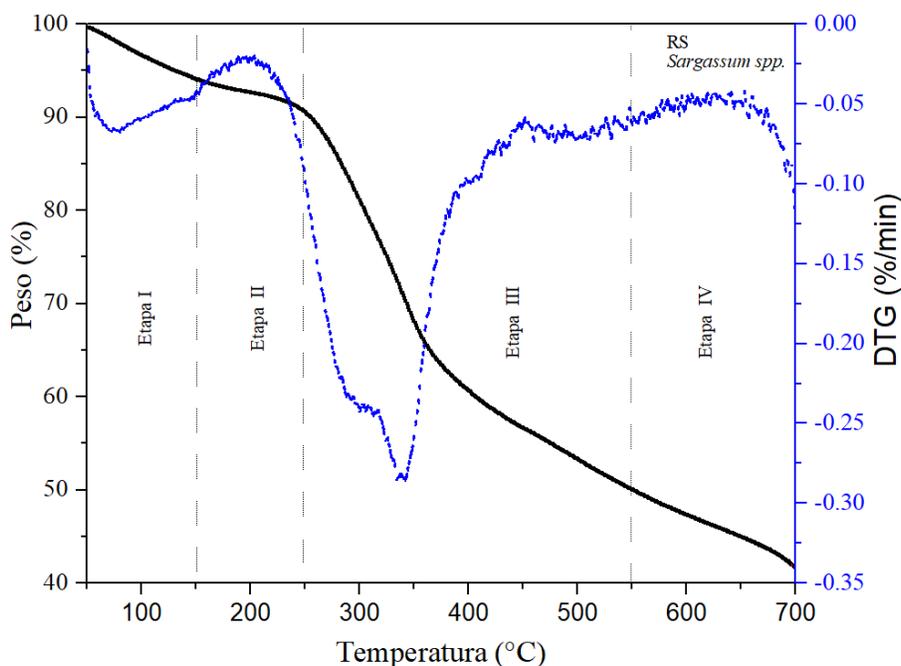


Figura. 27 Curva de pérdida de peso (TGA) y su forma derivada (DTG) del *Sargassum sp.* (RS) en atmósfera de nitrógeno.

3.1.2 Análisis elemental CHNS

Los resultados del análisis elemental se muestran en la Tabla 4. Los carbonos derivados de la biomasa son ricos en grupos funcionales de nitrógeno y oxígeno [64]. Los carbonos sintetizados en este trabajo presentaron un contenido bajo de nitrógeno (menos del 1 wt.%) y azufre (0.22 - 1.05 wt.%). El promedio de las mediciones por triplicado reveló que el contenido de nitrógeno de RS fue de 0.94 wt.% \pm 0.21. El *Sargassum sp.* tuvo un contenido de carbono de 35.9 wt.% en peso lo cual es aceptable considerando que la materia seca de una planta verde típica contiene de 35 a 50 wt.% de carbono [67].

Se asume que durante la pirólisis de la biomasa, el nitrógeno formó compuestos NH_3 y HCN a partir de los precursores de NO_x [114]; por lo que el contenido de nitrógeno de la SPY disminuyó (0.56 wt.% \pm 0.31). Sin embargo, cabe mencionar que el contenido de azufre aumentó casi al doble (1.05 wt.% \pm 0.23), esto puede deberse a que los compuestos de azufre son más pesados que los compuestos de nitrógeno y por lo tanto no se liberan fácilmente permaneciendo en mayor concentración después de la pirólisis. Por otra parte,

después del dopado (muestra SDO) el contenido de nitrógeno aumenta de 0.56 a 0.92 por ciento en peso, lo cual sugiere que el tratamiento de dopado con nitrógeno es efectivo para incorporar especies nitrogenadas a los materiales carbonosos. Sin embargo, el tratamiento solvotérmico eliminó las especies de azufre, pues el contenido de este elemento disminuye en más de la mitad (0.25 ± 0.16) cuando la muestra pirolizada se dopa con hidracina. El contenido de carbono no disminuye debido a que la temperatura de dopado es de 180 °C.

Tabla. 4 Análisis elemental (porcentaje en peso) de los electrocatalizadores sintetizados.

Muestra	N	C	H	S
RS	0.94 ± 0.21	35.90 ± 5.23	4.85 ± 0.16	0.58 ± 0.50
SPY	0.56 ± 0.31	36.63 ± 1.34	0.68 ± 0.08	1.05 ± 0.23
SDO	0.92 ± 0.07	45.69 ± 0.32	0.94 ± 0.06	0.25 ± 0.16
SAC	0.95 ± 0.02	14.39 ± 0.24	1.58 ± 0.35	0.22 ± 0.07

Por su parte, SAC tiene un contenido de nitrógeno muy cercano al 0.95 wt.% en peso y se observa una reducción importante del contenido de carbono asociada a la temperatura de activación y contenido de agente activante [115]; sin embargo, se conservó la cantidad de nitrógeno en la muestra original RS. Se observó que el tratamiento de activación eliminó por completo la cantidad de nitrógeno presente en la RS, esto sucede debido a la relación estequiométrica de RS/KOH utilizada (1:2) que de acuerdo con lo reportado en la literatura [116] disminuye el rendimiento de la muestra final. Finalmente, al igual que con la SDO conforme disminuyó el contenido de nitrógeno aumentó la concentración de la cantidad de azufre presente en el material.

3.1.3 Análisis BET

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidas se muestran en la Figura 28, mientras que la Tabla 5 resume las propiedades texturales determinadas. El área superficial específica (S_{BET}) se calculó usando la ecuación BET. RS tiene un área de $34.42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Después de la pirolisis (SPY), el S_{BET} disminuyó significativamente hasta $3.86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ presentándose una isoterma tipo III con histéresis asociada las interacciones débiles adsorbato-adsorbente y por lo tanto a la condensación capilar en los mesoporos [117].

Los resultados revelan que los compuestos volátiles liberados durante la pirólisis destruyeron la superficie uniforme presente en RS, disminuyendo el S_{BET} de SPY aproximadamente 9 veces. Estos resultados son similares a los reportados en donde después de la pirólisis de microalgas entre 300 °C y 600 °C se encontró un aumento significativo del S_{BET} de 2.0 a 3.2 $m^2 g^{-1}$ [118, 119]. Además, la reducción de S_{BET} está asociada al llenado o bloqueo de microporos por los altos contenidos de ceniza, impidiendo el acceso de gas adsorbido, lo que resulta en la producción de carbones con baja S_{BET} [120]. En el caso de la muestra SDO, el tratamiento solvotérmico modificó la superficie generando aglomerados que son visibles en las microscopías potenciando el desarrollo de la estructura porosa que tiene el valor más alto de área superficial entre los electrocatalizadores de la Etapa 1 (134 $m^2 g^{-1}$). Por otra parte, SAC tiene un S_{BET} de 33 $m^2 g^{-1}$ indicando que el tratamiento de activación es eficaz para promover la formación de poros aumentando su área superficial con respecto a SPY. De acuerdo con la literatura la formación de poros ocurre al desprenderse los carbonatos de la estructura a temperaturas elevadas a partir de la reacción $6KOH + C \leftrightarrow 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3$ durante la interacción del KOH con el carbono [121].

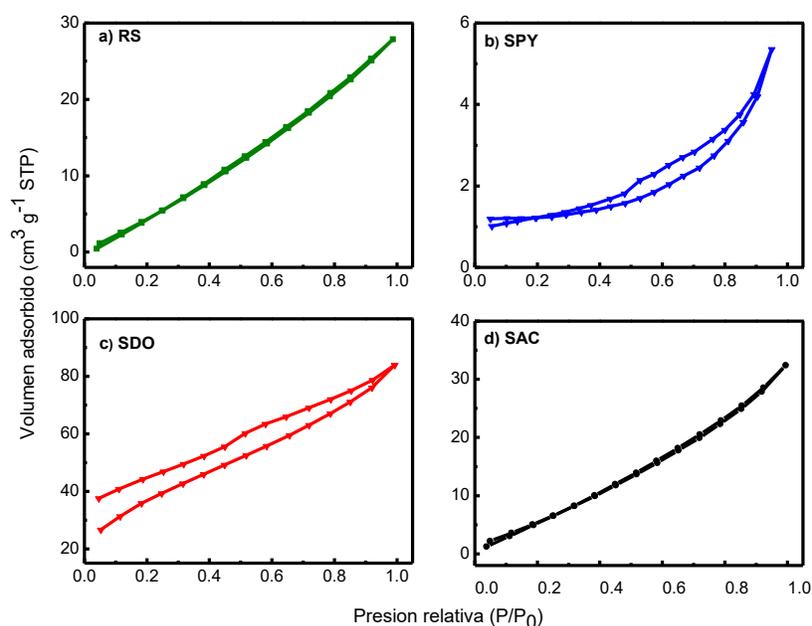


Figura. 28 Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores de la Etapa 1.

Tabla. 5 Propiedades texturales obtenidas a partir de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los ELM.

Muestra	Diámetro poro promedio	S_{BET}^*	Volumen de poro
	(nm)	($m^2 g^{-1}$)	(cm^3)
RS	2.5	34	0.043
SPY	4.3	4	0.008
SDO	1.9	134	0.129
SAC	3.0	33	0.050

*BET: Bruneauer-Emmet-Teller

Por otra parte, los valores de diámetro de poro de los materiales sintetizados en la Etapa 1 indican la existencia de microporos y/o mesoporos producidos por la generación y liberación de gases durante el proceso de eliminación de especies orgánicas. SPY presentó un diámetro de poro de 4.3 nm mayor que el de RS (2.5 nm). Para SDO se observó un diámetro de poro más pequeño (1.9 nm) probablemente debido a los pequeños agregados observados mediante SEM que derivan en la reducción del tamaño de poro. Estos resultados son favorables ya que se sabe que la microporosidad favorece la respuesta de los electrocatalizadores [35].

3.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido

La Figura 29 muestra los cambios en la estructura del *Sargassum sp.*, en cada una de las etapas de síntesis. La RS presentó una superficie con una distribución uniforme de macroporos con forma cuadrada. Después de la pirólisis, se observa a SPY que presenta una estructura irregular colapsada con algunos agregados, en los que se observó la obstrucción de poros por deposición de materiales carbonosos [122], lo cual explica la reducción de S_{BET} de esta muestra. Después del dopado, SDO presentó agregados sobre la superficie de carbono debido al tratamiento solvotérmico, que indican tener influencia en el aumento de S_{BET} . Finalmente, después de la activación de SPY, SAC presentó una superficie rugosa e irregular con mayor área superficial (Ver Tabla 6), posiblemente debido a la formación de mesoporosidad causada por el agente alcalino.

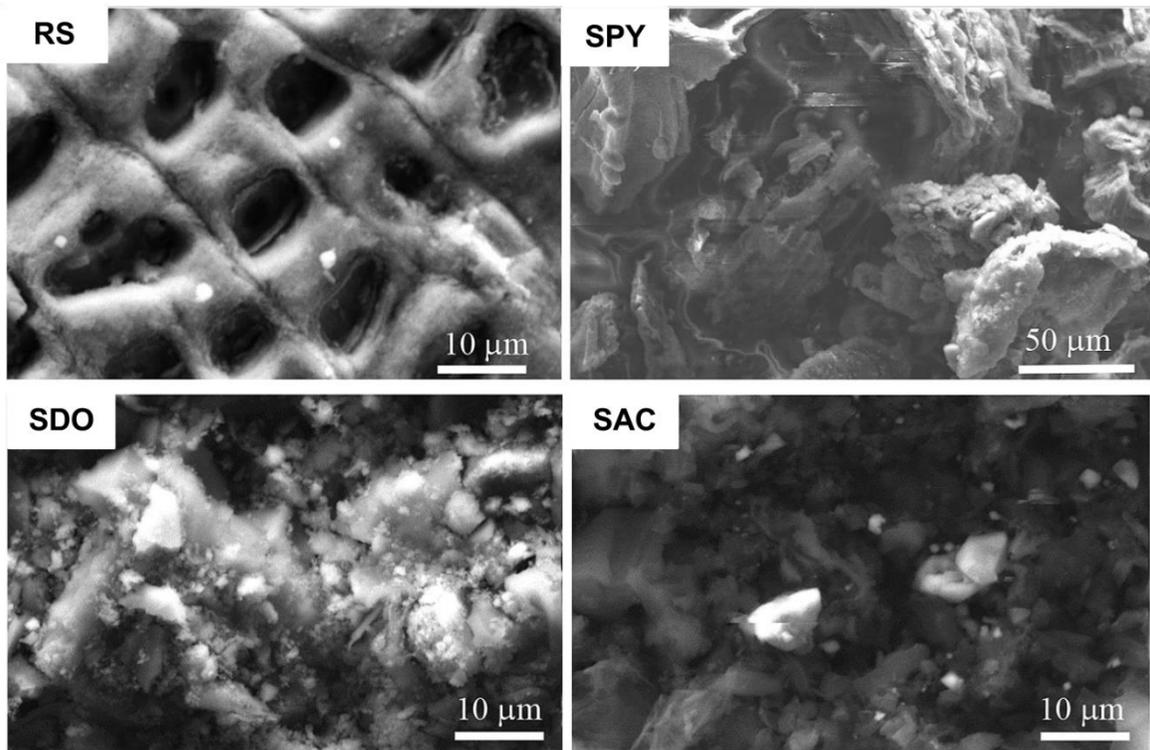


Figura. 29 Micrografías de (a) RS (b) SPY (c) SDO y (d) SAC.

3.1.6 Espectroscopía Raman

Se evaluó el espectro Raman de las muestras en una longitud de onda de 500 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} (Ver Figura 30). SDO y SAC mostraron dos picos intensos a $\sim 1569\text{ cm}^{-1}$ (banda G) y $\sim 1326\text{ cm}^{-1}$ (banda D), como es de esperar en carbonos parcialmente grafitizados [123]. La banda D se asocia con un proceso Raman de doble resonancia en carbonos altamente desordenados, mientras que la banda D al modo vibratorio E_{2g} en el grupo simétrico $D4_{6h}$ de planos cristalinos de grafito [72].

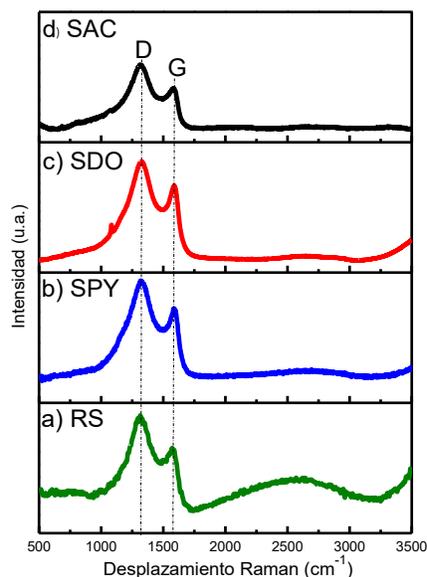


Figura. 30 Espectroscopía Raman de los electrocatalizadores sintetizados.

Se calculó la relación I_D/I_G para la determinación del grado de desorden (bordes y/o defectos) en la red de carbono de los carbonos sintetizados, en donde la relación $I_D/I_G = 0$ corresponde a una red de grafito perfecta. RS mostró una relación I_D/I_G de 1.79 ± 0.08 señalando la presencia de un alto grado de desorden en la materia prima amorfa de carbono. Después de la pirólisis, la relación I_D/I_G disminuyó a 1.43 ± 0.02 para la SPY indicando la formación de carbono grafitico durante el tratamiento térmico. Por otra parte, SDO presentó I_D/I_G de 1.35 ± 0.01 mostrando el grado grafitico más alto y una estructura menos desordenada promovida por el tratamiento solvotérmico. Finalmente, SAC tuvo una relación I_D/I_G de 1.61 ± 0.05 , concluyéndose que el tratamiento de activación generó daño en la estructura grafitica del carbono pirolizado [124]. Todos los resultados obtenidos indicaron un alto desorden en la estructura de carbono de las muestras.

3.1.7 XPS

En la Figura 31 se presenta el espectro de XPS obtenido para la evaluación de enlaces químicos y composición elemental de la superficie de los electrocatalizadores. El carbono es el elemento que está presente en mayor concentración en la superficie de todas las muestras (>65 at.%) seguido por oxígeno (>20 at.%), mientras que la concentración de

nitrógeno es de aproximadamente 1.5 a 1.8 at.%. También se encontró presencia de azufre en la superficie de SPY y de calcio en RS y SPY, ambos elementos característicos de las algas marinas y cuya presencia fue confirmada mediante EDS [125]. La composición química de la superficie y la composición relativa de enlaces N-C de las muestras se resume en la Tabla 6 y en ella se indica la configuración de enlace N-C. Los espectros N1s se deconvolucionaron en dos picos con energías de unión de 398.2-398.5 y 400.1-400.7 eV que corresponden a enlaces N1 y N2, respectivamente [126] y se trata de átomos de nitrógeno unidos en los bordes de las capas de grafito [127].

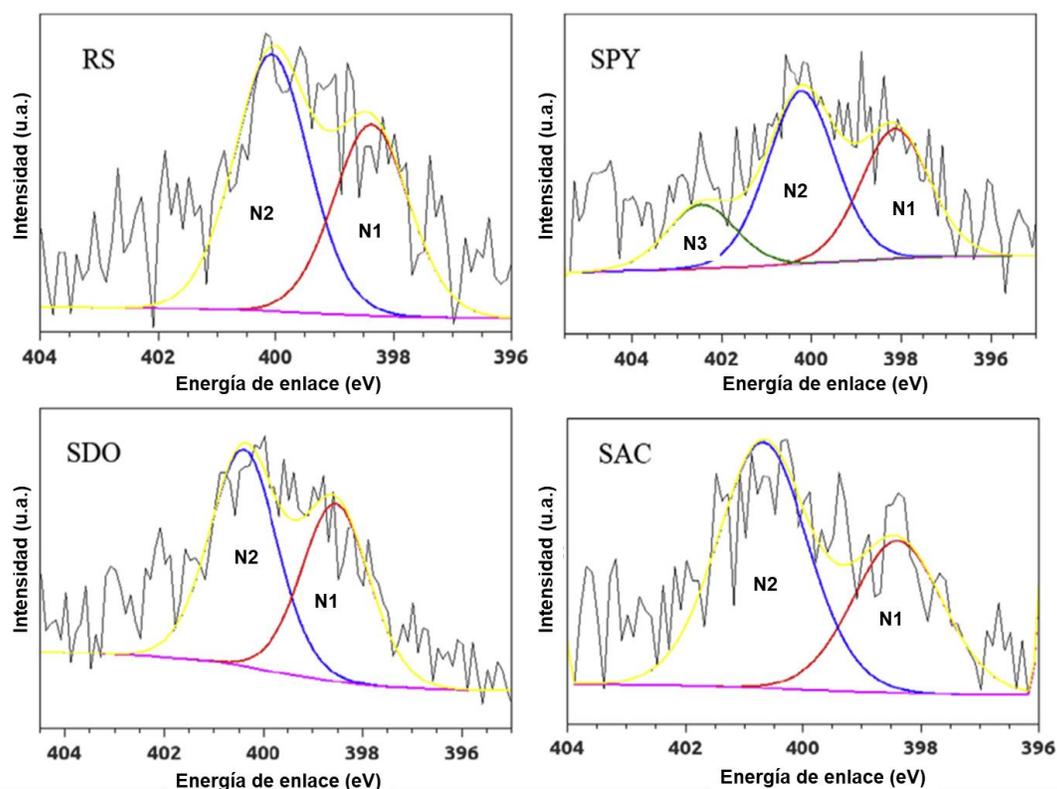


Figura. 31 Espectros XPS de alta resolución en la región N1s de las muestras RS. SPY, SDO y SAC. En color rojo se presenta la especie de nitrógeno N1, en amarillo N2 y en morado la N4.

Tabla. 6 Composición química de la superficie de acuerdo con los resultados de XPS y composición relativa de enlaces N-C.

Muestra	Composición elemental (at.%)					Especies químicas de nitrógeno (%) y energías de enlace (eV)		
	C	O	N	Ca	S	N1	N2	N4
RS	74.6	20.3	1.5	3.6		46.4 (398.4)	53.6 (400.1)	
SPY	65.6	23.5	1.8	7.5	1.8	33.5 (398.2)	45.7 (400.4)	20.8 (402.6)
SDO	70.1	28.1	1.8			45 (398.5)	55 (400.5)	
SAC	67.7	30.5	1.8			38.2 (398.4)	61.8 (400.7)	

El porcentaje relativo atómico de especies de N1 cambia de RS a SAC disminuyendo de 46.4% a 38.2%, lo cual se atribuye al aumento en la temperatura [128]; mientras que no hay variación de RS a SDO (46.4%), lo cual es importante tener cuenta siendo que para materiales derivados de grafeno tanto el N1 y N3 desempeñan el papel más importante en el desempeño de la ORR [129].

3.1.8 Caracterización electroquímica

La Figura 32 muestra las voltamperometrías cíclicas de los materiales obtenidos en electrolito a 0.5 M de KOH saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , a una ventana de potencial de 0 a 1.2 V vs RHE. Los electrocatalizadores libres de metal sintetizados a partir de *Sargassum sp.* presentaron una amplia área electroquímica y forma cuasi-rectangular lo cual sugiere comportamiento capacitivo así como rápida difusión y transporte de iones desde la solución a los poros del material [130].

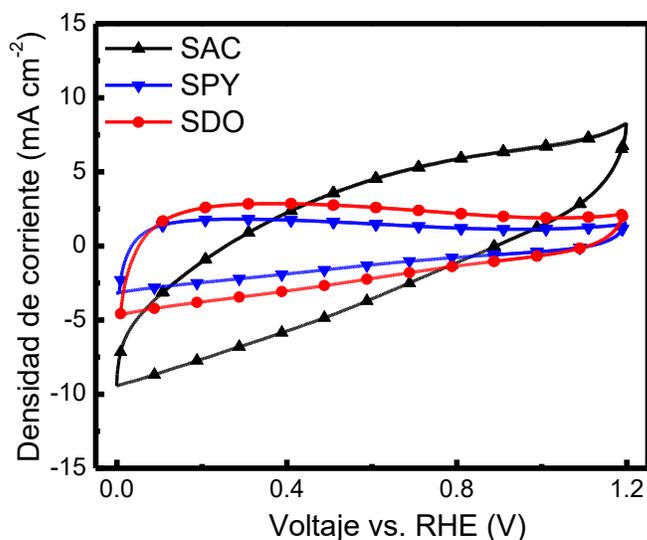


Figura. 32 Voltamperometrías cíclicas (CV) electrolito 0.5 M de KOH saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

El desempeño de la ORR para SPY, SDO y SAC fue evaluado mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV) a través de la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE) en una solución electrolítica a 0.5 M de KOH saturada de oxígeno y se presenta en la Figura 33. Las curvas de polarización de la ORR se corrieron a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación (200, 400, 800, 1200, 1600 y 2000 RPM).

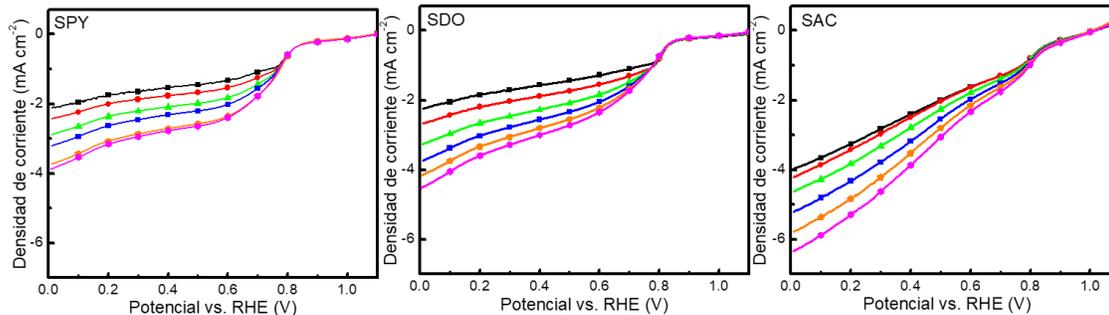


Figura. 33 Voltamperometría lineal de barrido (LSV) de los electrocatalizadores de la Etapa 1 a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} en atmósfera saturada de oxígeno, se sustrajo la corriente de fondo a cada velocidad de rotación.

La Tabla 7 resume los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de la Figura 34 en ella se observa que los tres ELM muestran actividad para la ORR, y que la densidad de corriente aumentó conforme aumento la velocidad de rotación. El potencial de inicio se determinó mediante el punto en el primer punto en que aparece la corriente de reducción de oxígeno [131]. SPY tiene la menor densidad de corriente a 0.2 V vs. RHE (-3.1 mA cm^{-2}) probablemente debido a su baja área superficial. SDO tiene una mayor densidad de corriente que la SPY a 0.2 V vs. RHE (-3.3 mA cm^{-2}) asociada a una mayor área superficial y a un mayor contenido de nitrógeno incorporado a la celda de carbono en comparación con SPY. SAC tuvo la mayor densidad de corriente (-4.78 mA cm^{-2} at 0.2 V vs. RHE) atribuible al lavado con ácido posterior al proceso de activación que, de acuerdo con estudios previos mejora de dos a seis veces el desempeño del catalizador después del tratamiento ácido [77] y a los grupos funcionales sobre su superficie, lo cual coincide con resultados previos que confirman que la actividad electrocatalítica depende mayormente de la superficie química que del área superficial. SAC muestra una densidad de corriente cercana a la del electrocatalizador comercial de platino Pt/Vulcan 20% en peso (-5.6 mA cm^{-2} at 0.2 V vs. RHE) y un potencial de inicio de 0.838 V . Sin embargo, el potencial de inicio de SDO es el mejor (0.852 V vs. RHE) de los tres ELM, con lo cual SDO presentó el mejor desempeño de los tres electrocatalizadores de esta etapa en términos de energía de activación requerida para que ocurra la ORR.

Tabla. 7 Parámetros electrocatalíticos del desempeño de los electrocatalizadores para la ORR comparados con Pt/Vulcan 20% en peso.

Muestra	Potencial de inicio (V vs. RHE)	Densidad de corriente a 0.2 V
		(mA cm ⁻²)
SPY	0.826	-3.1
SAC	0.838	-4.8
SDO	0.852	-3.3
20% Pt/C	1.007	-5.6

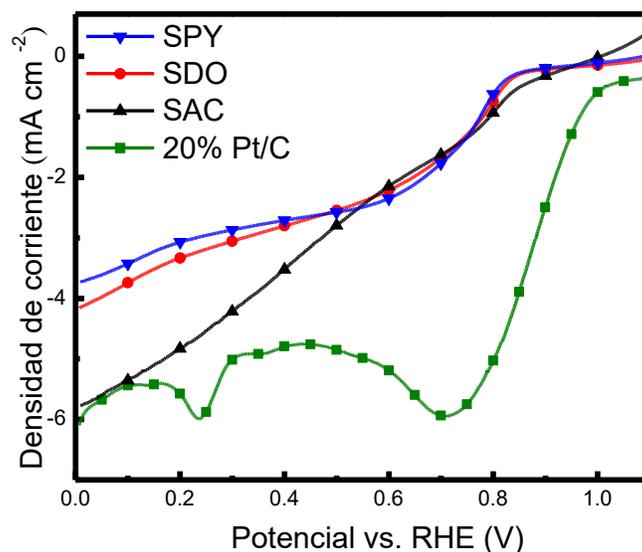


Figura. 34 (a) LSV de los ELM a 2000 rpm y 5 mV s⁻¹ en solución 0.5 M de KOH saturada con O₂ (comparación vs. 20% Pt/C comercial).

El potencial de inicio y la densidad de corriente evaluados en este trabajo se comparan con los valores reportados en estudios recientes para carbones dopados con nitrógeno sintetizados a partir de otros residuos [132–134] (Ver Tabla 8). Los tres ELM sintetizados presentaron un desempeño aceptable y superior a ELM activados químicamente y pirolizados a una temperatura superior (900 °C) [27].

Tabla. 8 Propiedades electroquímicas de carbones sintetizados a partir de residuos biomásicos.

Fuente de carbón	ORR			Potencial de inicio (V)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Electrodo	Referencia
	KOH	RPM	mV s ⁻¹				
alga nori	0.1	1600	10	0.970	-6.0	RHE	[135]
levadura cerveza	0.1	1600	10	0.985	-5.6	RHE	[26]
raíz de loto	0.1	1600	10	0.860	-5.6	RHE	[31]
residuos de cuero	0.5	2000	5	0.905	-9.0	RHE	[136]
residuos de cuero	0.5	2000	5	0.875	-7.5	RHE	[137]
sangre de cerdo	0.1	1600	5	0.910	-3.4	RHE	[42]
musgo	0.1	1100	10	0.935	-4.8	RHE	[30]
quitina	0.1	1600	5	0.950	-4.8	RHE	[138]
soybeans	0.1	1600	-	0.790	-2.5	RHE	[27]
<i>Sargassum sp.</i>	0.5	2000	5	0.826	-3.1	RHE	SPY
<i>Sargassum sp.</i>	0.5	2000	5	0.838	-4.8	RHE	SDO
<i>Sargassum sp.</i>	0.5	2000	5	0.852	-3.3	RHE	SAC

En general, el aumento en la densidad de corriente de las muestras SDO y SAC está asociado con el aumento en el contenido de nitrógeno confirmado mediante el análisis elemental (CHNS) [139]. Sin embargo, pese a que no hay contenido de nitrógeno en la SKPH, Muthuswamy, Buan, Walmsley, & Ronning (2016) sugieren que hay sitios activos para la ORR que no se originan de átomos de hierro o nitrógeno sino más bien de un entorno de carbono distinto formado durante la síntesis del material, esto concluyen al haber tratado nanofibras de carbón con KOH a altas temperaturas, eliminando el nitrógeno presente en éstas [140].

Por otra parte, la composición química de la superficie del electrocatalizador y el tipo de enlace N-C es muy importante para la ORR, aunque los SPY, SDO y SAC tienen la misma concentración de nitrógeno en su superficie (1.8 at.%), la configuración de enlaces N-C (especies nitrogenadas) cambio para cada ELM. En la literatura se reporta que a bajas

temperaturas el N2 es la forma prevalente, sin embargo al aumentar la temperatura el contenido de N2 disminuye, a altas temperaturas (+990 °C) N2 desaparece y la especie N3 es la forma predominante [141] ésta está asociada con la reducción de energías de adsorción que favorecen la ORR [142]. Borghei y col. (2017) reportaron la síntesis de biocarbones a partir de la cáscara de coco dopada con urea como precursor de nitrógeno, sus resultados son comparables a los presentados en este trabajo y demuestran que el tratamiento de dopado con nitrógeno afecta significativamente la actividad para la ORR en medio alcalino al proporcionar una mayor cantidad de grupos funcionales a la superficie de carbón [143]. Además, se ha informado de que la densidad de corriente límite para la ORR es promovida por el enlace N3, mientras que el enlace N1 mejora el potencial de inicio [144]. SDO tiene el mejor potencial de inicio (0.852 V vs. RHE) quizá debido a que este electrocatalizador tiene la mayor concentración de enlaces N1 (Ver Tabla 9). Por otra parte, SPY y SAC tienen una concentración similar de enlaces N1 y su potencial de inicio es similar. En conclusión, una alternativa para la optimización del desempeño de estos ELM consiste en modificar las condiciones de síntesis con la finalidad de promover la formación de más enlaces N1 (asociados a sitios activos debido a su alta carga y densidad de *spin* [145]) y N3 (asociados a la reducción de energías de adsorción [142]) sobre la superficie de los ELM. Esto podría lograrse mediante la pirólisis a mayor temperatura.

Tabla. 9 Contenidos de nitrógeno de carbones sintetizados a partir de residuos biomásicos.

Fuente de carbón	XPS N1s						Referencia
	N1	N2	N3	N4	Otros	Planar	
<i>Spirulina platensis</i>	44	-	-	10	-	-	[146]
orina	20	26	54	-	-	-	[45]
estropajo	26	24	25	25	-	-	[33]
cabello	36	9	44	11	-	-	[37]
soya	17	17	26	-	-	-	[77]
<i>Undaria pinnatifida</i>	27	21	44	9	-	-	[84]
hojas de amaranto	24	36	40	-	-	-	[34]
soya	31	47	22	-	-	78	[27]
sangre de cerdo	41	38	-	21	-	79	[42]
residuos de pescado	30	30	41	-	-	-	[39]
alga nori	28	16	38	18	-	-	[135, 147]
levadura de cerveza	35	19	40	7	-	-	[26]
raíz de loto	52	21	27	-	-	-	[31]
residuos de cuero	-	-	100	-	-	-	[137]
musgo	37	32	26	5	-	-	[30]
<i>Typha orientalis</i>	5	3	0	-	1	-	[35]
<i>Sargassum sp.</i>	46	54	-	-	-	-	RS
<i>Sargassum sp.</i>	34	46	-	21	-	-	SPY
<i>Sargassum sp.</i>	45	55	-	-	-	-	SDO
<i>Sargassum sp.</i>	38	62	-	-	-	-	SAC

3.2 Etapa 2

3.2.1 Análisis elemental CHNS

La composición elemental de los materiales de esta etapa se determinó mediante análisis elemental y se resume en la Tabla 10. Algunos tipos de biomasa son ricos en azufre, nitrógeno y fósforo los cuales son beneficiosos para la formación de centros activos para la ORR promoviendo significativamente el rendimiento de los catalizadores de carbono dopado [77]. El valor promedio de las mediciones por triplicado del análisis elemental mostró que la muestra RS presenta un contenido de nitrógeno de 0.94 %wt. \pm 0.21, cercano al reportado en la literatura para algas cafés (*Ascophyllum nodosum*, 0.93 \pm 0.05 [148]), el cual se redujo drásticamente después de la pirólisis a 700 °C, al igual que el contenido de carbono, el cual se redujo a una tercera parte (11.68 %wt. \pm 0.41). El contenido de nitrógeno

en RS se deriva de las proteínas presentes en el precursor [85], mientras que el contenido de carbón es aceptable ya que la materia seca de una planta verde típica contiene una proporción grande y relativamente constante de carbono (35-50%), derivado de la fijación fotosintética del CO₂ por las hojas u otras partes verdes [141].

Las muestras SK y SKP se encuentran libres de nitrógeno debido a que la activación química genera una gran disminución del contenido de nitrógeno [149]. Por otra parte, conforme disminuyó el contenido de nitrógeno aumentó la concentración de azufre presente en SKP y SKPH. El tratamiento ácido eliminó por completo las impurezas inorgánicas en el material y residuos alcalinos de forma tal que la SKPH presenta un contenido de carbono cercano (75.85 %wt. \pm 0.39) al reportado en la superficie de carbones sintetizados a partir de algas marinas activadas con KOH y tratadas con HCl 2M (87.90 %wt.) [116]. En contraste con SKPH, la muestra SKPHD presentó una mayor concentración de nitrógeno (3.60 %wt. \pm 0.39) confirmando la presencia de este elemento en el *bulk* del material debido al dopado con la hidracina, pero reduciendo en su totalidad el azufre durante el tratamiento solvotérmico.

Tabla. 10 Análisis elemental de CHNS (wt%) y desviación estándar de la composición química en cada una de las etapas de síntesis.

Muestra	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno	Azufre
RS	0.94 \pm 0.21	35.90 \pm 5.23	4.85 \pm 0.16	0.58 \pm 0.50
SK	0.00 \pm 0.00	26.69 \pm 0.03	3.87 \pm 0.03	0.90 \pm 0.01
SKP	0.00 \pm 0.00	11.68 \pm 0.41	0.96 \pm 0.05	1.04 \pm 0.05
SKPH	0.16 \pm 0.39	75.85 \pm 0.39	1.09 \pm 0.39	2.63 \pm 0.39
SKPHD	3.60 \pm 0.39	74.88 \pm 0.39	1.08 \pm 0.39	0.00 \pm 0.39

3.2.2 Análisis BET

Las propiedades texturales de las muestras fueron examinadas mediante las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno y pueden observarse en la Figura 35 (a-b). La muestra RS presenta un área de 34 m² g⁻¹, después de impregnar con KOH el área disminuye a 1 m² g⁻¹ debido a que los cristales de KOH obstruyen la estructura del *Sargassum sp.* (SK)

como puede observarse en las micrografías SEM. Al efectuar la pirólisis de SK el área aumenta ($SKP = 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pero no tanto como en SKPH ($2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sugiriendo que es el tratamiento ácido el que remueve los residuos alcalinos mejorando significativamente el área superficial. Este resultado es superior a los $2073 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ obtenidos por Yu y col. (2016) a partir del alga *Enteromorpha* utilizada para una aplicación diferente pero activada con KOH a una temperatura superior ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) [47]. Finalmente, la muestra dopada con hidracina (SKPHD) presenta una disminución del 15% de su área superficial ($1961 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) confirmando que el dopado con nitrógeno causa deformación estructural a escala atómica [84] que impide el acceso del gas durante la medición produciendo carbones con menor S_{BET} . De acuerdo con la literatura, a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ el K_2CO_3 se forma a partir del KOH, en presencia de carbón haciendo posible la descomposición del K_2CO_3 en potasio metálico y, a temperaturas por debajo de su punto de descomposición ($891 \text{ }^\circ\text{C}$), el inestable potasio metálico puede reaccionar expandiendo las celdas unitarias de carbón, formando poros. Estas reacciones son sólido-sólido y líquido-sólido, por lo que están reguladas por la velocidad de difusión, la cual es más rápida en las paredes que al interior de la partícula de carbón expandiendo así el tamaño de poro y promoviendo la formación eficiente de microporos [150].

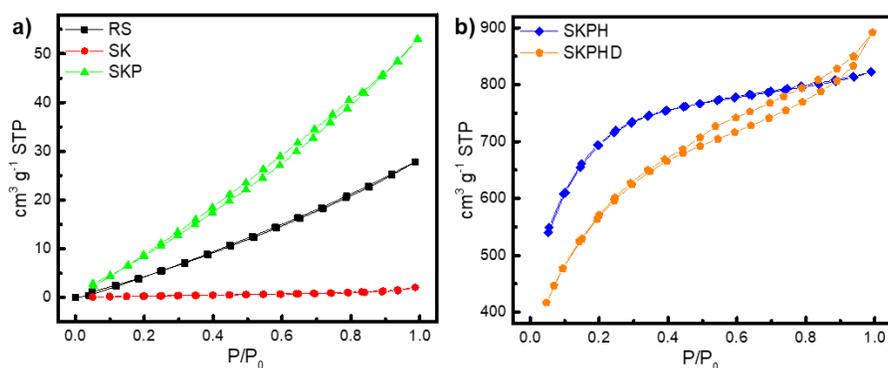


Figura. 35 Isothermas de adsorción de nitrógeno de las muestras (a) RS, SK, SKP y (b) SKPH y SKPHD.

La Tabla 11 resume las propiedades texturales (área superficial, diámetro de poro promedio y volumen de poro) calculadas a partir del análisis de adsorción y desorción de nitrógeno. El diámetro de poro obtenido en las mediciones muestra la existencia de microporos y mesoporos. Se observa que el volumen total de poro aumentó en 27 veces después de la

pirólisis (SKP, 0.082 cm³) y en 15 veces después del tratamiento con ácido posterior a la activación con KOH (1.257 cm³) para la muestra SKPH, lo cual coincide con el aumento en el volumen de poro reportados después de la activación con KOH (12-42 veces [151]) que podría favorecer el desempeño del mismo durante la ORR. Finalmente, la muestra SKPHD registró un volumen de poro de 1.380 cm³. El aumento en el volumen de poro de las muestras SKPH y SKPHD puede apreciarse en la caracterización morfológica.

Tabla. 11 Propiedades texturales de los electrocatalizadores de la Etapa 2 sintetizados a partir del *Sargassum sp.*

Electrocatalizadores	Tamaño de poro promedio (nm)	Área superficial (m² g⁻¹)	Volumen de poro (cm³)
RS	2.5	34	0.043
SK	8.9	1	0.003
SKP	5.5	60	0.082
SKPH	2.2	2289	1.257
SKPHD	2.8	1961	1.380

3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La evolución morfológica de las muestras derivadas de la pirólisis, activación y dopado de *Sargassum sp.* fueron examinadas mediante SEM. La Figura 36 (a) muestra la superficie de la muestra RS la cual presenta una estructura con macroporos cuadrados de distribución uniforme, mientras que en la morfología de SK (Figura 36b) se observa la presencia de cristales de KOH que conforman una estructura irregular con aglomerados y poros bloqueados por la deposición del agente activante. La muestra SKP (Figura 36c) presenta una morfología sin porosidad pues el KOH con el que fue impregnado el material permanece en la superficie. La eliminación de residuos alcalinos e impurezas inorgánicas es clara en SKPH (Figura 36d) que presenta una superficie con alta microporosidad, mientras que SKPHD (Figura 36e) presenta agregados muy pequeños sobre la superficie del carbón generados por el tratamiento solvotérmico, estos pequeños agregados influyen en la reducción del área BET de esta muestra.

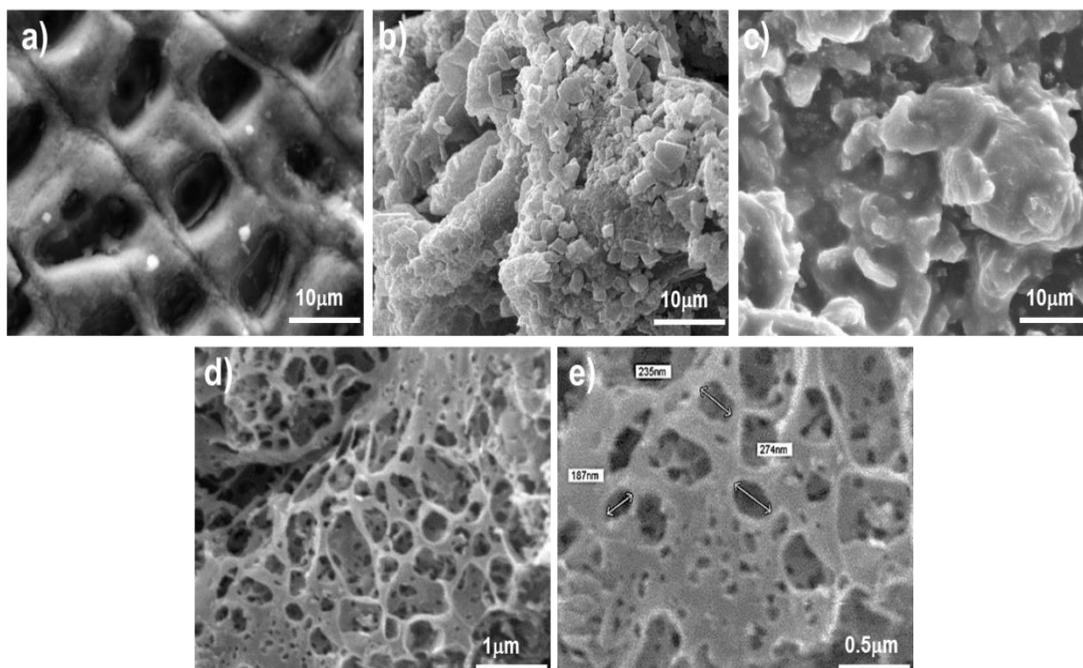


Figura. 36 Micrografías SEM de los electrocatalizadores de la Etapa 2 (a) RS, (b) SKP, (c) SKP, (d) SKPH y (e) SKPHD.

3.2.4 Espectroscopía Raman

Los resultados del análisis de espectroscopía Raman de las muestras RS y SK no muestran señales con intensidad significativa cual coincide con los espectros reportados para biomazas sin tratamientos térmicos [152]. SKP, SKPH y SKPHD indican la existencia de la banda D y la banda G y se presentan en la Figura 37. La banda D, ubicada a 1326 cm^{-1} es un desorden inducido que corresponde a sitios defectuosos de tipo sp^3 en el plano gráfico, incluyendo vacantes y heteroátomos [42]; mientras que la banda G, ubicada a 1595 cm^{-1} resulta del modo vibratorio E_{2g} en el grupo simétrico D_{4h} de planos cristalinos de grafito [72]. Las propiedades estructurales y sitios defectuosos se determinaron mediante el cálculo de la relación de la banda D y G (I_D/I_G) que es un indicador de la cantidad de defectos en un catalizador de carbono dopado [72]. SKP tuvo una $I_D/I_G=1.39\pm 0.02$, lo cual indica un bajo grado de grafitización (alto grado de desorden) debido a que la reacción de los componentes de potasio ($K/K_2CO_3/K_2O$) con el carbón promueve la ruptura de la matriz de carbón [116]. Por otra parte, SKPH tuvo una $I_D/I_G=1.41\pm 0.02$ ligeramente superior indicando una mayor cantidad de defectos conforme se efectúan los tratamientos químicos al material,

finalmente SKPHD resultó con una $I_D/I_G = 1.45 \pm 0.03$, que es mayor que la de SKPH (1.41 ± 0.02), lo cual se atribuye a los defectos y deformaciones estructurales, así como a la exposición de los bordes del plano por el dopaje con nitrógeno [46, 153]. Además, SKPHD muestra un desplazamiento de las bandas D y G, esto es un indicador del dopado con nitrógeno de la muestra, ya que el contenido de nitrógeno aumenta de $0.16\% \pm 0.39$ a $3.60\% \pm 0.39$ después de dopar con hidracina, se sabe que la banda G es sensible al dopado químico [154]. De acuerdo con Zhang y col. (2018) el dopaje de sustitución de tipo n del carbón con heteroátomos como el azufre genera un desplazamiento negativo de la banda D [155], y la adición de boro como dopante a los nanotubos de carbono se puede ver como un desplazamiento en la banda G [156]. Como referencia en la literatura se reportan la I_D/I_G para las hojuelas de grafeno, *ketjen black* y nanotubos de carbono de 0.82, 1.23 y 1.07, respectivamente [157].

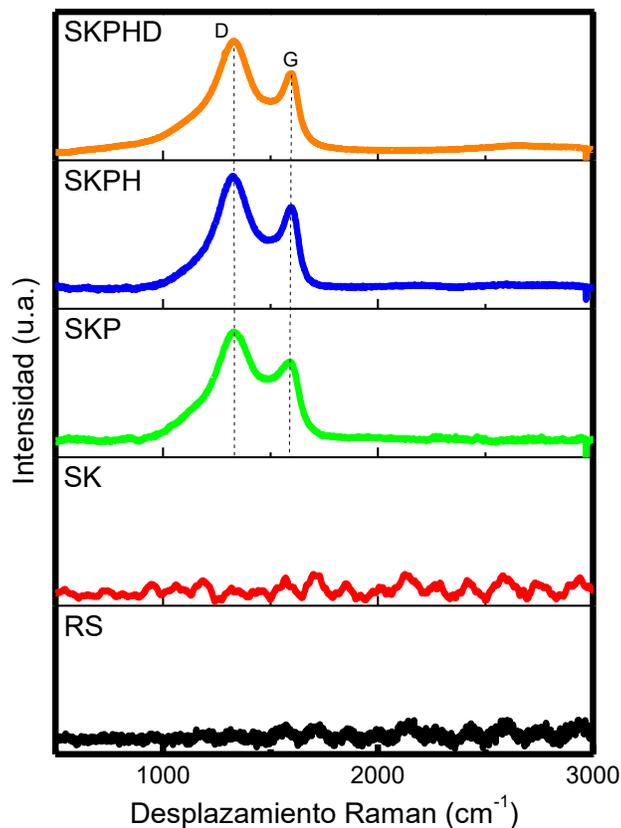


Figura. 37 Espectros Raman de los materiales de la Etapa 2.

3.2.5 Difracción de Rayos X

La Figura 38 muestra los patrones de difracción de las muestras. Los patrones de difracción de RS, SK y SKP muestran picos correspondientes a halita (NaCl, JCPDS-01-076-1688), y en particular SK y SKP presentan señales del potasio impregnado. Dos picos característicos a $2\theta = 24^\circ$ y 43° , correspondientes a los planos (002) y (100), se encuentran bien definidos para SKPH y SKPHD, los cuales son típicos de una estructura de carbono desordenada [46, 116]. El plano (100) corresponde a la estructura de estructura formada por átomos de carbono hibridados con sp^2 , mientras que, el plano (002) entre 20 y 30° corresponde al apilamiento coherente y paralelo de las láminas del tipo de grafeno [46] y coinciden con los planos 002 y 100 reportados para biocarbones derivados de celulosa [158] y de cáscara de naranja [159]. El dopado (SKPHD) amplió el pico (002) lo que sugiere que la incorporación de nitrógeno conduce a la disminución del grado de grafitización y coincide con el aumento del índice I_D/I_G para la muestra SKPHD determinado por espectroscopía Raman.

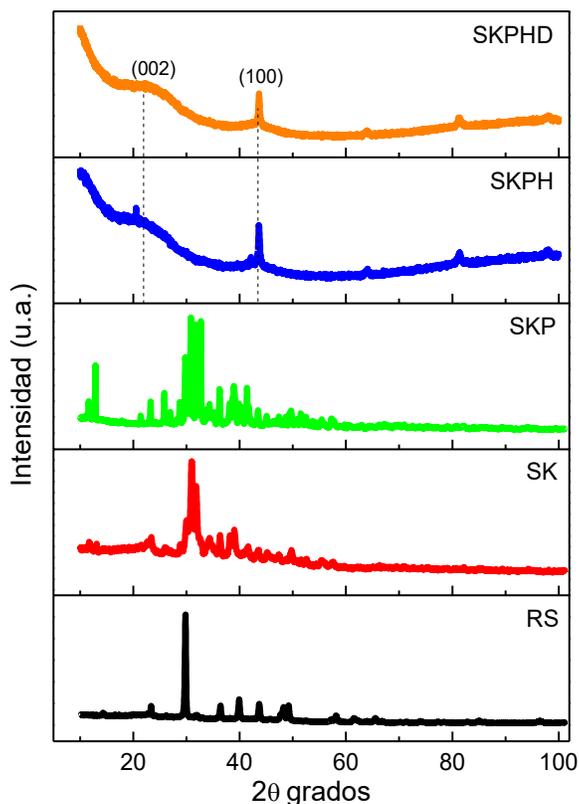


Figura. 38 Patrones de Rayos X de los materiales sintetizados.

3.2.6 XPS

La composición química y la estructura molecular superficial fueron determinadas mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X. La Figura 39 muestra los espectros de XPS para SKPH y SKPHD. Las concentraciones atómicas se presentan en la Tabla 12. En general, se encontró presencia de carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre. El carbono es el elemento más abundante en estos materiales con 86.86 y 91.31 % at. en SKPH y SKPHD respectivamente, y es similar al porcentaje atómico de carbono reportado para algas verdes dopadas y activadas [72]. La deconvolución del espectro C1s de SKPH mostró dos picos con energías de enlace de 285.93 y 284.73 eV correspondientes a enlaces de carbono C=C/C-C y C-O/C-N, respectivamente [116]. SKPHD presentó energías de enlace similares en 286.31 y 284.81 eV correspondientes a los mismos enlaces. El pico N1s se deconvolucionó para obtener los picos individuales asignados al N1 de 398.1 a 399.3 eV, N2 desde 399.8 hasta 401.2 eV y N3 de 401.1 a 402.7 eV [133]. Se encontró que el dopado con hidracina eliminó el azufre presente en SKPH, efecto que ha sido reportado anteriormente [72]; y aumentó el contenido de nitrógeno de 1.76 % at. en SKPH a 2.86 % at. en SKPHD. También modificó los enlaces químicos en SKPH que sólo presentó N2 (93.55 % at.) mientras que SKPHD presentó N1 (43.01 % at.) y N3 (56.99 % at.) eliminándose por completo el N2 posiblemente debido a su menor estabilidad [46]. Pese a que el dopado redujo el área superficial en un 15% es importante mencionar que N1 y N3 son considerados los centros activos de ORR [72, 84]. No obstante, N2 es considerado un promotor eficaz sólo para la ORR [160]. En la Tabla 9 se puede consultar el contenido de nitrógeno en carbones sintetizados a partir de residuos biomásicos.

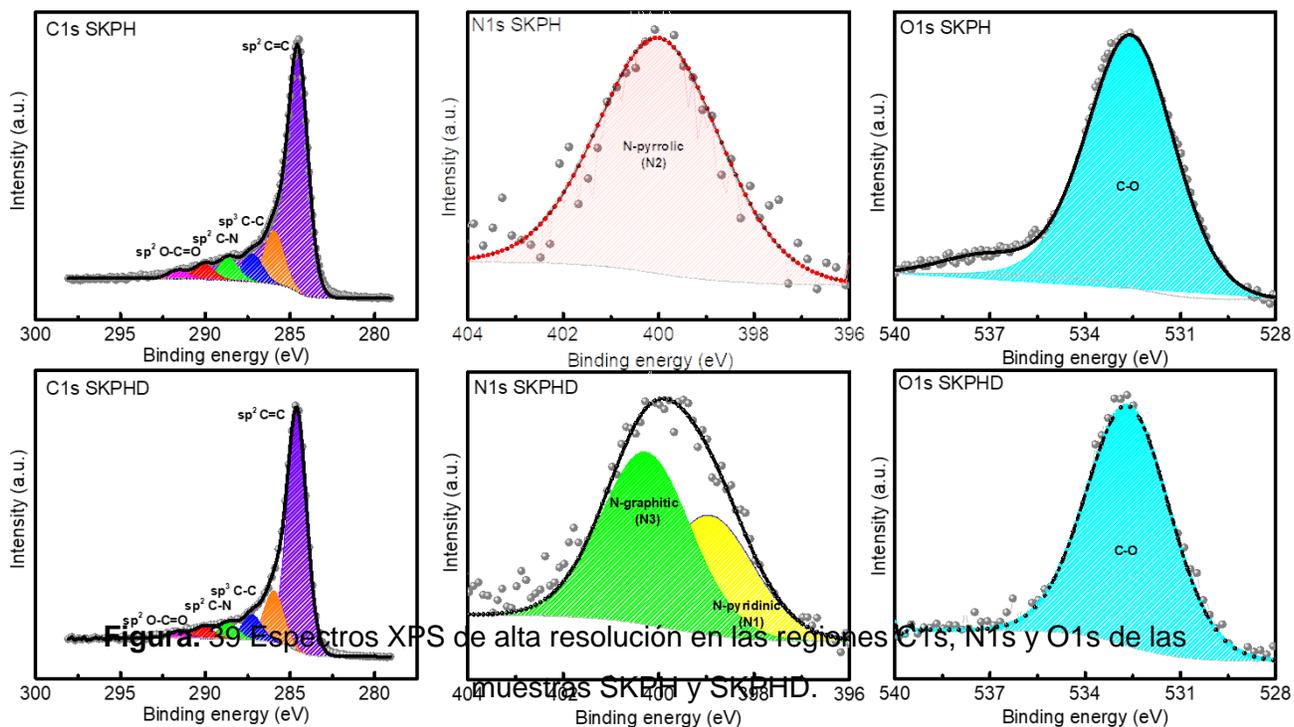


Figura. 39 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, N1s y O1s de las muestras SKPH y SKPHD.

Tabla. 12 Información de la composición química de la superficie de los electrocatalizadores activado (SKPH) y dopado con N₂H₄ (SKPHD) obtenida a partir del XPS.

Composición elemental (at.%)	Estados químicos del nitrógeno						
	Concentración relativa (%) y energía de enlace (eV)						
Muestra	C1s	O1s	N1s	S2p	N1	N2	N3
SKPH	86.86	10.25	1.76	1.13	-- (--)	95.88 (400.3)	-- (--)
SKPHD	91.31	5.82	2.86	-	43.01 (399.11)	-- (--)	56.99 (400.48)

3.2.7 Caracterización electroquímica

La Figura 40 muestra las voltamperometrías cíclicas (CV) de SKPH y SKPHD a una ventana de potencial de 0 a 1.2 V vs. RHE, a 20 mV s^{-1} de velocidad de barrido, en electrolito a 0.5 M de KOH saturado con N_2 . Tanto SKPH ($2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) como SKPHD ($1961 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) presentaron una forma semirectangular que a menudo es reportada para materiales carbonosos [101, 161, 162] con alta área superficial [131].

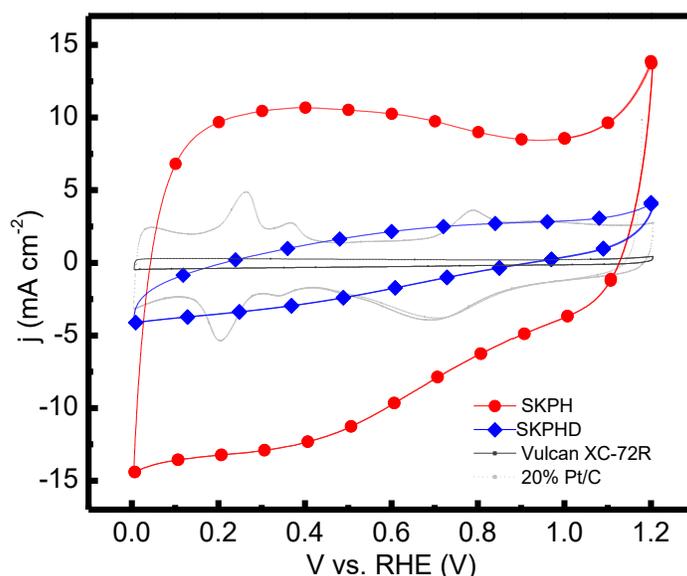


Figura. 40 Voltamperometrías cíclicas de SKPH, SKPHD, 20% Pt/C y Vulcan XC-72R, en electrolito alcalino saturado con N_2 a una velocidad de barrido 20 mV s^{-1} .

La evaluación de la cinética de los catalizadores para la ORR se realizó mediante la técnica de RDE mediante LSV. La Figura 41 (a-b) muestra las corrientes en solución saturada con nitrógeno sin características significativas en ambos materiales a 2000 RPM a 5 mV s^{-1} ; sin embargo, al saturar con oxígeno aparece el pico de reducción catódica en 0.820 y 0.838 V para SKPH y SKPHD, observándose un aumento significativo en la corriente que alcanza los -9.83 y -8.13 mA cm^{-2} para SKPH y SKPHD, respectivamente. La corriente de fondo (corriente capacitiva) fue sustraída y las LSV a diferentes velocidades de rotación (200, 400, 800, 1200, 1600 y 2000 RPM) se presentan en la Figura 41 (c-d).

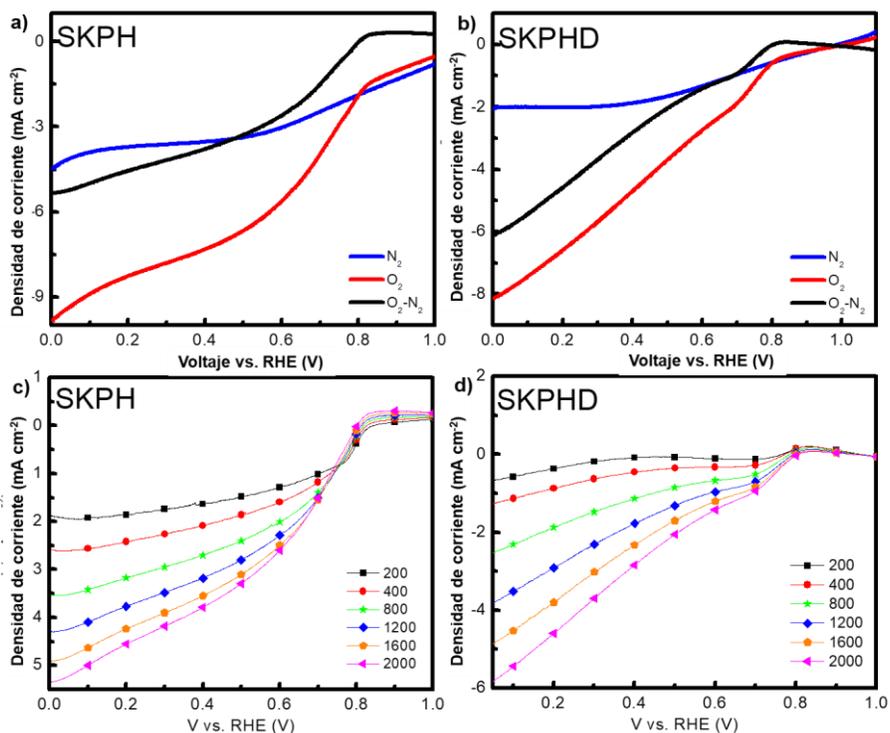


Figura. 41 (a-b) LSV de SKPH y SKPHD en KOH (0.5 M) a 20 mV s^{-1} y 2000 RPM, (c-d) LSV de SKPH y SKPHD en O_2 -saturated KOH (0.5 M) a 5 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación (corrientes de fondo sustraídas).

La Figura 42 compara el desempeño electroquímico de los dos electrocatalizadores obtenidos en esta etapa contra el 20% Pt/C, mientras que el potencial de inicio de la ORR y la densidad de corriente a 0.0 V vs RHE de cada catalizador se enumeran en la Tabla 13. Se observa que ambos materiales, tienen un desempeño favorable para la ORR ya que las densidades de corriente obtenidas son de -5.3 y -6.1 mA cm^{-2} para SKPH y SKPHD, respectivamente; mientras que los potenciales de inicio fueron determinados en el punto dónde se observa el inicio de la corriente de reducción de oxígeno [131], resultando 0.820 y 0.838 V para SKPH y SKPHD, respectivamente.

La SKPH (-5.3 mA cm^{-2}) mostró densidad de corriente similar a la del 20% Pt/C pero inferior a la de SKPHD (-6.1 mA cm^{-2}) que presenta un aumento del 9% con respecto al 20% Pt/C y por lo tanto, la respuesta más alta a 0.0 V vs. RHE. Comúnmente, la actividad

electrocatalítica para la ORR de los carbones dopados con nitrógeno se atribuye a la presencia de heteroátomos, propiedades superficiales, conductividad eléctrica y porosidad [44] y el aumento en la densidad de corriente en SKPHD puede atribuirse puntualmente a su estructura porosa y alta área superficial que da lugar a una alta densidad volumétrica de sitios activos; también coincide con el aumento en la cantidad de nitrógeno obtenido mediante análisis elemental en SKPHD (3.6%), lo cual no ocurre para el caso de SKPH (0.2%) y éste es uno de los factores más importantes para la actividad de la ORR [84]; sin embargo, a partir de la espectroscopía Raman de SKPH ($I_D/I_G=1.41\pm 0.02$) sabemos que éste tiene una estructura gráfica mejor definida que SKPHD ($I_D/I_G= 1.45\pm 0.03$) lo cual podría explicar su desempeño electrocatalítico.

El potencial de inicio de SKPHD (0.838 V) es ligeramente más positivo que el de SKPH (0.820 V) y es similar al reportado para la raíz de loto dopada y activada [31], lo que sugiere que el dopado desempeña un papel fundamental en la catálisis de la ORR ya que el N1 y N3 se consideran los centros activos de ORR [72, 84] pues la adsorción lateral de la molécula de oxígeno por el único par de electrones de N1 debilita la unión O-O, mientras que el N3 ayuda a la transferencia de electrones de las bandas electrónicas de carbono a los orbitales de oxígeno anti-enlace [163]. De esta forma, la presencia de sitios de nitrógeno N1 y N3 en SKPHD explican su alta actividad catalítica al mismo tiempo que la ausencia de N1 y N3 en SKPH revela una actividad catalítica inferior.

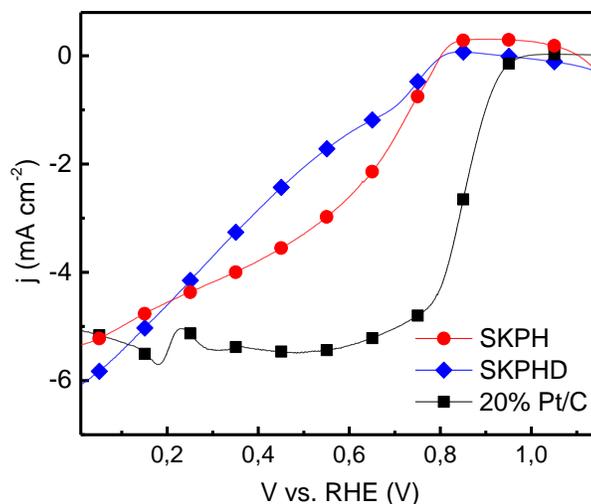


Figura 42 Comparación de las LSV de los electrocatalizadores de la Etapa 2 vs. 20% Pt/C comercial, obtenidas a 2000 RPM en solución 0.5 M de KOH saturada con oxígeno.

Tabla. 13 Parámetros electrocatalíticos del desempeño de la ORR de SKPH, SKPHD y 20% Pt/C comercial.

Muestra	Potencial de inicio	Densidad de corriente
	(V vs. RHE)	0.0 V (mA cm ⁻²)
SKPH	0.820	-5.3
SKPHD	0.838	-6.1
20% Pt/C	1.007	-5.6

Cabe mencionar que los materiales mostraron altas densidades de corriente, pero no parecen alcanzar una corriente límite, las gráficas indican que a 0.2 V vs. RHE todavía estamos en la zona mixta donde hay transferencia de masa y electrones. Este comportamiento se ha observado para materiales sintetizados a partir de fuentes de biomasa [137, 164, 165], y los resultados son similares a los reportados en la literatura para electrocatalizadores sintetizados a partir de biomasa vegetal y probados en medios alcalinos (Ver Tabla 14).

Tabla. 14 Tabla comparativa de biomazas vegetales usadas para la síntesis de electrocatalizadores para la ORR en medio alcalino.

Fuente de carbón	Muestra	S _{BET}	N	XPS N1s			Potencial de inicio	Densidad de corriente a 0.2 V	Referencia
		(m ² g ⁻¹)	(%)	N1	N2	N3	(V)	(mA cm ⁻²)	
<i>Sargassum sp.</i>	SKPH	2,289	0.2	---	100	---	0.820	-4.55	<i>Este trabajo</i>
<i>Sargassum sp.</i>	SKPHD	1,961	3.6	41		59	0.838	-4.59	<i>Este trabajo</i>
Raíz de loto	N-LSC	966	6.3	52	21	27	0.860	-5.55	[31]
<i>Typha orientalis</i>	NCS-800	646	1	5	3	0	0.940	-2.75	[35]
Quitina	C-Chitin	87	5.8	---	---	---	0.940	-4.50	[138]

El número de electrones transferidos (n) en SKPH y SKPHD se calculó de acuerdo con la ecuación de Koutecky-Levich (K-L) $j^{-1} = j_k^{-1} + B^{-1}\omega^{-1/2}$; en donde, j es la densidad de corriente absoluta medida (mA cm⁻²), j_k es la corriente cinética, ω es la velocidad de rotación

del electrodo (RPM) y B se determina a partir de las pendientes de las gráficas de K-L y se define como $B = 0.2nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0$. En donde, n es el número total de electrones transferidos por molécula de O_2 , F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), D_0 es el coeficiente de difusión de O_2 en electrolito a 0.1 M de KOH ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_0 es la concentración global de O_2 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), v es la viscosidad cinética del electrolito ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [31].

Las pendientes de la gráfica de K-L (B) se muestran en la Figura 43 y están definidas por $B = 0.2nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0$, aquí, el número de electrones transferidos por molécula de O_2 está dado por n, la constante de Faraday por 96485 C mol^{-1} , el coeficiente de difusión de O_2 es $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, C_0 es la concentración global de O_2 ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) y v es la viscosidad cinética del electrodo ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [31]. El número de electrones transferidos (4) para SKPH indica que la ORR es catalizada a través de un mecanismo de primer orden para la reducción directa de O_2 a OH^- .

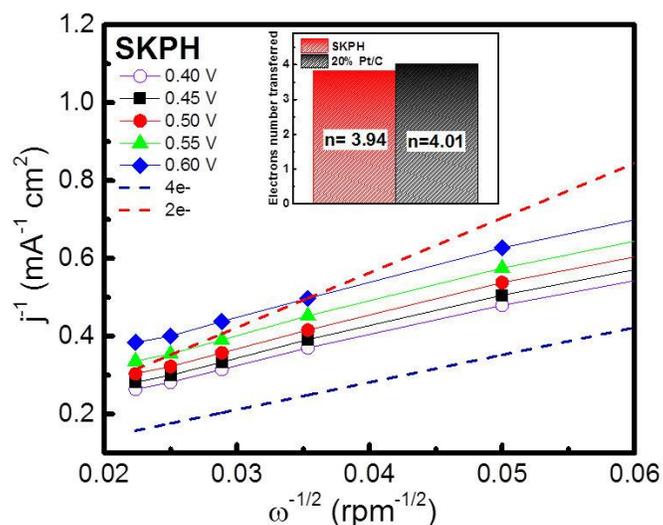


Figura. 43 Koutecky-Levich de SKPH desde 0.40 a 0.60 V y número de electrones transferidos.

En resumen, el desempeño de los ELM de esta etapa se atribuye a los tratamientos de dopaje y activación que mejoraron las propiedades de los electrocatalizadores derivados de *Sargassum sp.* mejorando su rendimiento en el electrolito alcalino. La Tabla 15 presenta los electrocatalizadores obtenidos en la Etapa 1 y 2 junto con biocarbones reportados en la

literatura. Los ELM de la Etapa 2 presentaron una densidad de corriente límite superior a los ELM de la Etapa 1.

Tabla. 15 Propiedades electroquímicas de carbones sintetizados a partir de residuos biomásicos.

Fuente de carbón	ORR			Potencial de inicio (V)	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Electrodo	Referencia
	KOH	RPM	mV s ⁻¹				
alga nori	0.1	1600	10	0.970	-6.0	RHE	[135]
levadura cerveza	0.1	1600	10	0.985	-5.6	RHE	[26]
raíz de loto	0.1	1600	10	0.860	-5.6	RHE	[31]
residuos de cuero	0.5	2000	5	0.905	-9.0	RHE	[136]
residuos de cuero	0.5	2000	5	0.875	-7.5	RHE	[137]
sangre de cerdo	0.1	1600	5	0.910	-3.4	RHE	[42]
musgo	0.1	1100	10	0.935	-4.8	RHE	[30]
quitina	0.1	1600	5	0.950	-4.8	RHE	[138]
soybeans	0.1	1600	-	0.790	-2.5	RHE	[27]
<i>Sargassum sp.</i>	0.5	2000	5	0.826	-3.1	RHE	SPY
<i>Sargassum sp.</i>	0.5	2000	5	0.838	-4.8	RHE	SDO
<i>Sargassum sp.</i>	0.5	2000	5	0.852	-3.3	RHE	SAC
<i>Sargassum sp.</i>	0.5	2000	5	0.820	-5.3	RHE	SKPH
<i>Sargassum sp.</i>	0.5	2000	5	0.838	-6.1	RHE	SKPHD

3.2.8 Estudio microestructural

La Figura 44 muestra las curvas de polarización de la ORR catalizadas por los electrocatalizadores de las Etapas 1, 2 y 3 en electrolito alcalino saturado con O₂ (0.5 M de KOH) a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ y a 2000 rpm a partir de las cuales se seleccionó SKPH para el estudio microestructural.

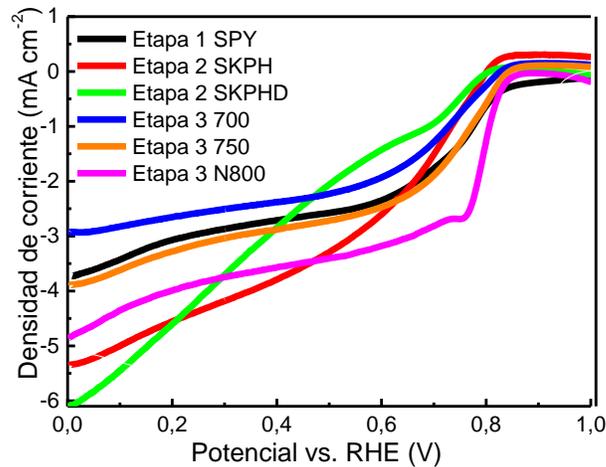


Figura. 44 ELM seleccionados para el estudio microestructural con base en su respuesta electroquímica.

Las CL de SKPH fueron estudiadas a diferentes escalas (110X, 500X, 800X, 1000X, 2000X, 5000X, 10000X, 20000X, 50000X y 70000X) de las cuales se seleccionaron empíricamente tres escalas para su estudio (800X, 2000X y 5000X). Esta selección se realizó de acuerdo con la definición de MHE, de esta forma las micrografías seleccionadas deberían tener un patrón como el mostrado en la Figura 7, la Figura 45 (a) muestra una imagen seleccionada como imagen representativa (homogénea) mientras que la Figura 45 (b) presenta un ejemplo de imagen no representativa. Como resultado de la selección y desde el concepto de MHE se encontró que las escalas 110X, 800X, 2000X y 5000X son imágenes representativas para SKPH mientras que las escalas 500X, 1000X, 10000X, 20000X, 50000X y 70000X no lo son, por esta razón fueron descartadas.

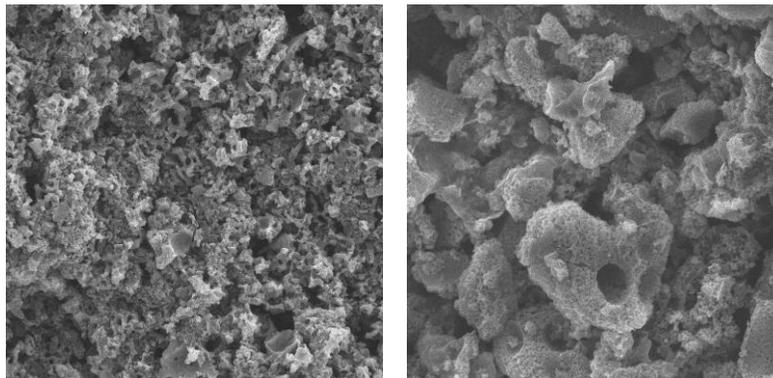


Figura. 45 (a) Imagen representativa del electrocatalizador 700 en la escala 800X (b) Imagen no representativa del electrocatalizador N800 para la escala 800X.

Las imágenes representativas seleccionadas fueron procesadas en el Software Image J en el cual cada imagen original (5120 x 3840 píxeles) se redimensionó a 3000 x 3000 píxeles con una resolución de 780 x 780 píxeles, para eliminar el texto en el pie de la imagen. Las imágenes obtenidas del Software Image J fueron binarizadas en el software Matlab mediante el método SVM (*Support Vector Machines*) el cual provee un 77.6% de exactitud en la clasificación de píxeles [96] para lo cual primero se ecualizó la imagen y luego se “*entrenó al software*” (indicándole qué parte de la imagen corresponde a la fase sólida/material y qué a la fase vacío/poro) como se muestra en la Figura 46. La binarización es el proceso de convertir una imagen a una versión reducida de la misma, donde los dos únicos colores resultantes posibles son el blanco y el negro [166]. Los poros se seleccionaron de acuerdo con la intensidad de color (escala de grises de los píxeles). La clasificación de imágenes de píxeles obtenidas de materiales heterogéneos aleatorios es un paso relevante para calcular sus propiedades físicas, como los CET, una mala clasificación afectará las propiedades calculadas [96]. Cuanto mayor sea la cantidad de puntos con los que se entrena el sistema, mejorarán la exactitud de las propiedades estudiadas mediante los CET. La Figura 47 presenta el proceso de selección y binarización de las imágenes representativas de las CL estudiadas para las escalas 800X, 2000X y 5000X, respectivamente.

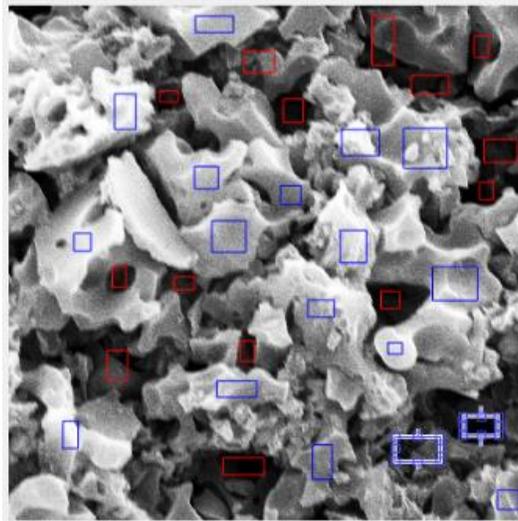


Figura. 46 Identificación de fases sólida/material y vacío/poro mediante el entrenamiento del software. En la imagen los cuadros azules representan lo que para el software será la fase sólida/material y los cuadros rojos lo que al software se le indicó corresponde a la fase vacío/poros.

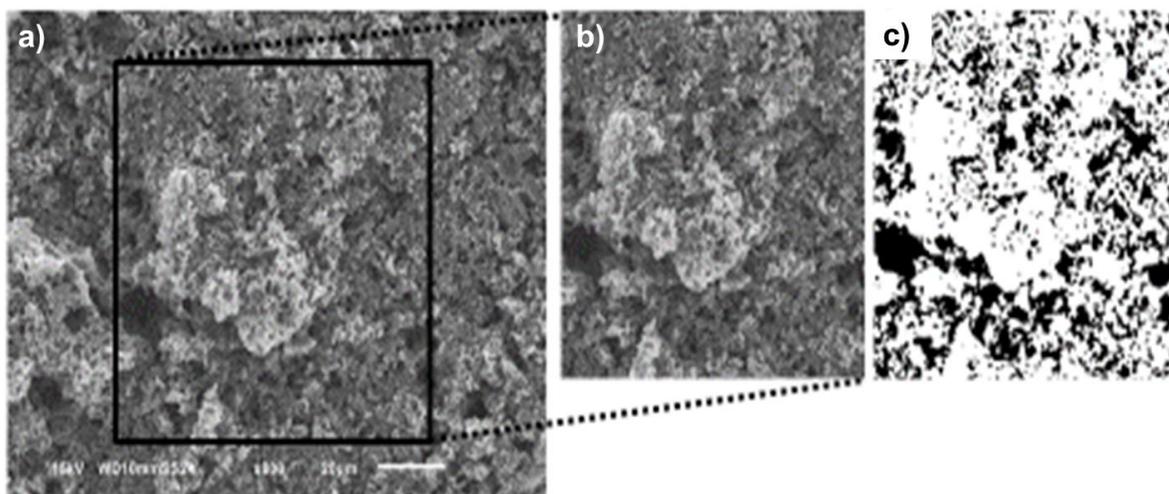


Figura. 47 Micrografía representativa de la capa catalítica de SKPH en la escala 800X (a) imagen original obtenida mediante SEM (b) imagen dimensionada a 3000 x 3000 pixeles en el software Image J 1.42 q (c) imagen binarizada en el Software Matlab mediante el método SVM.

La Figura 48 muestra las funciones de correlación promedio de las CL estudiadas, cada gráfico corresponde a una escala de la CL de SKPH y se promedian la FLP y la F2P para las fases sólida y vacía. En la figura 48(a), las funciones promedios normalizadas de las imágenes representativas 1 y 2 son muy similares, éste resultado indica que ambas micrografías describen perfectamente a SKPH en la escala 800X. En el caso de las figuras 48(b-c), desde el enfoque del estudio microestructural se trata de estructuras diferentes, pese a que las tres imágenes corresponden al mismo material.

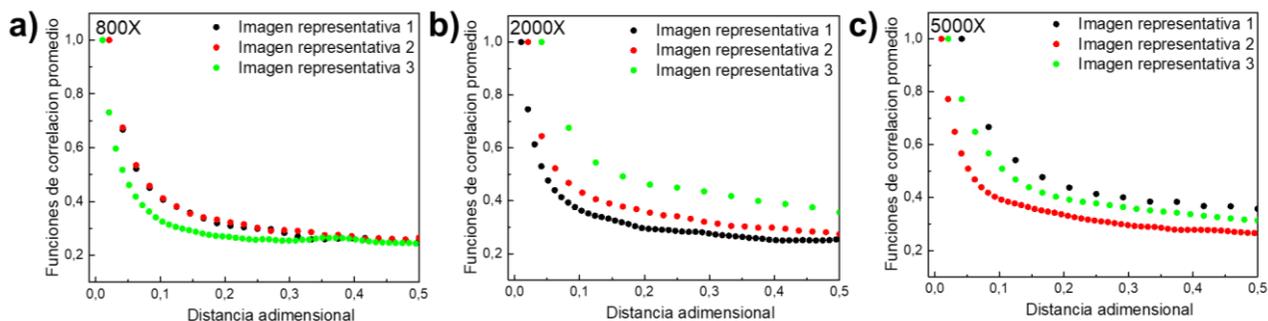


Figura. 48 Funciones de correlación promedio de las CL estudiadas para a) escala 800X, b) escala 2000X y para c) escala 5000X, en ésta las funciones promedios de la imagen representativa 2 y 3 se encuentran superpuestas.

Los coeficientes efectivos de transporte promedio obtenidos para la fase sólida y la fase vacío de las microestructuras estudiadas para la escala 800, 2000 y 5000 de SKPH se presentan en la Tabla 16, estos nos proporcionaron información cualitativa de las similitudes y diferencias del material a diferentes escalas.

Tabla. 16. CET obtenidos para la fase sólida y la fase vacío de las microestructuras estudiadas.

SKPH		
Escala	EffBLANCO	EffNEGRO
800	50	2
2000	69	0
5000	70	0

En términos generales para la fase sólida, se tienen materiales que conducen (CET = 50, 69 y 70 para las escalas 800, 2000 y 5000, respectivamente) y que son muy similares en el caso de la escala 2000 y 5000, estos coeficientes obtenidos son congruentes con la baja resistencia óhmica del material estudiado y confirma los resultados electroquímicos de mejor transporte (electrónico y protónico) en relación a los otros catalizadores (SAC, 700, 750, 800).

En la fase vacío, el CET = 2 para la escala 800 sugiere una mayor cantidad de poros en comparación con las otras escalas (2000X y 5000X) que favorecen la difusión del reactivos hacia el electrocatalizador y coincidiría con lo reportado en la literatura, confirmándose que el área superficial favorece la cantidad de sitios activos para que se lleve a cabo la ORR. Por otra parte, el CET = 0 para las escalas 2000 y 5000 de la fase vacío confirmaría que, al estar estudiando microestructuras de electrodos, el ionómero favorece la aglomeración del material, por lo que a esta escala la porosidad del electrodo no correspondería a la porosidad que pudiera determinarse mediante un análisis de área superficial en el bulk; de esta forma independientemente de los $2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial que tiene este material si la fabricación del electrodo favorece la aglomeración de los componentes, la superficie disponible y cantidad de sitios activos disponibles para que se lleve a cabo la ORR se verá reducida.

3.3 Etapa 3

3.3.1 Análisis elemental CHNS

Para una mejor comprensión de la composición elemental de los electrocatalizadores, se realizaron los análisis elementales correspondientes para determinar el porcentaje en peso de C, H, N y S. Los resultados se resumen en la Tabla 17, junto con la desviación estándar de las mediciones por triplicado a cada electrocatalizador. Los resultados indican que después del tratamiento de activación a 700, 750 y 800 °C el nitrógeno desaparece, esto se debe a que las macroalgas tienen una baja proporción de nitrógeno, lo que puede resultar en una pérdida de nitrógeno en forma de NH_3 , N_2O e incluso HCN durante el tratamiento de pirólisis [167]. Después del dopado con $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ se incorpora nitrógeno al material, se sabe que la cantidad de nitrógeno incorporado al material se puede regular modificando la temperatura de tratamiento solvotérmico. Por otro lado, las algas marinas contienen una alta cantidad de carbonato de calcio (CaCO_3) [168], lo que podría explicar los contenidos de carbono y oxígeno del material después de la pirólisis, por ejemplo las muestras pirolizadas a la temperatura más alta (800 y N800) presentan la mayor cantidad de carbono (68.86 y 80.95% en peso, respectivamente). Finalmente, el contenido de azufre es bajo para 700 y 750 (0.36 y 0.53% en peso, respectivamente) e inferior al límite de detección para 800, N700, N750 y N800. Cabe destacar que estos contenidos de carbono y azufre están de acuerdo con las cantidades encontradas en los resultados de EDS que se presentan en párrafos posteriores.

Tabla. 17 Análisis de la composición elemental de CHNS (% en peso) de los electrocatalizadores.

Muestra	Nitrógeno (wt%)	Carbono (wt%)	Hidrógeno (wt%)	Azufre (wt%)
700	0.00 ± 0.00	58.95 ± 0.01	3.49 ± 0.31	0.36 ± 0.28
750	0.00 ± 0.00	67.37 ± 0.69	2.48 ± 0.18	0.53 ± 0.07
800	0.00 ± 0.00	68.86 ± 0.36	3.62 ± 0.38	0.00 ± 0.00
N700	0.87 ± 0.07	74.58 ± 0.08	2.77 ± 0.22	0.00 ± 0.00
N750	0.71 ± 0.01	74.8 ± 0.69	1.99 ± 0.28	0.00 ± 0.00
N800	0.79 ± 0.02	80.95 ± 1.78	1.37 ± 0.09	0.00 ± 0.00

3.3.2 Análisis BET

En la Figura 49 (a) se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los electrocatalizadores las cuales exhiben una isoterma de tipo I asociada a sólidos microporosos, pero en particular N750 presenta histéresis de tipo H3 típica de sólidos que consisten en agregados o partículas aglomeradas que forman poros con forma de hendidura y/o con forma y tamaño no uniforme [169]. El método de análisis de microporos (MP) mostrado en la Figura 55 (b) confirma la existencia de microporos en su mayoría entre 0.5 y 1.0 nm. Las propiedades texturales de las isotermas se resumen en la Tabla 18. Los electrocatalizadores sintetizados muestran un área de superficie BET alta que puede contribuir a una mayor cantidad de sitios activos para que se lleve a cabo la ORR. Como era de esperarse, el área superficial aumentó conforme aumentó la temperatura, N800 presenta el área superficial más alta ($2765 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) debido a que el tratamiento ácido elimina cualquier residuo alcalino o inorgánico limpiando la estructura y favoreciendo la formación de macro y microporos [45]. De acuerdo con la revisión bibliográfica (Tabla 19), ésta es la mayor área superficial reportada para ELM sintetizados a partir de biomasa mediante tratamientos termoquímicos de activación y/o lavado ácido, usados para el estudio del desempeño de la ORR.

Tabla. 18 Tabla comparativa de ELM sintetizados a partir de biomasa mediante tratamientos termoquímicos de activación y/o lavado ácido, usados para el estudio del desempeño de la ORR.

Fuente de carbón utilizada	Nombre de la Muestra	Area superficial (m² g⁻¹)	Referencia
Quitina	C-Chitin	87	[138]
Sangre de cerdo	BP350A@C-1000	93	[42]
Musgo	TMC900	410	[30]
Alga nori	HNORI-M-AT	538	[135]
<i>Typha orientalis</i>	NCS-800	646	[35]
Levadura de cerveza	BY-Fe-A	791	[26]
Orina	URC-1000	811	[45]
Residuos de pescado	FS350Z-900	850	[170]
Soya	BCZA-900-1/2	949	[77]
Raiz de loto	N-LSC	966	[31]
Hojas de amaranto	NDC-L-800	988	[171]
<i>Undaria pinnatifida</i>	Scup-1000	1218	[84]
<i>Spirulina platensis</i>	SP-G-H-NH3-A	1610	[146]
Estropajo	AC900NH3	1695	[33]
Cabello	HC-900	1814	[37]
Residuos de cuero	AB7	2100	[133]
Residuos de cuero	AL700	2330	[137]
<i>Sargassum sp.</i>	SKPH	2765	<i>Etapa 2</i>

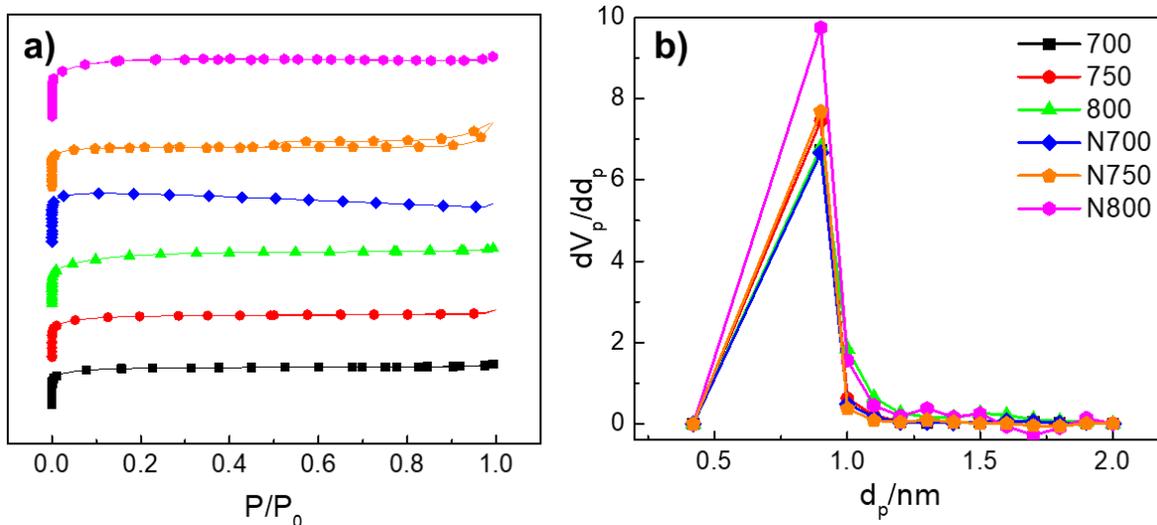


Figura. 49 (a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los ELM (b) Distribución por tamaño de microporos de electrocatalizadores con base en el método de análisis de microporos.

Tabla. 19 Propiedades texturales de las muestras sintetizadas a partir del *Sargassum sp.*

Electro-catalizadores	Área superficial, coeficiente de correlación		Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen de poro (P/P ₀ =0.990) (cm ³ g ⁻¹)
	(m ² g ⁻¹)	r		
700	1790	0.9999	1.80	0.806
750	1975	0.9998	1.85	0.912
800	2263	0.9999	1.92	1.089
N700	2513	0.9999	1.21	0.758
N750	2594	0.9999	2.54	1.244
N800	2675	0.9998	1.76	1.177

3.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La estructura de los electrocatalizadores se presenta en la Figura 50 (a-f). Las micrografías muestran una morfología similar con cavidades irregulares para los electrocatalizadores activados y para los dopados pues las temperaturas de síntesis fueron 700, 750 y 800 °C. Las imágenes muestran estructuras altamente porosas que explican los resultados del análisis de área superficial. Se puede ver que después del tratamiento de dopaje, la estructura del poro permanece sin cambios estructurales, pero para los materiales dopados Figura 54 (e-f) se muestran claramente algunos aglomerados y fragmentos que podrían deberse al tratamiento de dopaje y que explicarían la reducción del área superficial en los materiales dopados. Los espectros de EDS confirman la presencia de compuestos inorgánicos (2.29% de calcio, 1.29% de cloruro, 0.96% de sodio, 0.86% de potasio y 0.66% de magnesio) en el *Sargassum sp.*, los cuales son removidos completamente después de la activación. Además, los contenidos de carbono aumentan después de los tratamientos químicos desde un 53.67% en peso en el *Sargassum sp.*, hasta un 83.85, 85.42, 85.89, 83.20, 87.29 y 88.12% en peso para 700, 750, 800, N700, N750 y N800, respectivamente. El azufre disminuye después del tratamiento de dopaje que confirmando los resultados obtenidos mediante el análisis elemental CHNS. Por otro lado, se encontraron 0.06, 0.03, 0.04, 0.13, 0.17, 0.60% en peso de cloruro en 700, 750, 800, N700, N750 y N800, respectivamente; el cual corresponde a los remanentes del ácido clorhídrico utilizados durante el lavado ácido de los materiales. Las estructuras porosas de los ELM de esta Etapa coinciden con la porosidad observada en carbones activados obtenidos a partir de biomasa como residuos de fruta [172], palma de dátil [173], cáscara de coco verde [174] y vainas de cacao [175].

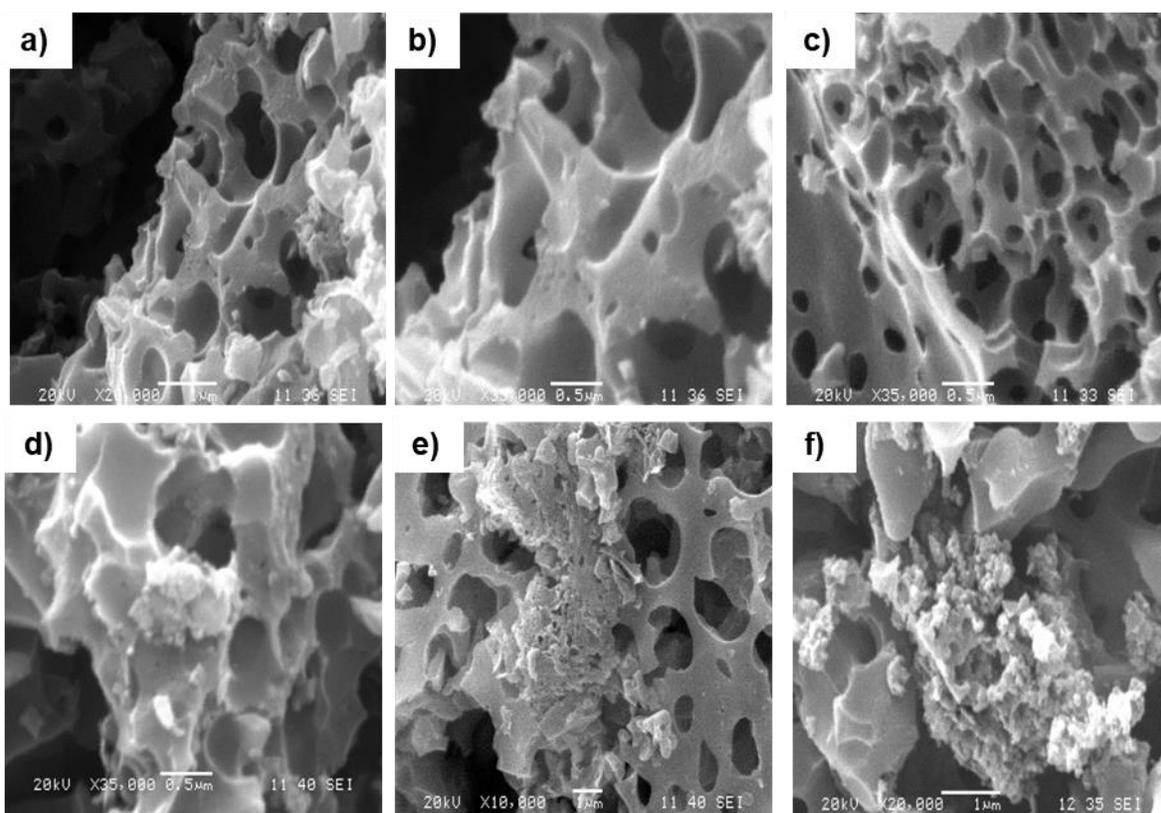


Figura. 50 Micrografías SEM de los electrocatalizadores (a) 700, (b) 750, (c) 800, (d) N700, (e) N750 y (f) N800.

3.3.4 Espectroscopía Raman y XRD

Se estudiaron los espectros Raman para comprender la estructura y la calidad de los materiales de carbono. La existencia de las bandas D y G se confirmó para las muestras de 700, 750, 800, N700, N750 y N800 y se presentan en la Figura 51 (a). La banda D (1354 cm^{-1}) corresponde a la fase desordenada sp^3 y la banda G (1588 cm^{-1}) a la fase ordenada sp^2 [176]. La banda D es más alta que la banda G para todos los electrocatalizadores y las propiedades estructurales, así como los sitios defectuosos se determinaron a través de la relación de las bandas D y G (I_D/I_G) que proporciona información de los defectos de la superficie. En particular, la muestra 700 presenta el índice más bajo ($I_D/I_G = 1.35 \pm 0.03$) que indica que tiene menos carbono de tipo sp^3 y más carbono de tipo sp^2 pues la banda D corresponde a los sitios de defectos sp^3 mientras que la banda G corresponde al carbón gráfico cristalino debido a las capas de carbón híbridos sp^2 [177]. 750 tiene un índice ligeramente superior ($I_D/I_G = 1.44 \pm 0.03$), lo que sugiere una mayor cantidad de defectos a medida que se aplican los tratamientos químicos. Finalmente, 800 resultó la muestra más

desordenada ($I_D/I_G = 1.47 \pm 0.03$) lo cual indica que el grado de desorden es afectado por la temperatura. Del mismo modo, los electrocatalizadores dopados con nitrógeno presentan una banda D con mayor intensidad, lo que deriva en un I_D/I_G de 1.40 ± 0.01 , 1.45 ± 0.01 y 1.44 ± 0.02 para N700, N750 y N800, respectivamente. Finalmente, la naturaleza desordenada de los electrocatalizadores se confirma en la Figura 57 (b) que muestra los patrones de difracción de carbono amorfo, los cuales coinciden con los patrones de difracción reportados para biocarbonos amorfos [178].

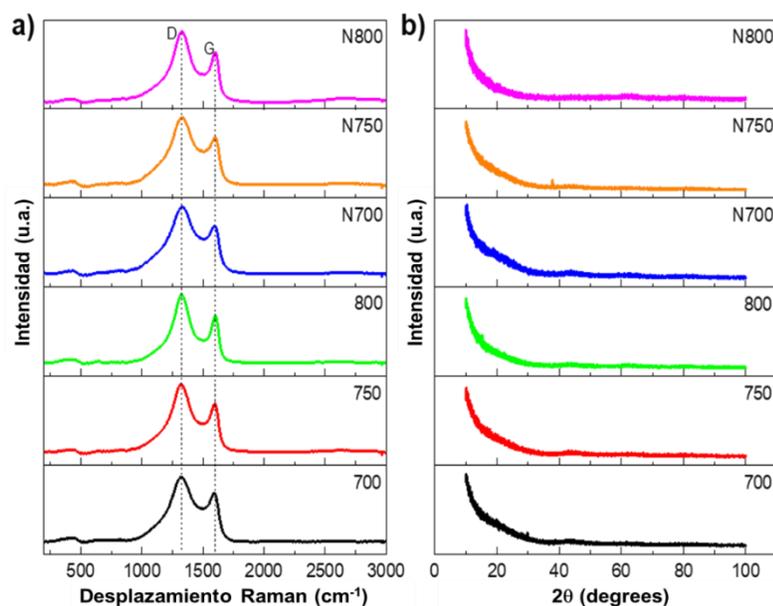


Figura. 51 (a) Espectros Raman y (b) patrones de difracción de rayos X de los electrocatalizadores sintetizados a diferentes temperaturas a partir de *Sargassum sp.*

3.3.5 XPS

Con la finalidad de estudiar la composición de la superficie y enlaces químicos presentes en los materiales se realizó espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Las concentraciones atómicas de carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre se resumen en la Tabla 20. Se obtuvieron los espectros de alta resolución para C1s, N1s y O1s y se muestran en las Figuras 52 y 53. Para el ajuste se usó el C1s como referencia a 284.5 eV. El carbono fue el elemento más abundante con 90.16, 89.63, 87.32, 89.08, 90.94 y 93.06 de porcentaje atómico (at.%) para 700, 750, 800, N700, N750 y N800, respectivamente. Los picos C1s ubicados a 284.5 ± 0.2 eV, corresponden a los enlaces de tipo C=C/C-C [85], los picos a 285.9 ± 0.1 y 287.2 ± 0.1 ,

eV se pueden asignar a los átomos de carbono amorfos y sp^2 unidos al oxígeno, respectivamente [160]. Los picos ubicados a 288.6 y 290.0 eV se pueden asignar a los enlaces C-O (O-C-O/C=O y O-C=O, respectivamente) y el pico a 291.5 ± 0.1 está relacionado con una interacción de tipo satélite $\pi - \pi^*$, que es común en carbones tratados a alta temperatura [160]. Los espectros de alta resolución para N1 mostraron picos que se asignaron de la siguiente manera: N1 de 398.1 a 399.3 eV; N2 de 399.8 a 401.2 eV y N3 de 401.1 a 402.7 eV [44]. Se observó que el tratamiento con piridina eliminó el azufre de las muestras dopadas, así como las especies de nitrógeno N1 aumentando el N2. Este aumento en la especie N1 y disminución del N2 se reporta como resultado de la variación de temperatura durante los tratamientos termoquímicos.

Tabla. 20 Información de la composición química de la superficie de los electrocatalizadores antes (700, 750 y 800) y después del dopado con C_5H_5N (N700, N750 y N800) obtenida a partir del XPS.

Composición elemental (at.%)					Estados químicos del nitrógeno Concentración relativa (%) y energía de enlace (eV)		
Muestra	C1s	O1s	S2p	N1s	N1	N2	N3
700	90.16	6.83	2.24	0.77	15.8 (399.3)	57.4 (399.9)	26.7 (402.7)
750	89.63	6.88	2.22	1.27	25.5 (398.1)	41.5 (400.06)	33.0 (402.7)
800	87.32	8.11	3.12	1.45	19.1 (399.3)	56.2 (400.02)	24.7 (402.7)
N700	89.08	8.27	0.00	2.65	-- (--)	77.3 (399.98)	22.7 (402.7)
N750	90.94	7.22	0.00	1.84	-- (--)	77.6 (400)	22.4 (402.7)
N800	93.06	6.19	0.00	0.75	-- (--)	73.7 (399.93)	26.3 (402.7)

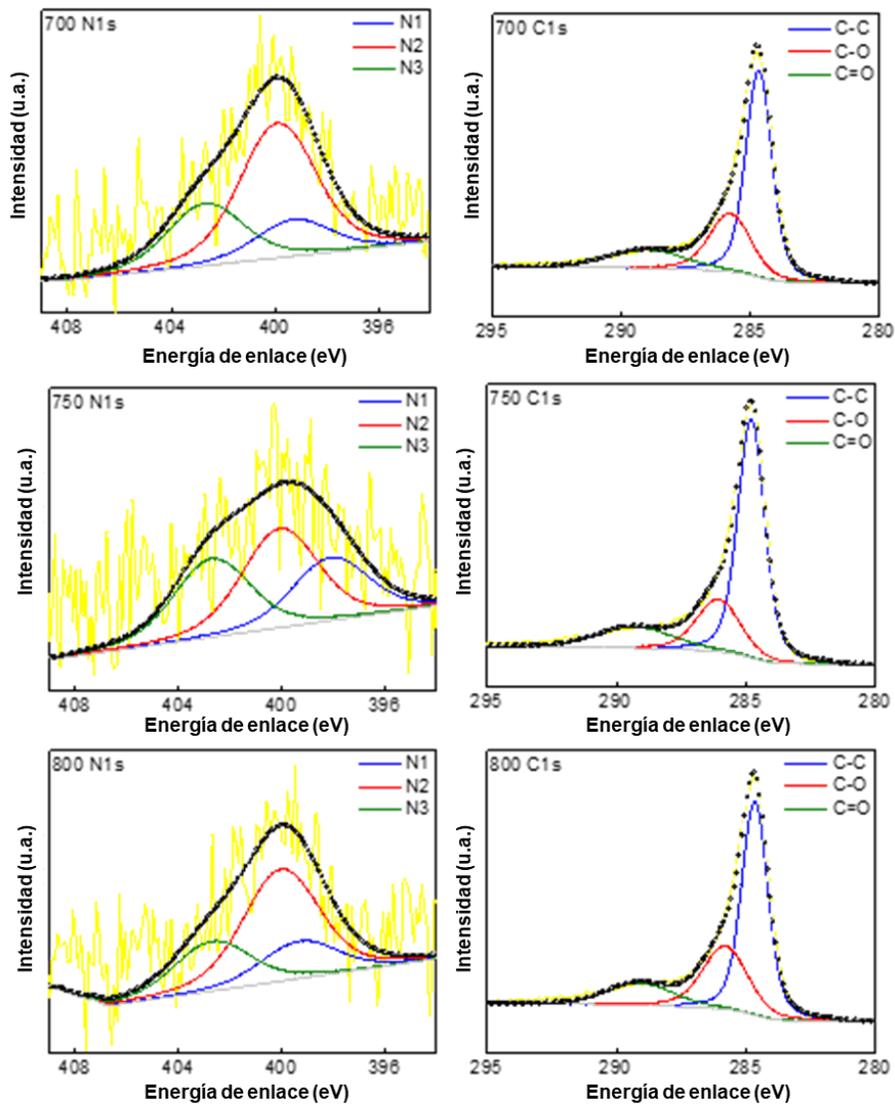


Figura. 52 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, N1s y O1s de las muestras activadas (700, 750 y 800).

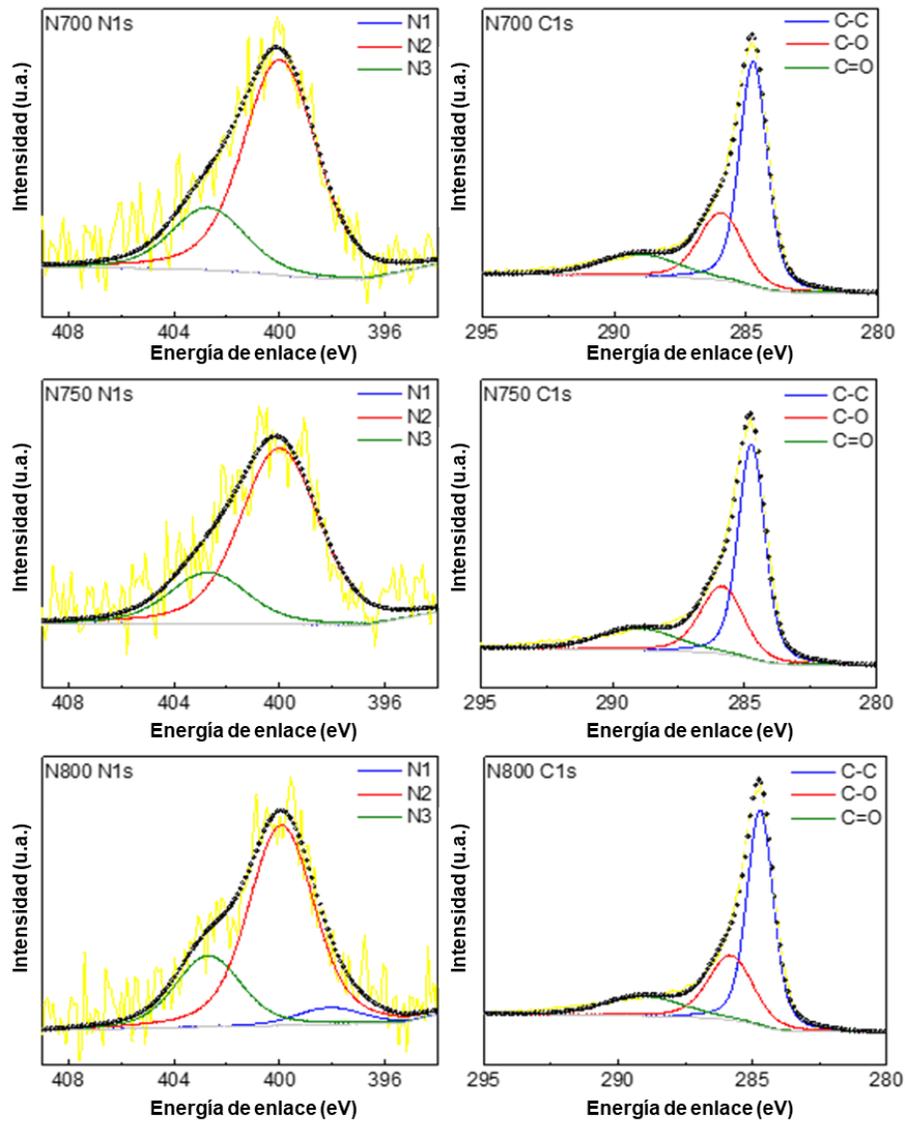


Figura. 53 Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, N1s y O1s de las muestras dopadas (N700, N750 y N800).

3.3.6 Caracterización electroquímica

La actividad catalítica de los electrocatalizadores sintetizados se estudió mediante la técnica de electrodo de disco giratorio (RDE) en un sistema convencional de tres electrodos mediante voltamperometrías de barrido lineal (LSV). La Figura 54 (a) muestra las curvas de polarización de la ORR catalizada por 700, 750, 800, N700, N750, N800 y 10% de Pt/C comercial en electrolito alcalino saturado con O_2 (0.5 M de KOH) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y a 2000 rpm. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente bajo las mismas condiciones y las corrientes de fondo fueron sustraídas. Los valores de densidad de corriente se determinaron a 0.0 V, y el potencial de inicio se determinó en el primer punto en que apareció la corriente de reducción de oxígeno [131], los parámetros electroquímicos se resumen en la Tabla 21. De acuerdo con los resultados de las LSV, la densidad de corriente aumentó a medida que aumentó la velocidad de rotación, pero ninguna de las muestras alcanzó la corriente límite en la zona difusiva.

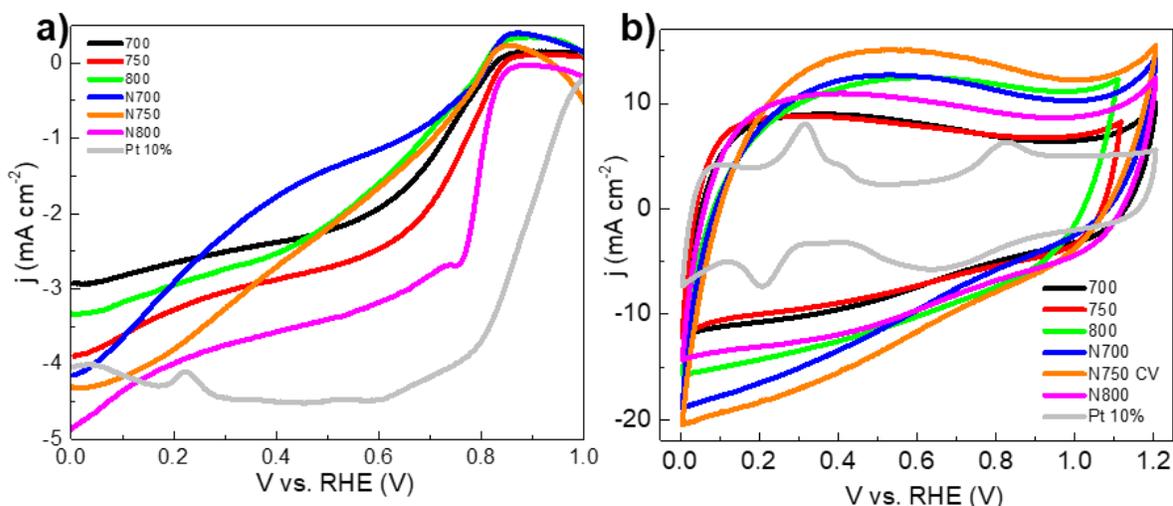


Figura. 54 (a) LSV de los ELM a 2000 rpm y 5 mV s^{-1} en solución 0.5 M de KOH saturada con O_2 (las corrientes de fondo han sido sustraídas) y (b) CV en electrolito alcalino saturado de N_2 (0.5 M de KOH) a 20 mV s^{-1} (ambos gráficos comparados vs 10% Pt/C comercial).

Tabla. 21 Parámetros de los ELM para la ORR.

Electrocatalizadores	Densidad de corriente (mA cm ⁻² at 0.0 V)	Potencial de inicio (V vs. RHE)
700	-2.93	0.827
750	-3.89	0.828
800	-3.34	0.843
N700	-4.15	0.812
N750	-4.32	0.811
N800	-4.87	0.870
10% Pt	-4.03	1.010

Como se observa en las curvas de polarización de la ORR, la temperatura de pirólisis juega un papel importante en la actividad de ORR. Los ELM no dopados como los dopados con nitrógeno mostraron un buen desempeño para la ORR. Como se esperaba, la cinética de reacción más lenta se presentó a la temperatura más baja de síntesis en la muestra 700 cuyo pico de reducción catódica aparece a 0.827 V, derivando en una corriente máxima de -2.93 mA cm⁻². Sin embargo, el dopado de la muestra mejoró el desempeño, ya que la muestra N700 presentó una densidad de corriente de -4.15 mA cm⁻² aunque con un potencial más negativo (0.812 V) que podría estar asociado al bajo contenido de nitrógeno en el *bulk* del ELM determinado mediante el análisis orgánico elemental (0.87 ± 0.07). Además, los electrocatalizadores sintetizados a 750 °C, presentaron una mayor densidad de la corriente si se comparan los resultados contra las muestras sintetizadas a 700 °C, ya que la densidad de corriente aumenta en un 33% (-3.89 mA cm⁻²) probablemente debido a su mayor área superficial, contenido de nitrógeno y desorden del material (de acuerdo con los resultados de la espectroscopía Raman) mientras que el potencial de inicio permaneció en el mismo valor (0.828 V) para estos materiales. De la misma manera, cuando se dopó la muestra 750 (N750) ésta aumentó su densidad de corriente a -4.32 mA cm⁻², pero su potencial de inicio resultó más negativo (0.811 V). Finalmente, a las temperaturas más altas, las muestras 800 y N800 muestran un potencial de inicio más positivo. En particular, la muestra N800 muestra una curva bien definida que muestra la mejor actividad para la ORR

la cual puede atribuirse a su área superficial que es la más alta entre todas las muestras ($2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), la cual provee abundantes sitios activos para la ORR [179]. En resumen, el orden de actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados en términos de su densidad de corriente es $\text{N800} > \text{N750} > \text{N700} > 750 > 800 > 700$, mientras que el potencial de inicio disminuye en el siguiente orden: $\text{N800} > 800 > 750 > 700 > \text{N700} > \text{N750}$. Este comportamiento no se encuentra reportado en la literatura debido a que el uso de piridina como agente de dopado del carbón activado proveniente del *Sargassum sp.* es la aportación al conocimiento de este trabajo. En general, el desempeño para la ORR de los electrocatalizadores es atribuido a su estructura, la cual provee de una gran cantidad de sitios activos que facilitan la difusión de oxígeno y el transporte de electrones.

Las voltamperometrías cíclicas de los electrocatalizadores en electrolito alcalino saturado de N_2 (0.5 M KOH) a 20 mV s^{-1} y temperatura ambiente se presentan en la Figura 54 (b), los ELM activados exhibieron una forma pseudo-rectangular asociada a una buena distribución de carga en la matriz de carbono poroso, buena conductividad electrónica y estructura porosa de fácil acceso [180], mientras que las muestras dopadas presentaron un comportamiento más resistivo que capacitivo.

Los gráficos de Koutecky-Levich (K-L) de los ELM de la etapa 3, se presentan en la Figura 55. De acuerdo con las pendientes de las gráficas K-L, el número de transferencia de electrones ORR promedio (Figura 56) para cada electrocatalizador resultó 3.4, 3.1, 3.5, 1.2, 2.2 y 3.7 para 700, 750, 800, N700, N750 y N800, respectivamente. Lo cual indica una dependencia de primer orden entre las cinéticas de las muestras 700, 750, 800 y N800 a potenciales de 0.2 a 0.5 V vs. RHE que sugieren un mecanismo de reducción vía cuatro electrones. ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$). Para estos ELM, a medida que aumenta el potencial los electrones transferidos disminuyen a alrededor de 3.5, por lo tanto, ambos mecanismos coexisten vía 2 y 4 electrones, mientras que la cinética de reacción de N700 y N750 sigue un mecanismo más cercano a una transferencia de 2 electrones a potenciales inferiores a 0.55 V. El número de electrones transferidos es superior a lo reportado para nanotubos de carbono dopados con piridina (3.63, 3.20, 2.76) y evaluados para la ORR [181].

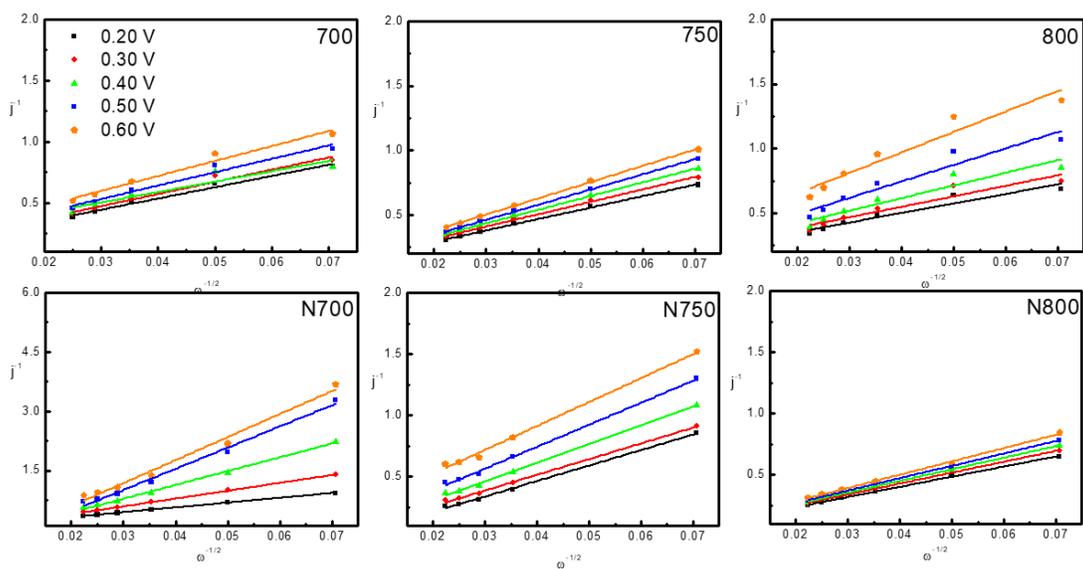


Figura. 55 Gráficos de K-L de j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ obtenidas a partir de las LSV de los electrocatalizadores.

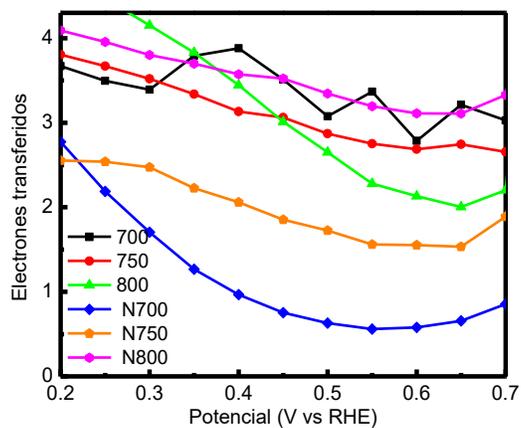


Figura. 56 Número de electrones transferidos obtenidos a partir de las gráficas de K-L para cada electrocatalizador sintetizado.

3.3.7 Estudios en celda completa

La Figura 57 presenta las curvas de polarización de la celda de combustible y la densidad de potencia de la MEA con ELM a 30 °C y 100% de humedad relativa utilizando los gases H₂ y O₂. En la Tabla 22 se proporciona un resumen de los parámetros de celda para cada cátodo. Todas las muestras superaron el potencial de inicio de la muestra 700, lo que indica una mayor actividad debido al efecto de dopaje con N y al aumento de la temperatura de pirólisis. El dopaje de la muestra 700 influyó en la forma de la curva de polarización, donde el N700 demostró una actividad más alta (potencia máxima de 9.427 mW cm⁻² y 0.793 V) que 700. Tanto 750 como el N750 mostraron una densidad de corriente similar (-21 mA cm⁻²) pero una densidad de potencia diferente (6.189 y 8.570 mW cm⁻²). A 0.8 V, N750 presentó mejor desempeño que 750, pero en la zona de transporte de masa 750 presenta el mejor desempeño. Aunque 800 y N800 son las temperaturas más altas y, en particular, N800 tiene el área de superficie BET más alta (2675.4 m² g⁻¹), estos ELM presentaron densidades de límite a bajo potencial (a partir de 0.55 V), mientras que 700 y 750 no presentan densidad de corriente límite. Cabe destacar que los cátodos con baja carga (750 = 1.14 mg cm⁻² y N750 = 1.59 mg cm⁻²) presentaron el mejor rendimiento, por lo que se sugiere como trabajo futuro la optimización de la carga de ELM del electrodo, ya que tanto la carga del catalizador de ánodo como del cátodo deben ser constantes.

En resumen, el rendimiento aumenta al aumentar la temperatura de 700 a 750 °C; sin embargo, un aumento adicional de temperatura a 800 °C reduce la densidad de potencia (5.856 mW cm⁻²). Por otra parte, el tratamiento de dopaje de las muestras favorece la densidad de potencia para cada temperatura, de modo que la densidad de potencia máxima alcanzada de la MEA preparada a partir de ELM fue de 12.72 mW cm⁻² (N700), la cual es cercana a la de la MEA de 46% Pt/C comercial en el ánodo y el cátodo, la cual exhibió una densidad de potencia de 14.42 mW cm⁻². El desempeño de N750 se atribuye al contenido de N3 (22.4% en peso), a su alta área superficial (2594.3 m² g⁻¹) y a la estructura altamente desordenada encontrada mediante el análisis por espectroscopia Raman. Al comparar la densidad de corriente exhibida por el Pt/C comercial (-42 mA cm⁻²), los ELM 750 y N750 resultan competitivos al presentar -39 y -33 mA cm⁻², respectivamente; al mismo tiempo que su costo de producción los convierte en electrocatalizadores económicamente viables para las AFC, al mismo tiempo que en una solución para la disposición del residuo altamente

disponible en las costas del Caribe Mexicano. Pese a que las condiciones de síntesis y estudios en celda completa no son comparables debe mencionarse que se ha reportado carbón mesoporoso dopado con heteroátomos como cátodo en MEA y probado en H_2/O_2 a temperatura ambiente el cual alcanza una densidad de potencia máxima de $\sim 20 \text{ mW cm}^{-2}$.

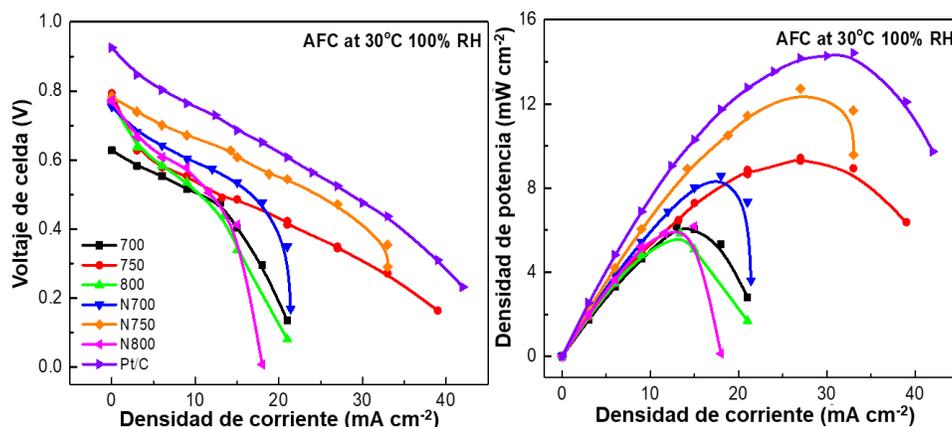


Figura. 57 (a) Curvas de polarización y (b) curvas de densidad de potencia a 30 °C y 100% de humedad relativa utilizando los gases H_2 y O_2 .

Tabla. 22 Parámetros en celda completa de los ELM probados a 30 °C y 100% humedad relativa utilizando los gases H_2 y O_2 .

ELM	I_{\max} (mA cm^{-2})	OCV (V vs. RHE)	P_{\max} (mW cm^{-2})	P_{\max} (mW cm^{-2})
700	-21	0.627	6.189	6.189
750	-39	0.793	9.427	9.427
800	-21	0.784	5.856	5.856
N700	-21	0.754	8.570	8.570
N750	-33	0.784	12.723	12.723
N800	-18	0.774	6.189	6.189
46% Pt/C	-42	0.925	14.422	14.422

CONCLUSIONES

Se sintetizaron 11 electrocatalizadores a partir de un residuo biomásico altamente disponible. De acuerdo con el análisis morfológico, fisicoquímico, electroquímico y en celda completa mostrado por los materiales sintetizados se confirmó que mediante los tratamientos de activación y dopado es posible mejorar las propiedades electrocatalíticas de los ELM sintetizados a partir de *Sargassum sp.* favoreciendo el desempeño de la ORR en medio alcalino, además se concluye que la activación química de acuerdo con el método utilizado para los ELM de las etapas 2 y 3 aumenta en gran manera el área superficial. Por otra parte, 700 °C es la temperatura óptima para la síntesis de carbones a partir del *Sargassum sp.* debido a la estabilidad del material a partir de los 550 °C y a su rendimiento del 42.15 wt.% a 700 °C. Si se disminuye la temperatura se obtiene un mayor rendimiento; sin embargo, disminuye la cantidad de microporos [45], el N2 desaparece y N3 es la especie predominante [163].

Los biocarbones activados obtenidos a partir del *Sargassum sp.* son microporosos y mediante EDS se descarta la presencia de componentes inorgánicos que pudieran influenciar su respuesta electroquímica. Si se aumenta la temperatura de activación a 800 °C es posible obtener 80.95 wt.% de carbón en el *bulk* y 2675 m² g⁻¹ de área superficial. Todos los electrocatalizadores presentan un alto grado de desorden de acuerdo con la relación I_D/I_G obtenida a partir de la banda D y G en la espectroscopía Raman.

El dopado mejora la respuesta electroquímica de los materiales en términos de la densidad de corriente, en este sentido, la mejor respuesta electroquímica obtenida en términos de potencial de inicio la tiene el material activado a 800 °C y dopado con piridina N800 (0.870 V); sin embargo, la mejor densidad de corriente se obtiene al activar a 700 °C y dopar con hidracina (SKPHD) con una densidad de corriente de -6.1 mA cm⁻² a 0.0 V vs. RHE superior a la del Pt comercial al 20% estudiado a las mismas condiciones.

En la Etapa 3, los tratamientos de activación con KOH y dopado con C₅H₅N permitieron aumentar el área superficial a 2513, 2594 y 2675 m² g⁻¹ para N700, N750 y N800, respectivamente. Mientras que se observó una tendencia en la disminución de su área superficial y volumen de poros de acuerdo a lo siguiente 800 > N800 > 750 > N750 > 700 > N700. El rendimiento de ORR de los electrocatalizadores en términos de densidad de

corriente es N800> N750> N700> 750> 800> 700, mientras que el potencial de inicio disminuye en el siguiente orden: N800> 800> 750> 700> N700> N750. N800 presentó el mejor rendimiento de ORR ya que exhibió el potencial de inicio más alto (0.870 V) y la densidad de corriente más alta a 0.0 V vs. RHE (-4.87 mA cm⁻²), este valor de densidad de corriente es más alto que del 10% de Pt/C comercial (-4.0 mA cm⁻²).

El desempeño de MEA preparada con el ELM sintetizado a 700 °C y dopado con C₅H₅N fue de 12.72 mW cm⁻², y es cercano al desempeño de la MEA de Pt/C 46% comercial en ánodo y cátodo (14.42 mW cm⁻²). De esta forma, una baja carga de catalizador en la MEA podría influenciar positivamente el desempeño de los materiales en celda completa.

Los coeficientes efectivos obtenidos mediante el estudio microestructural a SKPH (CET = 50, 69 y 70) confirmaron la baja resistencia óhmica que favorece el transporte electrónico de SKPH; así como la conectividad interna asociada al área superficial que favorece la difusión de oxígeno hacia el electrocatalizador. El CET = 0 para la fase vacío sugiere la aglomeración de los componentes por lo que en este electrodo la ORR se verá disminuída debido a la baja cantidad de sitios activos disponibles, a partir de estos resultados y con el objetivo de proponer capas catalíticas más eficientes, se sugiere un estudio a escala nanométrica (mediante TEM) para obtener información de la fase sólida y fase vacío.

En general, el desempeño de los ELM se atribuye a su alta área superficial, el contenido de nitrógeno, la estructura defectuosa y las especies de N₃ encontradas. Por otra parte, los resultados de los ELM sintetizados exhiben propiedades que indican que hay un vasto potencial no explorado de estos ELM como electrodos capacitores, en aplicaciones de purificación de agua, adsorción de CO₂ y metales, así como en el área de almacenamiento de hidrógeno en donde el uso de este residuo biomásico convertiría en un área de oportunidad a lo que por ahora es visto como un problema ambiental.

REFERENCIAS

1. Zaidi J, Matsuura T (2010) *Polymer Membranes for Fuel Cells*. Springer US
2. Srinivasan S (2006) *Fuel cells: from fundamentals to applications*. Springer US
3. Escobar B, Pérez-Salcedo KY, Alonso-Lemus IL, et al (2017) N-doped porous carbon from *Sargassum* spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 42:30274–30283. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.240>
4. Pérez-Salcedo KY, Alonso-Lemus IL, Quintana P, et al (2018) Self-doped *Sargassum* spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.073>
5. Pérez-Salcedo KY, Shi X, Kannan AM, et al (2019) N-doped porous carbon from *Sargassum* spp. As efficient metal-free electrocatalysts for O₂ reduction in alkaline fuel cells. *Energies* 12:. <https://doi.org/10.3390/en12030346>
6. Ge X, Sumboja A, Wu D, et al (2015) Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal* 5:4643–4667. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00524>
7. Chisaka M, Yamamoto Y, Itagaki N, Hattori Y (2018) Active Site Formation for Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Support-Free Titanium Oxynitride with Boosted Activity in Acidic Media. *ACS Appl Energy Mater* 1:211–219. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00100>
8. Badosz TJ, Ren TZ (2017) Porous carbon modified with sulfur in energy related applications. *Carbon* N Y 118:561–577. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.095>
9. F.J. Rodriguez Varela, O. Solorza Feria EHP (2010) *Celdas de Combustible*
10. X. Shi, K. Y. Pérez-Salcedo, S. Hanif, R. Anwar, L. Cindrella, N. Iqbal, S. Jose AMK (2018) Progress on the Functionalization of Carbon Nanostructures for Fuel Cell Electrocatalysts. In: *Advanced Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells*. pp 215–234
11. Lv H, Li D, Strmcnik D, et al (2016) Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction. *Nano Energy* 29:149–165. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.008>
12. Raj CR, Samanta A, Noh SH, et al (2016) Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A* 4:11156–11178. <https://doi.org/10.1039/c6ta03300h>
13. Takei C, Kakinuma K, Kawashima K, et al (2016) Load cycle durability of a graphitized carbon black-supported platinum catalyst in polymer electrolyte fuel cell cathodes. *J Power Sources* 324:729–737. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.117>
14. Zhiani M, Gasteiger HA, Piana M, Catanorchi S (2011) Comparative study between platinum supported on carbon and non-noble metal cathode catalyst in alkaline direct ethanol fuel cell (ADEFC). *Int J Hydrogen Energy* 36:5110–5116. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.079>
15. Nilekar AU, Xu Y, Zhang J, et al (2007) Bimetallic and ternary alloys for

- improved oxygen reduction catalysis. *Top Catal* 46:276–284. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9001-z>
16. Härk E, Jäger R, Kasatkin PE, et al (2017) The electrochemical activity of two binary alloy catalysts toward oxygen reduction reaction in 0.1 M KOH. *J Solid State Electrochem.* <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3720-2>
 17. Burkitt R, Whiffen TR, Yu EH (2016) Iron phthalocyanine and MnOx composite catalysts for microbial fuel cell applications. *Appl Catal B Environ* 181:279–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.010>
 18. Fuel Cell Stores (2019) Carbon Black - Vulcan XC 72. In: Carbon Black - Vulcan XC 72. <https://www.fuelcellstore.com/vulcan-xc72>. Accessed 6 May 2019
 19. Sigma-Aldrich Carbon nanotube, multi-walled. In: >90% carbon basis, D × L 110-170 nm × 5-9 μm. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/659258?lang=en®ion=US>. Accessed 9 Sep 2019
 20. Sigma-Aldrich Carbon nanotube, single-walled. In: ≥89% carbon basis (≥99% as carbon Nanotub. 0.7-1.3 nm Diam. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/704113?lang=en®ion=US>. Accessed 9 Sep 2019
 21. Fuel Cell Store 10% Platinum Ruthenium on Vulcan. <https://www.fuelcellstore.com/10-platinum-ruthenium>. Accessed 9 Sep 2019
 22. Fuel Cell Store 20% Platinum Ruthenium on Vulcan. <https://www.fuelcellstore.com/20-platinum-ruthenium>. Accessed 9 Sep 2019
 23. Fuel Cell Store 30% Platinum Ruthenium on Vulcan. <https://www.fuelcellstore.com/30-platinum-ruthenium>. Accessed 9 Sep 2019
 24. Fuel Cell Store (2019) 20% Platinum on Vulcan XC-72R. <https://www.fuelcellstore.com/20-platinum-carbon-xc-72r>. Accessed 9 Sep 2019
 25. Fuel Cell Store 40% Platinum on Vulcan XC-72R. <https://www.fuelcellstore.com/40-platinum-carbon-xc-72r>. Accessed 9 Sep 2019
 26. Wang G, Peng H, Qiao X, et al (2016) Biomass-derived porous heteroatom-doped carbon spheres as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy* 41:14101–14110. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.023>
 27. Guo CZ, Liao WL, Chen CG (2014) Design of a non-precious metal electrocatalyst for alkaline electrolyte oxygen reduction by using soybean biomass as the nitrogen source of electrocatalytically active center structures. *J Power Sources* 269:841–847. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.024>
 28. Chen P, Wang L-K, Wang G, et al (2014) Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci* 7:4095–4103. <https://doi.org/10.1039/C4EE02531H>
 29. Liu Y, Ruan J, Sang S, et al (2016) Iron and nitrogen co-doped carbon derived from soybeans as efficient electro-catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 215:388–397.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.090>
30. Zhou L, Fu P, Wen D, et al (2016) Self-constructed carbon nanoparticles-coated porous biocarbon from plant moss as advanced oxygen reduction catalysts. *Appl Catal B Environ* 181:635–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.035>
 31. Weththasinha HABMD, Yan Z, Gao L, et al (2017) Nitrogen doped lotus stem carbon as electrocatalyst comparable to Pt/C for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 42:20560–20567. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.011>
 32. Konwar LJ, Sugano Y, Chutia RS, et al (2016) Sustainable synthesis of N and P co-doped porous amorphous carbon using oil seed processing wastes. *Mater Lett* 173:145–148. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.032>
 33. Li J, Wang S, Ren Y, et al (2014) Nitrogen-doped activated carbon with micrometer-scale channels derived from luffa sponge fibers as electrocatalysts for oxygen reduction reaction with high stability in acidic media. *Electrochim Acta* 149:56–64. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.089>
 34. Gao S, Geng K, Liu H, et al (2015) Transforming organic-rich amaranthus waste into nitrogen-doped carbon with superior performance of the oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci* 8:221–229. <https://doi.org/10.1039/C4EE02087A>
 35. Chen P, Wang L-K, Wang G, et al (2014) Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci* 7:4095–4103. <https://doi.org/10.1039/C4EE02531H>
 36. Zheng X, Cao X, Wu J, et al (2016) Yolk-shell N/P/B ternary-doped biocarbon derived from yeast cells for enhanced oxygen reduction reaction. *Carbon N Y* 107:907–916. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.102>
 37. Chaudhari KN, Song MY, Yu JS (2014) Transforming hair into heteroatom-doped carbon with high surface area. *Small* 10:2625–2636. <https://doi.org/10.1002/smll.201303831>
 38. Wang R, Wang H, Zhou T, et al (2015) The enhanced electrocatalytic activity of okara-derived N-doped mesoporous carbon for oxygen reduction reaction. *J Power Sources* 274:741–747. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.049>
 39. Guo C, Hu R, Liao W, et al (2017) Protein-enriched fish “biowaste” converted to three-dimensional porous carbon nano-network for advanced oxygen reduction electrocatalysis. *Electrochim Acta* 236:228–238. <https://doi.org/http://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.169>
 40. Fang Y, Wang H, Yu H, Peng F (2016) Electrochimica Acta From chicken feather to nitrogen and sulfur co-doped large surface bio-carbon floccs: an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 213:273–282. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.121>
 41. Guo C, Liao W, Li Z, Chen C (2015) Exploration of the catalytically active site structures of animal biomass-modified on cheap carbon nanospheres for oxygen reduction reaction with high activity, stability and methanol-tolerant performance in alkaline medium. *Carbon N Y* 85:279–288.

- <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.01.007>
42. Zheng J, Guo C, Chen C, et al (2015) High content of pyridinic- and pyrrolic-nitrogen-modified carbon nanotubes derived from blood biomass for the electrocatalysis of oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochim Acta* 168:386–393. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.173>
 43. Elmouwahidi A, Vivo-Vilches JF, Pérez-Cadenas AF, et al (2016) Free metal oxygen-reduction electro-catalysts obtained from biomass residue of the olive oil industry. *Chem Eng J* 306:1109–1115. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.042>
 44. Alonso-Lemus IL, Rodríguez-Varela FJ, Figueroa-Torres MZ, et al (2016) Novel self-nitrogen-doped porous carbon from waste leather as highly active metal-free electrocatalyst for the ORR. *Int J Hydrogen Energy* 41:23409–23416. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.033>
 45. Chaudhari NK, Song MY, Yu J-S (2015) Heteroatom-doped highly porous carbon from human urine. *Sci Rep* 4:5221. <https://doi.org/10.1038/srep05221>
 46. Song MY, Park HY, Yang DS, et al (2014) Seaweed-derived heteroatom-doped highly porous carbon as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *ChemSusChem* 7:1755–1763. <https://doi.org/10.1002/cssc.201400049>
 47. Yu W, Wang H, Liu S, et al (2016) N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for high-capacity supercapacitors and battery anodes. *J Mater Chem A* 4:5973–5983. <https://doi.org/10.1039/C6TA01821A>
 48. Arduz Mendieta P (2017) Activación química de carbón de leña de quebracho colorado de Villamontes. *Cienc Sur* 3:1–9
 49. Raymundo-Piñero E, Azais P, Cacciaguerra T, et al (2005) KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon N Y* 43:786–795. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.005>
 50. Dicks AL (2006) The role of carbon in fuel cells. *J Power Sources* 156:128–141. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.054>
 51. Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F (2004) Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 241:15–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007>
 52. Yoon S-H, Lim S, Song Y, et al (2004) KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon N Y* 42:1723–1729. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.006>
 53. Leng C, 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* 6:57075–57083. <https://doi.org/10.1039/C6RA07490A>
 54. Kierzek K, Frackowiak E, Lota G, et al (2004) Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation. *Electrochim Acta* 49:515–523. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.026>
 55. Frackowiak E, Delpeux S, Jurewicz K, et al (2002) Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation. *Chem Phys Lett* 361:35–41. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00684-X](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00684-X)
 56. Vilaplana-Ortego E, Lillo-Ródenas MA, Alcañiz-Monge J, et al (2009) Isotropic petroleum pitch as a carbon precursor for the preparation of activated carbons

- by KOH activation. *Carbon N Y* 47:2141–2142. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.020>
57. Tan Z, Chen G, Zhu Y (2015) Carbon-Based Supercapacitors Produced by the Activation of Graphene. In: *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 211–225
 58. Pintor MJ, Jean-Marius C, Jeanne-Rose V, et al (2013) Preparation of activated carbon from *Turbinaria turbinata* seaweeds and its use as supercapacitor electrode materials. *Comptes Rendus Chim* 16:73–79. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.12.016>
 59. Surahmanto F, Saptoadi H, Sulisty H, Rohmat TA (2017) Effect of heating rate on the slow pyrolysis behaviour and its kinetic parameters of oil-palm shell. *Int J Renew Energy Res* 7:1138–1144
 60. Rodriguez Correa C, Otto T, Kruse A (2017) Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. *Biomass and Bioenergy* 97:53–64. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.12.017>
 61. Otowa T, Tanibata R, Itoh M (1993) Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon. *Gas Sep Purif* 7:241–245. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)80024-Q](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)80024-Q)
 62. Li M, Li W, Liu S (2011) Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. *Carbohydr Res* 346:999–1004. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2011.03.020>
 63. El-Hendawy A-NA (2009) An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb²⁺ cations. *Appl Surf Sci* 255:3723–3730. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.034>
 64. Elmouwahidi A, Zapata-Benabith Z, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C (2012) Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresour Technol* 111:185–190. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.010>
 65. Maciá-Agulló JA, Moore BC, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A (2004) Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon N Y* 42:1367–1370. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.013>
 66. Lv Y, Zhang F, Dou Y, et al (2012) A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitor application. *J Mater Chem* 22:93–99. <https://doi.org/10.1039/C1JM12742J>
 67. 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* 58:34–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.330>
 68. Yang D-S, Bhattacharjya D, Inamdar S, et al (2012) Phosphorus-Doped Ordered Mesoporous Carbons with Different Lengths as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *J Am Chem Soc* 134:16127–16130. <https://doi.org/10.1021/ja306376s>
 69. Muhoza JP, Ma H, Kalakodio L, Mumbengegwi D (2017) Enhancing Catalyst Efficiency of Activated Carbon for Oxygen Reduction Reaction in Air Cathode Microbial Fuel Cell Application. *Int J Waste Resour* 07:

- <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000315>
70. Liu G, Li X, Lee J-W, Popov BN (2011) A review of the development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC. *Catal Sci Technol* 1:207. <https://doi.org/10.1039/c0cy00053a>
 71. Yan L, Yu J, Houston J, et al (2017) Biomass derived porous nitrogen doped carbon for electrochemical devices. *Green Energy Environ* 2:84–99. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.03.002>
 72. Liu F, Peng H, You C, et al (2014) High-performance doped carbon catalyst derived from nori biomass with melamine promoter. *Electrochim Acta* 138:353–359. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.098>
 73. Zhao J, Liu Y, Quan X, et al (2017) Nitrogen-doped carbon with a high degree of graphitization derived from biomass as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Appl Surf Sci* 396:986–993. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.073>
 74. Guo C, Liao W, Li Z, et al (2016) Coprinus comatus-derived nitrogen-containing biocarbon electrocatalyst with the addition of self-generating graphene-like support for superior oxygen reduction reaction. *Sci Bull* 61:948–958. <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1088-9>
 75. Deng H, Li Q, Liu J, Wang F (2017) Active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon nanotubes derived from polyaniline. *Carbon N Y* 112:219–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.014>
 76. Zhou T, Zhou Y, Ma R, et al (2017) Nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres as a highly active and stable metal-free electrocatalyst for oxygen reduction. *Carbon N Y* 114:177–186. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.011>
 77. Liu F, Peng H, Qiao X, et al (2014) High-performance doped carbon electrocatalyst derived from soybean biomass and promoted by zinc chloride. *Int J Hydrogen Energy* 39:10128–10134. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.176>
 78. Parab N, Tomar V (2012) Raman Spectroscopy of Algae: A Review. *J Nanomed Nanotechnol* 3:1000131. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000131>
 79. Liu L, Heinrich M, Myers S, Dworjany SA (2012) Towards a better understanding of medicinal uses of the brown seaweed *Sargassum* in Traditional Chinese Medicine: A phytochemical and pharmacological review. *J Ethnopharmacol* 142:591–619. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.05.046>
 80. B. B S, Bolaji DA, Fakayode OS, Akinnigbagbe RO (2014) Impacts of an invasive seaweed *Sargassum hystrix* var. *fluitans* (Børgesen 1914) on the fisheries and other economic implications for the Nigerian coastal waters. *IOSR J Agric Vet Sci* 7:01–06. <https://doi.org/10.9790/2380-07710106>
 81. Niermann U (1986) Distribution of *Sargassum natans* and some of its epibionts in the Sargasso Sea. *Helgoländer Meeresuntersuchungen* 40:343–353. <https://doi.org/10.1007/BF01983817>
 82. Ardron J, Halpin P, Roberts J, et al (2011) Where is the Sargasso Sea? A report submitted to the Sargasso Sea Alliance. *Sargasso Sea Alliance Sci Rep Ser No 2*
 83. Raymundo-Piñero E, Cadek M, Béguin F (2009) Tuning carbon materials for

- supercapacitors by direct pyrolysis of seaweeds. *Adv Funct Mater* 19:1032–1039. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801057>
84. Song MY, Park HY, Yang D-S, et al (2014) Seaweed-Derived Heteroatom-Doped Highly Porous Carbon as an Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemSusChem* 1755–1763. <https://doi.org/10.1002/cssc.201400049>
 85. Yu W, Wang H, Liu S, et al (2016) N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for high-capacity supercapacitors and battery anodes. *J Mater Chem A* 4:5973–5983. <https://doi.org/10.1039/C6TA01821A>
 86. Burheim OS, Su H, Hauge HH, et al (2014) Study of thermal conductivity of PEM fuel cell catalyst layers. *Int J Hydrogen Energy* 39:9397–9408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.206>
 87. Barbosa R, Andaverde J, Escobar B, Cano U (2011) Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer. *J Power Sources* 196:1248–1257. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.033>
 88. Cano-castillo U, Barbosa-pool R (2015) CHAPTER 2 Reconstruction of PEM fuel cell electrodes with micro- and nano-structures. pp 37–67
 89. Lange KJ, Sui PC, Djilali N (2012) Determination of effective transport properties in a PEMFC catalyst layer using different reconstruction algorithms. *J Power Sources* 208:354–365. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.001>
 90. Barbosa R, Escobar B, Cano U, et al (2016) Multiscale relationship of electronic and ionic conduction efficiency in a PEMFC catalyst layer. *Int J Hydrogen Energy* 41:19399–19407. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.071>
 91. Torquato S (1992) Theory of random heterogeneous materials 1357 [20]. 3131–3131
 92. R. M-G (1904) Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos Trans Roy Soc London Ser A* 203:385–420
 93. D. B (1935) Heterogenen substanzen. *Ann Phys* 24:636–79
 94. Hazlett RD (1997) Statistical characterization and stochastic modeling of pore networks in relation to fluid flow. *Math Geol* 29:801–821
 95. Smith P, Torquato S (1988) Computer simulation results for the two-point probability function of composite media. *J Comput Phys* 76:176–191. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(88\)90136-2](https://doi.org/10.1016/0021-9991(88)90136-2)
 96. Ortegón J, Ledesma-Alonso R, Barbosa R, et al (2018) Material phase classification by means of Support Vector Machines. *Comput Mater Sci* 148:336–342. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.02.054>
 97. Ledesma-Alonso R, Barbosa R, Ortegón J (2018) Effect of the image resolution on the statistical descriptors of heterogeneous media. *Phys Rev E* 97:1–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.97.023304>
 98. Barbosa R, Andaverde J, Escobar B, Cano U (2011) Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer. *J Power Sources* 196:1248–1257. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.033>
 99. Yeong CLY, Torquato S (1998) Reconstructing random media. *Phys Rev E* -

- Stat Physics, Plasmas, Fluids, Relat Interdiscip Top 57:495–506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.495>
100. Lardizabal-Guitierrez D, González-Quijano D, Bartolo-Pérez P, et al (2016) Communication—Synthesis of Self-Doped Metal-Free Electrocatalysts from Waste Leather with High ORR Activity. *J Electrochem Soc* 163:H15–H17. <https://doi.org/10.1149/2.0191602jes>
 101. Gao S, Geng K, Liu H, et al (2015) Transforming organic-rich amaranthus waste into nitrogen-doped carbon with superior performance of the oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci* 8:221–229. <https://doi.org/10.1039/c4ee02087a>
 102. Manals-cutiño E, Penedo-medina M and Thermal Analysis. 180–190
 103. Xie KC (2015) Structure and Reactivity of Coal: A Survey of Selected Chinese Coals. Springer Berlin Heidelberg
 104. Vázquez Nin G (2000) Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas. Fondo De Cultura Economica USA
 105. Thommes M (2010) Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik* 82:1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
 106. Zhang S, Li L, Kumar A (2008) Materials Characterization Techniques. CRC Press
 107. Spencer ND, Moore JH (2001) Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry: Applications. Institute of Physics Pub.
 108. Susi T, Pichler T, Ayala P (2015) X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *Beilstein J Nanotechnol* 6:177–192. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.17>
 109. Serov A, Zenyuk I V., Arges CG, Chatenet M (2018) Hot topics in alkaline exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 375:149–157. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.068>
 110. Daneshvar S, Salak F, Otsuka K (2012) Macroalgae Pyrolysis and Its Devolatilisation Kinetics. *Int Conf Chem Chem Eng* 38:77–81
 111. Cai J, Liu R (2007) Research on water evaporation in the process of biomass pyrolysis. *Energy and Fuels* 21:3695–3697. <https://doi.org/10.1021/ef700442n>
 112. Wang S, Wang Q, Hu YM, et al (2015) Study on the synergistic co-pyrolysis behaviors of mixed rice husk and two types of seaweed by a combined TG-FTIR technique. *J Anal Appl Pyrolysis* 114:109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.008>
 113. Ceylan S, Goldfarb JL (2015) Green tide to green fuels: TG-FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis. *Energy Convers Manag* 101:263–270. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.029>
 114. Becidan M, Skreiberg Ø, Hustad JE (2007) NO_x and N₂O precursors (NH₃ and HCN) in pyrolysis of biomass residues. *Energy and Fuels* 21:1173–1180. <https://doi.org/10.1021/ef060426k>
 115. Prabu P, Raghu K (2017) Synthesis and characterization of cotton stalk activated carbon by chemical activation using H₃PO₄. *J Adv Sci Res* 2:93–97
 116. Yu W, Wang H, Liu S, et al (2016) N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for high-capacity supercapacitors and battery anodes. *J Mater Chem A* 4:5973–5983. <https://doi.org/10.1039/C6TA01821A>

117. Oginni OJ (2018) Characteristics of Activated Carbons Produced from Herbaceous Biomass Feedstock. West Virginia
118. Tag AT, Duman G, Ucar S, Yanik J (2016) Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *J Anal Appl Pyrolysis* 120:200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.006>
119. López-González D, Fernandez-Lopez M, Valverde JL, Sanchez-Silva L (2014) Pyrolysis of three different types of microalgae: Kinetic and evolved gas analysis. *Energy* 73:33–43. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.008>
120. Song W, Guo M (2012) Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *J Anal Appl Pyrolysis* 94:138–145. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.018>
121. Zhu Y, Murali S, Stoller MD, et al (2011) Carbon-Based Supercapacitors. *Science* (80-) 332:1537–1542. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
122. Ncibi MC, Jeanne-Rose V, Mahjoub B, et al (2009) Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *J Hazard Mater* 165:240–249. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.126>
123. Pérez-Villar S, Lanz P, Schneider H, Novák P (2013) Characterization of a model solid electrolyte interphase / carbon interface by combined in situ Raman / Fourier transform infrared microscopy. *Electrochim Acta* 106:506–515. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.124>
124. Song LT, Wu ZY, Liang HW, et al (2016) Macroscopic-scale synthesis of nitrogen-doped carbon nanofiber aerogels by template-directed hydrothermal carbonization of nitrogen-containing carbohydrates. *Nano Energy* 19:117–127. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.004>
125. Reka P, Thahira Banu A, Seethalakshmi M (2017) Elemental composition of selected edible seaweeds using SEM- energy dispersive spectroscopic analysis. *Int Food Res J* 24:600–606
126. Daems N, Sheng X, Vankelecom IFJ, Pescarmona PP (2014) Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A* 2:4085. <https://doi.org/10.1039/c3ta14043a>
127. Sahraie NR, Paraknowitsch JP, Go C, et al (2014) Noble-Metal-Free Electrocatalysts with Enhanced ORR Performance 2 by Task-Specific Functionalization of Carbon using Ionic Liquid 3 Precursor Systems 1
128. Stańczyk K, Dziembaj R, Piwowarska Z, Witkowski S (1995) Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS. *Carbon* N Y 33:1383–1392. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00084-Q](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00084-Q)
129. Kim H, Lee K, Woo SI, Jung Y (2011) On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Phys Chem Chem Phys* 13:17505. <https://doi.org/10.1039/c1cp21665a>
130. Jha N, Ramesh P, Bekyarova E, et al (2012) High Energy Density Supercapacitor Based on a Hybrid Carbon Nanotube-Reduced Graphite Oxide Architecture. *Adv Energy Mater* 2:438–444. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100697>
131. Wang R, Wang K, Wang Z, et al (2015) Pig bones derived N-doped carbon with multi-level pores as electrocatalyst for oxygen reduction. *J Power Sources*

- 297:295–301. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.107>
132. Han C, Wang S, Wang J, et al (2014) Controlled synthesis of sustainable N-doped hollow core-mesoporous shell carbonaceous nanospheres from biomass. *Nano Res* 7:1809–1819. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0540-x>
 133. Alonso-Lemus IL, Rodriguez-Varela FJ, Figueroa-Torres MZ, et al (2016) Novel self-nitrogen-doped porous carbon from waste leather as highly active metal-free electrocatalyst for the ORR. *Int J Hydrogen Energy* 41:23409–23416. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.033>
 134. Guo C, Li Z, Niu L, et al (2016) A Nanopore-Structured Nitrogen-Doped Biocarbon Electrocatalyst for Oxygen Reduction from Two-Step Carbonization of *Lemna minor* Biomass. *Nanoscale Res Lett* 11:268. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1489-3>
 135. Liu F, Peng H, You C, et al (2014) Electrochimica Acta High-Performance Doped Carbon Catalyst Derived from Nori Biomass with Melamine Promoter. *Electrochim Acta* 138:353–359. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.098>
 136. Alonso-Lemus IL, Escobar-Morales B, Rodríguez-Varela FJ, et al (2016) Synthesis of metal-free electrocatalyst obtained from different biomass sources with high performance for oxygen reduction reaction in fuel cells. *ECS Trans* 75:. <https://doi.org/10.1149/07514.1035ecst>
 137. Lardizabal-Guitierrez D, González-Quijano D, Bartolo-Pérez P, et al (2016) Communication—Synthesis of Self-Doped Metal-Free Electrocatalysts from Waste Leather with High ORR Activity. *J Electrochem Soc* 163:H15–H17. <https://doi.org/10.1149/2.0191602jes>
 138. Wu X, Li S, Wang B, et al (2017) 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* 240:216–226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.022>
 139. Wang D, Geng Z, Li B, Zhang C (2015) High performance electrode materials for electric double-layer capacitors based on biomass-derived activated carbons. *Electrochim Acta* 173:377–384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.080>
 140. Muthuswamy N, Buan MEM, Walmsley JC, Ronning M (2016) Evaluation of ORR active sites in nitrogen-doped carbon nanofibers by KOH post treatment. *Catal Today* 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.045>
 141. 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* 58:34–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.330>
 142. Liu S, Deng C, Yao L, et al (2014) Bio-inspired highly active catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 39:12613–12619. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.066>
 143. Borghei M, Laocharoen N, Kibena-Pöldsepp E, et al (2017) Porous N,P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells. *Appl Catal B Environ* 204:394–402. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.029>

144. Dai L, Xue Y, Qu L, et al (2015) Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem Rev* 115:4823–4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>
145. Li Y, Zhang H, Liu P, et al (2015) Electrochemistry Communications Self-supported bimodal-pore structured nitrogen-doped carbon fiber aerogel as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochem commun* 51:6–10. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.020>
146. Liu F, Liu L, Li X, et al (2016) Nitrogen self-doped carbon nanoparticles derived from spiral seaweeds for oxygen reduction reaction. *RSC Adv* 6:27535–27541. <https://doi.org/10.1039/C5RA27499K>
147. Liu F, You C, Fu Z, et al (2014) High-Performance Doped Carbon Catalyst Derived from Nori Biomass with Melamine Promoter. *Electrochim Acta* 138:353–359. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.098>
148. Graiff A, Ruth W, Kragl U, Karsten U (2015) Chemical characterization and quantification of the brown algal storage compound laminarin — A new methodological approach. <https://doi.org/10.1007/s10811-015-0563-z>
149. Mu L, Wang R, Tang C (2019) Tofu-derived nitrogen-doped mesoporous carbon materials as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Biomass Convers Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00378-5>
150. Rodriguez Correa C, Otto T, Kruse A (2017) Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. *Biomass and Bioenergy* 97:53–64. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.12.017>
151. Jaroniec M (2015) Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Waste CDs and DVDs. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00036>
152. Khodakovskaya M, Dervishi E, Mahmood M, et al (2012) Carbon Nanotubes Are Able To Penetrate Plant Seed Coat and Dramatically Affect Seed Germination and Plant Growth. *3:3221–3227*. <https://doi.org/10.1021/nn900887m>
153. Geng D, Chen Y, Chen Y, et al (2011) High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy Environ Sci* 4:760. <https://doi.org/10.1039/c0ee00326c>
154. Liu H, Liu Y, Zhu D (2011) Chemical doping of graphene. *J Mater Chem* 21:3335–3345. <https://doi.org/10.1039/C0JM02922J>
155. Zhang L, Wang Y, Wan K, et al (2018) Effective sulfur-doping in carbon by high-temperature molten salt bath and its electrocatalysis for oxygen reduction reaction. *Electrochem commun* 86:53–56. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.11.015>
156. Johnson M, Ren J, Lefler M, et al (2017) Data on SEM, TEM and Raman Spectra of doped, and wool carbon nanotubes made directly from CO₂ by molten electrolysis. *Data Br* 14:592–606. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.08.013>
157. Kim SY, Lee H, Kim K (2013) Electrochemical properties of graphene flakes as an air cathode material for Li–O₂ batteries in an ether-based electrolyte. *Phys Chem Chem Phys* 15:20262–20271. <https://doi.org/10.1039/c3cp53534g>
158. Annika Wütscher, Till Eckhard, Dennis Hiltrop, Katrin Lotz, Wolfgang Schuhmann, Corina Andronesco and MM Nitrogen-doped metal-free carbon materials derived from cellulose as electrocatalysts for the oxygen reduction

- reaction. *ChemElectroChem*. <https://doi.org/10.1002/celec.201801217>
159. Ahmed S, Rafat M, Ahmed A (2018) Nitrogen doped activated carbon derived from orange peel for supercapacitor application. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol*. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aad5d4>
 160. Guo C, Liao W, Li Z, et al (2015) Easy conversion of protein-rich enoki mushroom biomass to a nitrogen-doped carbon nanomaterial as a promising metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Nanoscale* 7:15990–15998. <https://doi.org/10.1039/C5NR03828F>
 161. Gu D, Ma R, Zhou Y, et al (2017) Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Spheres with Improved Porosity toward the Electrocatalytic Oxygen Reduction. *ACS Sustain Chem Eng* [acssuschemeng.7b03046](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03046). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03046>
 162. Wang Y, Kong A, Chen X, et al (2015) Efficient oxygen electroreduction: Hierarchical porous Fe-N-doped hollow carbon nanoshells. *ACS Catal* 5:3887–3893. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00530>
 163. 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* 58:34–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.330>
 164. Mena-Durán CJ, Alonso-Lemus IL, Quintana P, et al (2018) Preparation of metal-free electrocatalysts from cassava residues for the oxygen reduction reaction: A sulfur functionalization approach. *Int J Hydrogen Energy* 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.139>
 165. Escobar B, Pérez-Salcedo KY, Alonso-Lemus IL, et al (2017) N-doped porous carbon from *Sargassum* spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Int J Hydrogen Energy* 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.240>
 166. Rios A (2019) Reconstrucción de materiales estocásticos para aplicaciones de energía
 167. Han W, Clarke W, Pratt S (2014) Composting of waste algae: A review. *Waste Manag* 34:1148–1155. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.019>
 168. Pérez-Salcedo, Kehila Yehuda; Alonso-Lemus, Ivonne L.; Quintana, Patricia; Mena, Cinthia; Barbosa, Romeli; Escobar B Hydrazine-doped carbon from *Sargassum* spp. for alkaline oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy*
 169. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B (1998) Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 41:207–219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
 170. Guo C, Hu R, Liao W, et al (2017) Protein-enriched fish “biowaste” converted to three-dimensional porous carbon nano-network for advanced oxygen reduction electrocatalysis. *Electrochim Acta* 236:228–238. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.169>
 171. Gao S, Geng K, Liu H, et al (2015) Transforming organic-rich amaranthus waste into nitrogen-doped carbon with superior performance of the oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci* 8:221–229. <https://doi.org/10.1039/C4EE02087A>
 172. Ravichandran P, Sugumaran P, Seshadri S (2018) Optimizing the route for production of activated carbon from *Casuarina equisetifolia* fruit waste. *R Soc*

Chem

173. Ahmad A, Ahmad A, Al-swaidan HM, Alghamdi AH (2015) Production of Activated Carbon from Raw Date Palm Fronds by ZnCl₂ Activation. *JChemSoc* 37:1081–1087
174. Das D, Samal DP, Bc M (2015) Preparation of Activated Carbon from Green Coconut Shell and its Characterization. *Chem Eng Process Technol* 6:. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000248>
175. Cruz G, Pirilä M, Huuhtanen M, et al (2012) Production of Activated Carbon from Cocoa (*Theobroma cacao*) Pod Husk. *Civ Environ Eng* 2:2–7. <https://doi.org/10.4172/2165-784X.1000109>
176. Li Z, Gao Q, Qian W, et al (2018) Ultrahigh Oxygen Reduction Reaction Electrocatalytic Activity and Stability over Hierarchical Nanoporous N-doped Carbon. *Sci Rep* 8:1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21213-3>
177. Deng L, Yuan Y, Zhang Y, et al (2017) Alfalfa Leaf-Derived Porous Heteroatom-Doped Carbon Materials as Efficient Cathodic Catalysts in Microbial Fuel Cells. *ACS Sustain Chem Eng* 5:9766–9773. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01585>
178. Tran HN, Lee CK, Nguyen TV, Chao HP (2018) Saccharide-derived microporous spherical biochar prepared from hydrothermal carbonization and different pyrolysis temperatures: synthesis, characterization, and application in water treatment. *Environ Technol* 39:2747–2760. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1365941>
179. Muhoza JP, Ma H, Kalakodio L, Mumbengegwi D (2017) Enhancing Catalyst Efficiency of Activated Carbon for Oxygen Reduction Reaction in Air Cathode Microbial Fuel Cell Application. *Int J Waste Resour* 07: <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000315>
180. Ferrero GA, Preuss K, Fuertes AB, et al (2016) The influence of pore size distribution on the oxygen reduction reaction performance in nitrogen doped carbon microspheres. *J Mater Chem A* 4:2581–2589. <https://doi.org/10.1039/c5ta10063a>
181. Chen Z, Chen Z, Higgins D (2010) Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells. *Carbon N Y* 48:3057–3065. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.038>