



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

Biocarbón dopado con azufre obtenido del *Sargassum*  
spp: un estudio de la actividad catalítica para  
aplicaciones en AEMFC y su impacto ambiental  
evaluado por ACV

Tesis que presenta  
M.C. David Fernando Rosas Medellín

En opción al título de  
**DOCTOR EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE**

Mérida Yucatán, 2024



### DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

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

Firma:



---

David Fernando Rosas Medellín

Mérida, Yucatán, México, a 04 de 06 de 2024



## RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de David Fernando Rosas Medellín titulado **Biocarbón dopado con azufre obtenido del *Sargassum spp*: un estudio de la actividad catalítica para aplicaciones en AEMFC y su impacto ambiental evaluado por ACV**, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de investigación de conversión, almacenamiento y gestión de energía, en el laboratorio de electroquímica del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Beatriz Escobar Morales, perteneciente al Programa de Posgrado en Energía Renovable de este Centro y la codirección del Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela, perteneciente al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

Atentamente



---

Dr. José Luis Hernández Stefanoni  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 15 de agosto de 2024

## **Agradecimientos**

Agradezco a la Dra. Beatriz Escobar Morales por la confianza otorgada para desarrollar el proyecto de tesis, así como la dedicación, apoyo y asesoría durante la elaboración de la misma.

Agradezco a la Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela por su gran apoyo en asesoría durante la elaboración de mi tesis.

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. Daniella Pacheco Catalán, Dra. Lizbeth Morales Salas, Dr. Luis Carlos Ordóñez López y la Dra. Sandra Jazmin Figueroa Ramirez por la revisión minuciosa de la tesis.

Al técnico M. en C. Martin Baas Lopez por compartir sus conocimientos que me permitieron realizar un mejor análisis del proyecto. Al técnico M. en C. Enrique Escobedo Hernández por su ayuda en las caracterizaciones de celda de combustible, al técnico Dr. Luis Orlando Polanco Vásquez por su gran ayuda con el programa SimaPro para el análisis de ciclo de vida.

Agradezco a la Dra. Lizbeth Morales Salas con quien tuve la oportunidad de discutir y compartir algunos temas relacionados con el desarrollo del proyecto y por las sugerencias realizadas en la tesis.

Todos los materiales empleados y el uso del equipo proporcionado por la CICY-UER fueron financiados a través de los proyectos CONAHCYT-infraestructura 253986, 294697 y al CONAHCYT-SENER LENERSE 254667.

Agradezco al CONAHCYT por la beca otorgada número 764156 para la realización de este proyecto. Al Centro de Investigación Científica unidad de Energía Renovable.

Agradezco a mi amada Jacqueline Hernández Alderete por su amor, paciencia y apoyo durante todo el proceso.

Agradezco a mi mamá Adriana Medellín Fernández por toda su ayuda, amor y paciencia.

Agradezco a mi gran y querida amiga Mónica Ruiz Salazar por todo su apoyo y cariño durante mi estancia en el CICY

Agradezco a mis amigos (as) que durante en esta etapa hicieron mi estancia amena en el CICY con su amistad, confianza, apoyo y consejos: Juan Carlos Briceño Cuevas, David Uribe Sosa, Zaireth Aurora Caldera Morales.

## ÍNDICE

<b>DECLARACIÓN DE PROPIEDAD</b> .....	ii
RESUMEN.....	15
ABSTRACT .....	16
INTRODUCCIÓN.....	17
Capítulo 1 .....	19
ANTECEDENTES.....	19
1.1 Biomasa.....	19
1.1.1 <i>Sargassum</i> spp. ....	19
1.2 Aprovechamiento de la biomasa .....	20
1.2.1 Proceso termoquímico de pirólisis .....	20
1.2.1.1 Carbón obtenido de pirólisis.....	20
1.2.1.2 Área superficial de materiales carbonosos.....	22
1.3 Celdas de combustible.....	25
1.3.1 Celda de combustible tipo AEMFC .....	25
1.3.1.1 Principio de funcionamiento de las AEMFC .....	26
1.4 Reacción de reducción de oxígeno (RRO).....	27
1.4.1 Cinética de la RRO.....	28
1.4.1.1 Densidad de corriente de intercambio.....	28
1.4.2 Técnicas utilizadas para la caracterización de la RRO .....	29
1.4.2.1 Voltamperometría cíclica.....	29
1.4.2.2 Curvas de polarización.....	30
1.4.2.3 Electrodo de disco rotatorio .....	30
1.4.2.4 Electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE).....	30
1.4.3 RRO en carbones dopados con heteroátomos .....	33
1.4.3.1 Técnicas de dopaje con azufre para catalizadores para RRO.....	37
1.5 Estabilidad de catalizadores dopados con azufre .....	40
JUSTIFICACIÓN .....	42
OBJETIVO GENERAL .....	42

OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	42
HIPÓTESIS.....	43
Capítulo 2 .....	44
MÉTODO EXPERIMENTAL.....	44
2.1 Obtención del polvo de sargazo de <i>Sargassum</i> spp. ....	44
2.1.1 Síntesis de carbón dopado y activado a partir de <i>Sargassum</i> spp. ....	44
2.1.1.1 Síntesis de carbón a partir de <i>Sargassum</i> spp. y dopaje con azufre.....	44
2.1.1.2 Síntesis de dopaje con azufre previo a la activación de carbón obtenido de <i>Sargassum</i> spp. ....	45
2.2 Caracterización fisicoquímica .....	47
2.2.1 Análisis de área superficial BET.....	47
2.2.2 Análisis elemental CHNS .....	47
2.2.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	47
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	47
2.2.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	48
2.2.6 Espectroscopía Raman.....	48
2.2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	48
2.3 Caracterización electroquímica .....	49
2.3.1 Voltamperometría cíclica (VC) .....	49
2.3.2 Electrodo de disco rotatorio (RDE).....	50
2.3.2.1 Técnica de electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE).....	52
2.3.3 Prueba de degradación acelerada (ADT).....	53
2.3.4 Celda de combustible alcalina.....	53
2.4 Análisis de ciclo de vida (ACV) .....	55
2.4.1 Objetivo y alcance de análisis de ciclo de vida.....	55
2.4.2 Análisis de inventario .....	56
2.4.3 Evaluación de impacto ambiental.....	56

2.4.4 Interpretación de datos .....	56
2.4.5 Software SIMAPRO®.....	56
Capítulo 3 .....	57
RESULTADOS .....	57
3.1 Resultados fisicoquímicos .....	58
3.1.1 Análisis de área superficial BET.....	58
3.1.2 Análisis elemental CHNS .....	63
3.1.4 Difracción de rayos X (XRD) .....	65
3.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	67
3.1.8 Espectroscopía Raman.....	68
3.1.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	70
3.1.9 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	78
3.2 Resultados electroquímicos.....	81
3.2.1 Voltamperometría cíclica (VC) .....	81
3.2.2 Voltamperometría lineal .....	84
3.2.3 Koutecky-Levich.....	85
3.2.4 Prueba de degradación acelerada (ADT).....	90
3.2.4 Prueba de electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE) .....	93
3.2.5 Actividad catalítica másica .....	105
3.2.6 Celda de combustible alcalina (AEMFC).....	106
3.3 Resultados análisis de ciclo de vida .....	108
3.3.1 Objetivos y alcance del análisis de ciclo de vida.....	108
3.3.2 Análisis del inventario.....	109
3.3.3 Evaluación del impacto ambiental .....	112
3.3.4 Interpretación de los resultados.....	114
CONCLUSIONES .....	115
REFERENCIAS.....	118

## Listado de Tablas

Tabla 1.1 Materiales carbonosos obtenidos de diferentes fuentes de biomasa mediante pirólisis, sus aplicaciones y comparación con el carbón Vulcan XC-72 comercial.....	24
<b>Tabla 1.2</b> Reacciones electroquímicas básicas de diversas celdas de combustible [26,28]. .....	25
<b>Tabla 1.2</b> Potenciales termodinámicos de la RRO en solución acuosa ácida y alcalina a 25°C y 1.0 atm [21,31]. .....	28
<b>Tabla 1.3</b> Catalizadores dopados con heteroátomos y su número de electrones transferidos calculado por prueba de RRDE. ....	32
<b>Tabla 1.4</b> Electrocatalizadores para la RRO obtenidos de diferentes fuentes de biomasa, dopados con heteroátomos y su caracterización de potencial de inicio, corriente límite y número de electrones transferidos.....	34
<b>Tabla 1.5</b> Electrocatalizadores de carbón dopados con azufre, tipo de agente dopante, cantidad de S después de dopaje y actividad del catalizador en la RRO a 0.1M de KOH.39	
<b>Tabla 3.1</b> Nomenclatura de muestras.....	57
<b>Tabla 3.2</b> Propiedades texturales de electrocatalizadores sintetizados a partir del sargazo y muestra de sargazo SP.....	61
<b>Tabla 3.3</b> Propiedades texturales de electrocatalizadores sintetizados durante la segunda etapa: SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 y SSKTP-100. ....	63
<b>Tabla 3.4</b> Análisis elemental CHNS de azufre, sargazo y carbón obtenido del sargazo antes y después del dopaje con azufre. ....	64
<b>Tabla 3.5</b> Análisis elemental CHNS de carbón obtenido en el sargazo después del dopaje con azufre a diferentes temperaturas de pirólisis. ....	65
<b>Tabla 3.6</b> Información obtenida del análisis elemental CHNS y XPS sobre la composición química de los electrocatalizadores en base sargazo antes (SKTP) y después (SKTPS) del dopaje con azufre, así como electrocatalizadores con dopaje de azufre previo a la activación (SSKTP). ....	73
<b>Tabla 3.7</b> Información obtenida del análisis elemental CHNS y XPS sobre la composición química de los electrocatalizadores de la segunda etapa de síntesis (SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 Y SSKTP-1000).....	77



<b>Tabla 3.8</b> Propiedades electroquímicas de carbones de origen de sargazo dopados con azufre y catalizador comercial Pt-C en 0.1M de KOH .....	85
<b>Tabla 3.9</b> Propiedades electroquímicas de carbones de origen de sargazo dopados con azufre y catalizador comercial Pt-C antes y después de prueba ADT.....	93
<b>Tabla 3.10</b> Parámetros de la RRO en biocarbones de origen de sargazo dopados con azufre y catalizador comercial Pt/C en 0.1M de KOH a 1600 RPM, antes y después de 5000 ciclos. ....	102
<b>Tabla 3.11</b> Parámetros de la AEMFC para los electrocatalizadores SSKTP-800, SSKTP-900 y Pt/C.....	107
<b>Tabla 3.11</b> Análisis de inventario para 1.5 gramo de biocarbon de sargazo dopado con azufre .....	111
<b>Tabla 3.12</b> Emisiones de los impactos ambientales potenciales en las categorías GWP, HTP y POCP calculados para 1 g de biocarbón obtenido del sargazo y dopado con azufre. ....	113

## Listado de Figuras

<b>Figura 1.1</b> Marea de <i>Sargassum</i> spp. arrastrado por la corriente ecuatorial norte [14]....	19
<b>Figura 1.2</b> TGA de <i>Sargassum</i> spp. [5] .....	22
<b>Figura 1.3</b> Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno en el carbón SKPH [7]. .....	24
<b>Figura 1.4</b> Diagrama de funcionamiento de una AEMFC [29].....	27
<b>Figura 1.5</b> Curva de polarización de la muestra N/S-2DPC-60 en una solución de KOH 0.1 M saturada de O <sub>2</sub> a 1600 rpm y velocidad de barrido de 5 mV s <sup>-1</sup> , b) porcentaje de peróxido de hidrógeno producido, y c) número de electrones transferidos de muestras: S-2DPC-800 y N/S-2DPCs [33]. .....	31
<b>Figura 1.6</b> Número de electrones transferidos y producción de peróxido de hidrógeno para la muestra NS/C-950 y catalizador comercial [34].....	32
<b>Figura 1.7</b> Energía de enlace de molécula de oxígeno unida a un átomo de azufre. Código de color: oxígeno es rojo, carbón es gris, nitrógeno es azul y azufre es amarillo [45]. ....	35
<b>Figura 1.8</b> LSV a diferentes velocidades de rotación en una solución 0.5M KOH saturada de O <sub>2</sub> a velocidad de escaneo de 5 mV s <sup>-1</sup> de a) SKPH y b)SKPHD [7]. .....	36
<b>Figura 1.9</b> Gráficos Koutecky-Levich de la muestra SKPH de 0.40 a 0.60 V. Inserto: comparativa de número de electrones transferidos [7].....	36
<b>Figura 1.10</b> VC de catalizador de grafeno dopado con S (1000 ciclos) en 0.1 M de KOH a 0.05 V s <sup>-1</sup> [32]. .....	37
<b>Figura 1.11</b> Espectro de alta resolución S <sub>2p</sub> de las muestras de carbón dopado con S: a) OMC-S-1, b) OMC-S-2, c) OMC-S-3 y los contenidos de enlaces C-S-C y C-SO <sub>x</sub> -C de las muestras: d) OMC-S-1, e) OMC-S-2, f) OMC-S-3 [9]. .....	38
<b>Figura 1.12</b> a) LSV a 1200 rpm de catalizadores de carbón dopados con S en 0.1 M de KOH saturado de O <sub>2</sub> , a una velocidad de barrido de 10 mV s <sup>-1</sup> y b) Gráficos Koutecky-Levich de la muestra OMC-S-3 de 0.40 a 0.55 V [9]. .....	38
<b>Figura 1.14</b> Curvas de cronoamperométricas del catalizador de carbón dopado con S (línea morada) y el catalizador comercial 20% Pt/C (línea rosa) [9]. .....	40
<b>Figura 1.15</b> Curvas cronoamperométricas de un catalizador de grafeno dopado de S (línea roja) y un catalizador Pt/C (línea negra) [10]. .....	40
<b>Figura 2.1</b> Esquema de obtención del polvo de sargazo. ....	44

<b>Figura 2.2</b> Esquema de síntesis de carbón activado y dopado con S, a partir del <i>Sargassum</i> spp.....	45
<b>Figura 2.3</b> Esquema de dopaje previo a la activación y síntesis de carbón a partir del <i>Sargassum</i> spp.....	47
<b>Figura 3.1</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno con distribución de tamaño de poro para las muestras: SKTP a), SKTPS-1 b) y SKTPS-4 c).....	59
<b>Figura 3.2</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno con distribución de tamaño de poro para las muestras: SSKTP-1 a) y SSKTP-4 b).....	60
<b>Figura 3.3</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno con distribución de tamaño de poro para las muestras: SSKTP-700 a), SSKTP-800 b), SSKTP-900 c), SSKTP-1000 d) y BSKTP-900.....	63
<b>Figura 3.4</b> Espectro de difracción de rayos X de las muestras: S, SKTP, SKTP-1, SKTP-4, SSKTP-1 y SSKTP-4.....	66
<b>Figura 3.5</b> Espectro de difracción de rayos X de las muestras: SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900.....	67
<b>Figura 3.6</b> Imágenes SEM de las muestras: SKTP (a) y SKTPS-4 (b). ....	68
<b>Figura 3.7</b> Espectro Raman de muestras de: carbón de sargazo a), carbones dopados después de obtención de carbón a) y carbones con dopaje previo a la activación b).....	69
<b>Figura 3.8</b> Espectro Raman de muestras SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900. ....	70
<b>Figura 3.9</b> Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, O1s y S 2p de la muestra SKTP .....	71
<b>Figura 3.10</b> Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, O1s y S 2p de las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4.....	72
<b>Figura 3.11</b> Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s y S 2p de las muestras SSKTP-1 y SSKTP-4 .....	73
<b>Figura 3.12</b> Espectros XPS de alta resolución en la región C1s de las muestras: SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900. ....	75
<b>Figura 3.13</b> Espectros XPS de alta resolución en la región S2p de las muestras: SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900. ....	77
<b>Figura 3.14</b> Micrografías FE-SEM de muestras: a) SKTP, b) SKTPS-1 y c) SKTPS-4 ....	79
<b>Figura 3.15</b> Micrografías FE-SEM de muestras: a) SSKTP-1 y b) SSKTP-4 .....	79
<b>Figura 3.16</b> Mapeo elemental EDS de muestras: a) SKTP, b) SKTPS-1 y c) SKTPS-4... ..	80

<b>Figura 3.17</b> Mapeo elemental EDS de muestras: a) SSKTP-1 y b) SSKTPS-4 .....	81
<b>Figura 3.18</b> Voltamperograma cíclico a $20 \text{ mV s}^{-1}$ en $0.1\text{M}$ de KOH saturado con $\text{N}_2$ de las muestras: (a) Pt-C, SKTP, SKTPS-1 y SKTPS-4 y (b) Pt-C, SSKTP-1 y SSKTP-4. ....	82
<b>Figura 3.19</b> Voltamperograma cíclico a $20 \text{ mV s}^{-1}$ en $0.1\text{M}$ de KOH saturado con $\text{N}_2$ de las muestras: Pt-C, SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 y SSKTP-1000.....	83
<b>Figura 3.20</b> Curvas de polarización a 1600 RPM a una velocidad de escaneo de $5 \text{ mV s}^{-1}$ en $0.1\text{M}$ de KOH de las muestras: Pt-C, SKTP, SKTPS-1, SKTPS-4, SSKTP-1 y SSKTP-4 .....	85
<b>Figura 3.21</b> Curvas de polarización a $5 \text{ mV s}^{-1}$ a diferentes velocidades de rotación en $0.1\text{M}$ de KOH y gráficos Koutecky-Levich: Pt-C a) y b), SKTP c) y d), SKTPS-1 e) y f), SKTPS-4 g) y h) .....	88
<b>Figura 3.22</b> Curvas de polarización a $5 \text{ mV s}^{-1}$ a diferentes velocidades de rotación en $0.1\text{M}$ de KOH y gráficos Koutecky-Levich: SSKTP-1 a) y b) y SSKTP-4 c) y d). ....	89
<b>Figura 3.23</b> Curvas de polarización a $5 \text{ mV s}^{-1}$ a diferentes velocidades de rotación en $0.1\text{M}$ de KOH y gráficos Koutecky-Levich: SSKTP-700 a) y b) y SSKTP-800 c) y d). ....	90
<b>Figura 3.24</b> Curvas de polarización a $5 \text{ mV s}^{-1}$ a una velocidad de rotación de 1600 RPM antes y después de 5000 ciclos de voltamperometría cíclica para las muestras: Pt-C, SKTP, SKTPS-1, SKTPS-4, SSKTP-1 y SSKTP-4.....	92
<b>Figura 3.25</b> Número de electrones transferidos ( $n$ ) y porcentaje de especies peróxido generadas en las muestras: a) Pt/C, b) SKTP, c) SKTPS-1, d) SKTPS-4, e) SSKTP-1 y f) SSKTP-4.....	95
<b>Figura 3.26</b> a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de catalizador comercial Pt/C y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En $0.1\text{M}$ de KOH a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ .....	97
<b>Figura 3.27</b> a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-700 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En $0.1\text{M}$ de KOH a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ .....	97
<b>Figura 3.28</b> a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-800 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En $0.1\text{M}$ de KOH a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ .....	98
<b>Figura 3.29</b> a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-900 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En $0.1\text{M}$ de KOH a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ .....	99

<b>Figura 3.30</b> a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-1000 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En 0.1M de KOH a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ .....	100
<b>Figura 3.31</b> a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-1000 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En 0.1M de KOH a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ .....	101
<b>Figura 3.32</b> Curvas de polarización a 1600 RPM a una velocidad de escaneo de $5 \text{ mV s}^{-1}$ en 0.1M de KOH de las muestras: Pt-C, SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900 .....	102
<b>Figura 3.33</b> Porcentaje de especies peróxido generadas y número de electrones transferidos de muestras: a) Pt/C, b) SSKTP-700, c) SSKTP-800, d) SSKTP-900 y e) SSKTP-1000.....	104
<b>Figura 3.34</b> Actividad catalítica másica de las muestras Pt/C, SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 y SSKTP-1000 en ciclo 1 a) y ciclo 5000 b).....	106
<b>Figura 3.35</b> Curvas de polarización y densidad de potencia en celda alcalina de $1 \text{ cm}^2$ de las muestras: Pt/C, SSKTP-800 y SSKTP-900.....	107
<b>Figura 3.35</b> Diagrama de flujo del ACV de la síntesis del biocarbón de sargazo.....	111
<b>Figura 3.36</b> Distribución de los impactos ambientales potenciales en las categorías GWP, HTP y POCP.....	114

## Lista de Abreviaturas

AFC	Celdas de Combustible Alcalinas ( <i>Alkaline Fuel Cells</i> )
BET	Brunauer-Emmett-Tellet
CC	Celdas de Combustible
CHNS	Análisis Elemental ( <i>Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Azufre</i> )
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
DRX	Difracción de Rayos X
EDR	Electrodo de Disco Rotatorio
EDS	Espectroscopio de Energía Dispersa ( <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
H <sub>2</sub> S	Ácido Sulfhídrico
KOH	Hidróxido de Potasio
LSV	Voltamperometría Lineal ( <i>Linear Sweep Voltammetry</i> )
MIA	Membrana de Intercambio Aniónico
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
O <sub>2</sub>	Oxígeno Gaseoso o Diatómico
RDE	Electrodo de Disco Rotatorio ( <i>Rotating Disk Electrode</i> )
RRDE	Electrodo de Disco Anillo Rotatorio ( <i>Rotating Ring Disk Electrode</i> )
RHE	Electrodo Reversible de Hidrogeno ( <i>Reversible Hydrogen Electrode</i> )
RPM	Revolucion Por Minuto
RRO	Reacción de Reducción de Oxígeno
S	Azufre (Sulfur)
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
TGA	Análisis Termogravimétrico
VC	Voltamperometría Cíclica
XPS	Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X ( <i>X-Ray Photoelectron Spectrometry</i> )

## RESUMEN

El presente trabajo se centra en el desarrollo y comparación de un electrocatalizadores de biocarbón obtenido de *Sargassum* spp. dopado con azufre, para abordar los desafíos ambientales y económicos causados por la acumulación de *Sargassum* spp. en las costas de Quintana Roo, México. La síntesis involucró un proceso de dos pasos: tratamiento hidrotérmico como dopaje, seguido de pirólisis a 900°C, obteniendo una impresionante área superficial de 2142 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y un alto contenido de enlaces tipo tiofeno (94.30%). Esta combinación resultó en una excelente actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), con un potencial de inicio (Eonset) de 0.981 V vs. RHE y un potencial de media onda (E1/2) de 0.878 V vs. RHE. El electrocatalizador SSKTP-900 demostró una alta estabilidad electroquímica durante 5000 ciclos con una pérdida mínima de actividad catalítica másica. Notablemente, en Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Aniónico (AEMFC) de catodo abierto utilizando un cátodo de SSKTP-900 logró el 76.82% de la densidad de potencia obtenida con un cátodo comercial de Pt/C. Además, la evaluación del ciclo de vida (LCA) indicó que la síntesis de 1 g de SSKTP-900 produjo 1.27 kg de CO<sub>2</sub>-eq (solo el 3.84% de las emisiones asociadas con Pt), 0.471 kg de 1,4-DB-eq, y 1.69 x10<sup>-7</sup> kg de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-eq en términos del Potencial de Calentamiento Global a 100 años (GWP100), potencial de toxicidad humana (HTP) y potencial de creación de ozono fotoquímico (POCP), respectivamente. Por lo tanto, SSKTP-900 se identifica no solo como un biocarbón amigable con el medio ambiente, sino también como un electrocatalizador de alto rendimiento en AEMFCs, posicionándolo como una alternativa prometedora a Pt/C para aplicaciones de energía verde.

## ABSTRACT

The present work focuses on the development and comparison of sulfur-doped biocarbon electrocatalysts obtained from *Sargassum* spp. to address the environmental and economic challenges caused by the accumulation of *Sargassum* spp. on the shores of Quintana Roo, Mexico. The synthesis involved a two-step process: hydrothermal treatment followed by pyrolysis at 900°C, yielding an impressive surface area of 2142 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and a high content of thiophene-type bonds (94.30%). This unique structure resulted in excellent catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR), with an onset potential (E<sub>onset</sub>) of 0.981 V vs. RHE and a half-wave potential (E<sub>1/2</sub>) of 0.878 V vs. RHE. The SSKTP-900 electrocatalyst demonstrated high electrochemical stability over 5000 cycles with minimal mass activity loss. Notably, a self-breathing Anion Exchange Membrane Fuel Cell (AEMFC) using an SSKTP-900 cathode achieved 76.82% of the power density output of a commercial Pt/C cathode. Furthermore, life cycle assessment (LCA) indicated that the synthesis of 1 g of SSKTP-900 produced 1.27 kg CO<sub>2</sub>-eq (only 3.84% of the emissions associated with Pt), 0.471 kg 1,4-DB-eq, and 1.69 x10<sup>-7</sup> kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-eq in terms of the 100-year Global Warming Potential (GWP<sub>100</sub>), human toxicity potential (HTP), and photochemical ozone creation potential (POCP) index, respectively. Therefore, SSKTP-900 is identified not only as an environmentally friendly biocarbon but also as a high-performance electrocatalyst in AEMFCs, positioning it as a promising alternative to Pt/C for green energy applications.



# INTRODUCCIÓN

Debido a la creciente demanda energética a nivel mundial, el incremento de costos para suplirla y la consecuente generación de contaminantes, es cada vez es más evidente la importancia de la energía renovable por lo que se prevé un aumento en su demanda [1]. En la producción de energía renovable una de las fuentes más abundantes es la materia orgánica, conocida como biomasa, a la que se considera el componente más común para la producción de este tipo de energía por su gran disponibilidad [2].

Una alternativa viable en la generación de energía renovable es la utilización de biomasa de desecho como el *Sargassum* spp. (comúnmente llamado sargazo), macroalga que se posiciona en las playas y genera un gran problema ya que dada su abundancia y olor desagradable tiene un impacto directo en el turismo de playa a nivel mundial [3]. En México este problema se presenta principalmente en las costas del caribe donde la llegada masiva de sargazo provoca una acumulación en las playas teniendo como resultado el problema de una creciente masa de materia orgánica en descomposición [4]. Este escenario representa un panorama abrumador sin precedentes para el sector turismo de la región. Proporcionar un valor agregado a este residuo con aplicaciones en la generación y almacenamiento de energía representa una opción factible como disposición final del recurso.

Se ha demostrado que el sargazo es una buena fuente de materia prima para la producción de carbón, obtenido a través del proceso termoquímico de pirólisis ya que puede llegar a tener un rendimiento de material carbonoso de 40% e.p. cuando se piroliza a 700°C [5]. El resultado es un material poroso con una gran área superficial y con diversos potenciales de aplicación a nivel industrial, ya que a través de un tratamiento térmico es posible generar carbón de hasta 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [6]. Más aún, después de un proceso de activación se puede obtener un área superficial de hasta 2289 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [7].

Se ha encontrado que el *Sargassum* spp. después del proceso de pirólisis produce un carbón autodopado con grupos de nitrógeno que promueve la reacción de reducción de oxígeno (Oxygen Reduction Reaction, RRO) y la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en aplicaciones electroquímicas como las celdas de combustible (CC); además, el carbón derivado de

sorgazo presenta una actividad aún mayor cuando se dopa con un agente como la hidracina que genera enlaces de nitrógeno en su superficie [5], incrementando los efectos farádicos.

En diversos trabajos ha sido reportada la actividad del azufre como agente dopante en catalizadores base carbón para la RRO, la cual puede ser equiparable a la de los dopajes con nitrógeno e incluso con mayor estabilidad que el catalizador comercial de platino [8–10], abriendo una alternativa viable para la síntesis de catalizadores libres de metal utilizando un agente dopante de bajo costo, alta disponibilidad y menor toxicidad que los dopajes usualmente utilizados de nitrógeno (hidracina).

# Capítulo 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 Biomasa

La biomasa es un material biológico proveniente de organismos vivos o recientemente vivos, producidos directa o indirectamente de la fotosíntesis, principalmente de plantas o sus derivados [11]. Los recursos de biomasa son de alta disponibilidad en la naturaleza, se estima que la producción global de biomasa es aproximadamente 100 billones de toneladas al año [12]. La naturaleza ofrece diversas formas de biomasa de desecho las cuales se pueden utilizar de manera efectiva como precursores de carbón, siendo económicos y renovables [13].

#### 1.1.1 *Sargassum* spp.

El *Sargassum* spp. conocido como sargazo, es una macroalga café distribuida en los mares tropicales alrededor del mundo. En la figura 1.1 se muestra el movimiento del sargazo el cual suele arribar a las costas mexicanas de manera estacional, siendo arrastrado por las corrientes de la región ecuatorial norte desde el mar de sargazo y el pequeño mar de sargazo ubicados en el océano atlántico [14].



**Figura 0.1** Marea de *Sargassum* spp. arrastrado por la corriente ecuatorial norte [14].

Durante junio del 2011, el pelágico sargazo comenzó a invadir las costas del caribe, el golfo de México, el oeste africano y Brasil, en cantidades sin precedentes. Las playas turísticas fueron cubiertas en algunos lugares con más de un metro de altura de alga marina. Los

impactos económicos a lo largo del Atlántico por este evento incluso llamaron la atención de los medios de comunicación a nivel internacional. Una inundación de extensión similar se presentó desde abril del 2014 y persistió durante el 2015 [3]. En México, las costas del mar caribe recibieron el asentamiento del sargazo de la especie *Sargassum* spp. desde mediados del 2014 hasta finales del 2015, generando una acumulación de masa en descomposición color café, denominada marea café de sargazo [4].

## **1.2 Aprovechamiento de la biomasa**

### **1.2.1 Proceso termoquímico de pirólisis**

La pirólisis es la descomposición termoquímica de materiales con alto contenido de carbón, en una atmosfera inerte a altas temperaturas. Los principales productos son: sólidos ricos en carbón (usualmente llamado carbón de pirólisis), una fase líquida compuesta de alquitrán y compuestos orgánicos solubles en agua, y una mezcla de gases. Si el producto deseado es carbón, la velocidad de calentamiento debe ser lenta, y la temperatura de pirólisis debe ser superior a la cual la fracción orgánica se convierte totalmente en carbón. En el caso de la biomasa, esta temperatura suele ser arriba de los 550 °C [15]. Debajo de esta temperatura el sólido contendrá una fracción de celulosa no transformada en carbón, e incluso puede contener hemicelulosa si la temperatura es demasiado baja. Esto significa que el producto sólido tendrá un contenido relativamente alto de oxígeno e hidrógeno, y será térmicamente inestable [15].

#### **1.2.1.1 Carbón obtenido de pirólisis**

Durante el proceso termoquímico se remueve la humedad y el contenido de materia volátil, y el carbón sólido remanente usualmente presenta propiedades diferentes a las de la biomasa original. Por ello, el carbón obtenido de la biomasa puede ser utilizado como carbón activado, carbón poroso, incluso nanoestructuras de carbón como en grafeno y nanotubos de carbón, a través de rutas de síntesis bien diseñadas [16].

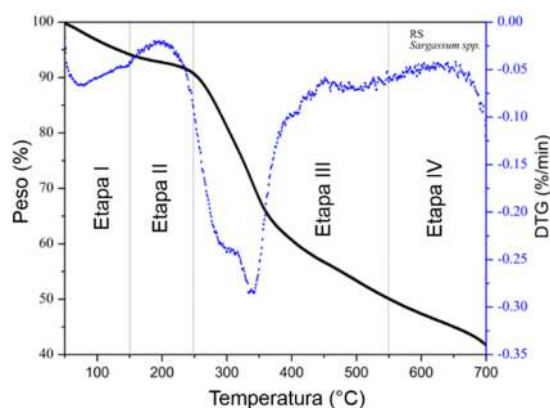
En el trabajo de López, estudiaron la pirólisis de 3 tipos de microalgas, evaluando su comportamiento térmico en función de su composición química y de acuerdo a sus compuestos inorgánicos, encontrando que a mayor contenido de potasio en la muestra se

produce la formación de un carbón más estable y durante la pirólisis se desprende una mayor cantidad de compuestos volátiles [17].

En el trabajo de Yu utilizaron *Sargassum* spp. para la obtención de carbón modificado con lantano para la remoción de flúor en agua. Ellos obtuvieron un aproximado de 90% de absorción de flúor, con un máximo de 94.34 mg por g de carbón modificado, siendo un desempeño superior a los absorbentes comerciales [18].

En el trabajo de Godavarthi y colaboradores, utilizaron alga de desecho de especie *Sargassum fluitants* como precursor para generar puntos de carbón dopados de nitrógeno, donde se encontró con un análisis fitoquímico la presencia de aminoácidos en el alga que actúan como fuente del heteroátomo [19].

En el trabajo de Escobar realizaron un análisis termogravimétrico (TGA) durante la pirólisis del *Sargassum* spp. obtenido de las costas del mar caribe del estado de Quintana Roo, México. En la figura 1.2 se muestra el porcentaje de pérdida en peso durante la pirólisis (negro) y la velocidad de pérdida en porcentaje por minuto; para la primera etapa entre 50 y 150 °C sucede la evaporación de agua y algunos compuestos volátiles ligeros del sargazo. En la segunda etapa entre 150 y 250 °C se descomponen algunos compuestos volátiles que se liberan progresivamente, resultando en una gradual pérdida de peso. En la tercera etapa es donde sucede principalmente el proceso termoquímico de la pirólisis (entre 250 y 550 °C) ya que es donde se desprende la mayor parte de compuestos orgánicos asociados con ácido carboxílico, especies fenólicas, metano y CO<sub>2</sub>. En la cuarta etapa a temperaturas superiores a 550 °C, es donde queda como residuo principalmente el material carbonoso. En su estudio, los autores encontraron que a 700 °C la curva de pérdida de peso es casi plana, indicando que es la temperatura óptima para la obtención de material carbonoso del *Sargassum* spp. con un rendimiento aproximado del 40% en peso respecto de la muestra inicial de sargazo [5], dicho rendimiento puede estar dado principalmente por el contenido de lignina y proteínas del sargazo [20]



**Figura 0.2** TGA de *Sargassum spp.* [5]

### 1.2.1.2 Área superficial de materiales carbonosos

Una de las principales características requeridas en los materiales carbonosos obtenidos de la pirólisis es su área superficial, ya que mientras mayor sea se incrementa la cantidad de sitios activos para llevar a cabo reacciones químicas simultáneas en su superficie [21].

La fuente de biomasa de la cual se obtiene el carbón de pirólisis es un factor crucial para obtener una alta área superficial, por lo que se han estudiado diversas fuentes de biomasa para determinar su potencial utilización como precursores de carbón para su aplicación como electrocatalizadores [16].

La mejor manera de obtener un carbón de alta área superficial es a través de una activación, un proceso que consiste en agregar un agente activador o un tratamiento físico para incrementar el área superficial [16]. Existen principalmente 2 tipos de activaciones:

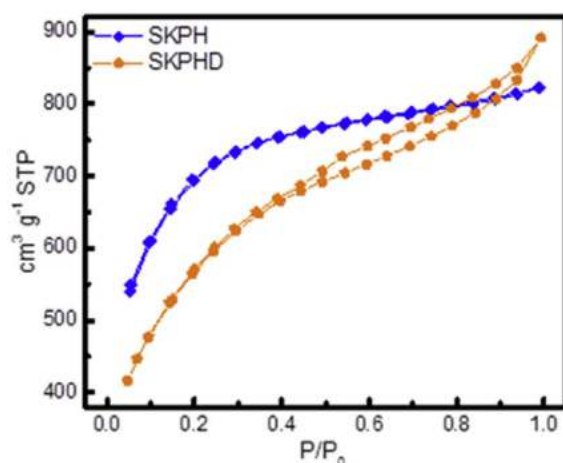
- A) Activación física.** Se utiliza de manera extensa, consiste de un proceso de 2 pasos para activar los precursores de carbón. El primero es un proceso de carbonización de la materia prima a temperaturas menores a 1000 K (726°C). Sin embargo, los poros del carbón usualmente quedan ocluidos con carbón desorganizado producto de la descomposición de alquitrán durante la carbonización, por lo que se requiere de un segundo proceso; la gasificación controlada a temperaturas superiores a 1150 K (876 °C) en presencia de un gas oxidante, como dióxido de carbono, vapor de agua, aire o sus mezclas. Esto permite remover el carbón desorganizado mientras

habilita la exposición de formas cristalinas elementales a la exposición del gas activador facilitando el desarrollo de porosidad [16].

**B) Activación química.** Este tipo de activación se encuentra bien establecida, y se realiza usualmente en un solo paso a temperaturas de entre 700 a 1200 K (426 A 926 °C) combinando la carbonización y la activación, mezclando la biomasa con un agente activador químico como  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ , KOH y  $CO_3$  por mencionar algunos. El carbón después de la activación química puede tener un área superficial incluso superior a  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Comparada con la física, esta activación tiene diversas ventajas como una aplicación a menor temperatura, menor tiempo de activación, mayor cantidad de carbón obtenido, área superficial específica y porosidad mayor. Es notable que el reactivo más utilizado es el KOH dada su activación a baja temperatura, distribución de poro bien definida y alta área superficial de hasta  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [16].

En el trabajo de Stratfort demostraron que al utilizar diferentes precursores biomásicos con alto contenido inorgánico, el carbón obtenido tiene áreas superficiales de entre 900 a  $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . En particular, encontraron que la pirólisis de macro algas puede producir un carbón con área superficial en el rango de  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  sin necesidad de emplear agente activador [6].

En el trabajo de Escobar utilizaron *Sargassum* spp. como precursor biomásico para la obtención de carbón de alta área superficial por medio de una activación química con KOH. En la figura 1.3 se observa la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno de la muestra SKPH, con un área superficial BET de  $2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  obtenida a una temperatura de pirólisis de 700 °C. El SKPH se obtuvo de la pirólisis de la biomasa por 2 h en atmósfera de nitrógeno, con una relación peso de 1:2 (*Sargassum* spp.:KOH) [7]. Es decir, los parámetros de síntesis permitieron la obtención de un carbón de alta área superficial a partir del *Sargassum* spp.



**Figura 0.3** Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno en el carbón SKPH [7].

Una de las aplicaciones que tienen los carbones activados obtenidos de biomasa marina, es como catalizadores para reacciones electroquímicas, también conocidos como electrocatalizadores. Esto se presenta en la Tabla 1.1 con un resumen de algunos trabajos de carbón obtenido por la pirólisis de diferentes fuentes de biomasa marina, incluyendo el agente activador utilizado y su aplicación. Se presenta también, a modo de comparación, el material comercial Vulcan XC-72.

**Tabla 0.1** Materiales carbonosos obtenidos de diferentes fuentes de biomasa mediante pirólisis, sus aplicaciones y comparación con el carbón Vulcan XC-72 comercial.

Fuente biomasa	Temperatura pirólisis (°C)	Área superficial específica m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Agente activador	Tipo de uso	REF
<b>Microalga (S. <i>plantensis</i>)</b>	750	2190	KOH	Super capacitores	[22]
<b>Alga marina café (<i>Laminaria digitata</i>)</b>	800	1490	Sin agente	Comparación con carbón activado comercial	[6]
<b>Alga marina café (<i>Turbinaria turbinata</i>)</b>	800	812	Sin agente	Super capacitores	[23]
<b>Pasto marino (<i>Posidonia oceanica</i>)</b>	600	615	Vapor de agua (activación física)	Comparación con carbón activado comercial	[24]
<b>Sargazo (<i>Sargassum</i> spp.)</b>	700	4	Sin agente	Electrocatalizador para RRO	[5]



Sargazo ( <i>Sargassum</i> spp.)	700	2289	KOH	Electrocatalizador para RRO	[7]
VULCAN® XC-72	---	250	---	Soporte de electrocatalizador	[25]

### 1.3 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten de manera directa la energía de una reacción química de un combustible en energía eléctrica. Comparada con otras formas de energía las celdas de combustible tienen la ventaja de alta eficiencia en la conversión de energía, en teoría pueden alcanzar hasta un 90% de eficiencia de conversión del combustible en electricidad y calor. Las celdas se conforman principalmente de 3 elementos: 1) el ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación del combustible; 2) el cátodo, donde se lleva a cabo RRO; y 3) el electrolito, donde se lleva a cabo la transferencia de iones. Existen varios tipos de electrolitos que generan diferentes tipos de celda de combustible en base a su mecanismo de reacción: carbonato fundido (MCFC), ácido fosfórico (PAFC), óxido sólido (SOFC), membrana de intercambio de protones (PEMFC) y celdas de combustible alcalinas (AFC) como se muestra en la tabla 1.2 [26–28].

**Tabla 0.2** Reacciones electroquímicas básicas de diversas celdas de combustible [26,28].

Tipo de celda de combustible	Reacción del ánodo	Ion que atraviesa el electrolito	Reacción del cátodo
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$CO_3^{2-}$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$O^{2-}$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H^+$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AEMFC	$H_2 + 2OH \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$OH^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

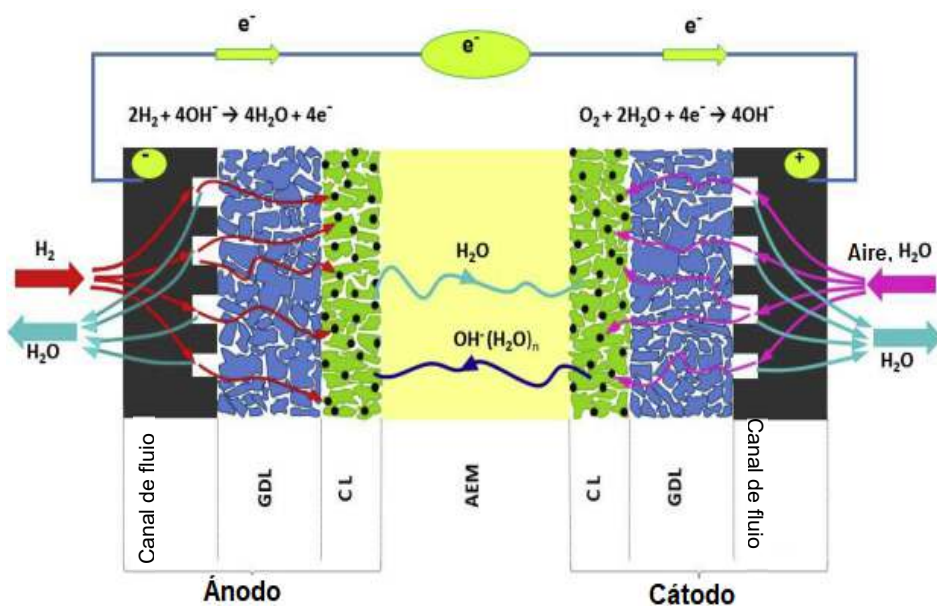
#### 1.3.1 Celda de combustible tipo AEMFC

Las celdas de combustible de intercambio de aniones (AEMFC) son una tecnología que ha tomado el interés de la comunidad científica en los años recientes, dado a varias ventajas de esta tecnología sobre las celdas de combustible tipo PEM. Técnicamente son muy similares con la principal diferencia en que la membrana solida de intercambio de aniones es alcalina en lugar de acida como en las celdas tipo PEM. Esta característica provee a la celda de un pH alcalino lo que ofrece varias ventajas potenciales sobre la tecnología madurada de las PEMFC de las cuales se denota [29]:

- a) Catalizadores de menor costo al poder utilizarse catalizadores libres de metal
- b) Mayor estabilidad en los materiales utilizados dado al ambiente alcalino en la celda;  
y
- c) Mayor posibilidad de combustibles en adición al hidrógeno

#### **1.3.1.1 Principio de funcionamiento de las AEMFC**

En la figura 1.4 se muestra un esquema de funcionamiento de una AEMFC donde en el ánodo ingresa hidrógeno, pasa por el canal de flujo y la capa de difusión de gas (GDL) hasta llegar a la capa catalítica (CL) donde 2 moléculas de hidrógeno reaccionan con 4 iones  $\text{OH}^-$  generando un flujo de electrones y agua como subproducto, en el lado del cátodo se genera la RRO la cual produce los iones  $\text{OH}^-$  que atraviesan la membrana de intercambio de aniones por la que también atraviesa agua desde el ánodo para ser utilizada en la RRO. Esta última reacción es la más estudiada por ser la más lenta y la que determina la eficiencia de la celda [28,29].



**Figura 0.4** Diagrama de funcionamiento de una AEMFC [29].

#### 1.4 Reacción de reducción de oxígeno (RRO).

La RRO es determinante para la eficiencia de la tecnología de las CC, ya que es una reacción cinéticamente más lenta comparada con la oxidación de hidrógeno [30]. Dentro de la celda, la RRO ocurre principalmente de dos maneras: I) la vía de reducción directa de 4 electrones de  $O_2$  a  $4OH^-$ , y II) la vía de reducción de 2 electrones que va de  $O_2$  a  $HO_2^-$  [21,31].

Los nanomateriales basados en platino son los catalizadores con mayor actividad catalítica para al RRO, ya que promueven la ruta de transferencia más rápida de  $4e^-$ . Sin embargo, su alto costo y rareza han generado un impedimento para la comercialización y disponibilidad de este tipo de tecnología, por lo que es de gran interés la investigación de nuevos materiales carbonosos con poca o nula carga de platino [21,32]. Entre ellos, los carbones obtenidos de biomasa como el *Sargassum* spp., son una alternativa prometedora como catalizadores para la RRO.

En la tabla 1.2 se enlistan los procesos típicos de la RRO con sus correspondientes potenciales termodinámicos de electrodo en condiciones estándar. El mecanismo de la RRO es bastante complicado y contiene diversos pasos intermedios dependiendo de la naturaleza del material del electrodo, el catalizador y el electrolito [21].

**Tabla 0.3** Potenciales termodinámicos de la RRO en solución acuosa ácida y alcalina a 25°C y 1.0 atm [21,31].

Electrolito	Mecanismo de RRO	Potencial termodinámico de electrodo, V vs. NHE
Solución acuosa ácida	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$	1.229
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.77
Solución acuosa alcalina	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.867

#### 1.4.1 Cinética de la RRO

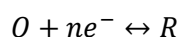
Es deseable que la RRO ocurra lo más cercano a su potencial termodinámico de electrodo, lo que se traduce en una velocidad de reacción más rápida. En el caso de las celdas de combustible se busca la ruta de transferencia de 4 e<sup>-</sup>. Esto se refleja en la ecuación de Butler-Volmer expresada en la Ecuación 1.1 [21]:

$$I_c = i_{O_2}^0 \left( e^{\frac{n_{\alpha_0} \alpha_0 F \eta_c}{RT}} - e^{-\frac{n_{\alpha_0} (1-\alpha_0) F \eta_c}{RT}} \right) \quad \text{Ecuación 1.1}$$

donde  $I_c$  es la densidad de corriente de la RRO,  $i_{O_2}^0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $n_{\alpha_0}$  es el número de electrones transferidos en el paso de velocidad determinante,  $\alpha_0$  es el coeficiente de transferencia,  $\eta_c$  es el sobrepotencial de la RRO, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y T es la temperatura en grados Kelvin. Para obtener alta corriente y un bajo sobrepotencial, la densidad de corriente de intercambio debe ser muy alta, y/o la relación  $\frac{RT}{n_{\alpha_0} \alpha_0 F}$  debe ser muy baja [21].

##### 1.4.1.1 Densidad de corriente de intercambio

La densidad de corriente de intercambio es un parámetro cinético muy importante, ya que representa la velocidad de reacción en el equilibrio. En la ecuación 1.2 se muestra para una reacción electroquímica [21].



Ecuación 1.2

De un lado a otro puede ocurrir la reacción. En el equilibrio, la densidad corriente de intercambio neta de la reacción es cero. La densidad de corriente de la reacción hacia adelante iguala a la de la reacción hacia atrás. A esta densidad de corriente se le denomina densidad de corriente de intercambio y es la que determina la rapidez con la que ocurre la reacción electroquímica [21]. La densidad de corriente de intercambio en una reacción electroquímica depende de la reacción que está ocurriendo en la superficie del electrodo [21]. Por ello es de gran importancia la caracterización del catalizador analizando la densidad de corriente de intercambio.

#### **1.4.2 Técnicas utilizadas para la caracterización de la RRO**

Las técnicas principalmente utilizadas para la caracterizar catalizadores para la RRO son las curvas de polarización, voltamperometría cíclica, electrodo de disco rotatorio (RDE, Rotating Disk Electrode) y electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE, Rotating Ring Disk Electrode).

##### **1.4.2.1 Voltamperometría cíclica**

Una de las técnicas más utilizadas en electroquímica es la voltamperometría cíclica (VC) dado a que provee información cualitativa sobre el catalizador en la reacción electroquímica. Consiste principalmente en inducir un potencial sobre el catalizador, realizando una serie de mediciones entre un punto superior e inferior de potencial de manera cíclica, los límites están dados por la naturaleza del catalizador, la reacción a evaluar y las condiciones de prueba como pH y electrodos de referencia. Cuando se eleva incrementa el potencial, lo suficiente para causar oxidación en una especie electroquímicamente activa, aparece una corriente anódica que incrementa conforme incrementa el potencial, esto genera picos de oxidación a lo largo del voltamperograma. De manera inversa cuando se disminuye el potencial, genera una corriente catódica que

aumenta conforme disminuye el potencial generando picos de reducción a lo largo del voltamperograma, permitiendo conocer la eficiencia del catalizador para cada reacción [21].

#### **1.4.2.2 Curvas de polarización**

Polarización significa que el potencial de la superficie del electrodo cambia de su valor de equilibrio, llevando a una reacción electroquímica [21].

La curva de polarización describe la relación entre el potencial del electrodo y la densidad de corriente. Las curvas de polarización pueden obtenerse de modo potencioestático o galvanostático.

En el caso de las celdas de combustible, se espera una alta densidad de corriente a un potencial bajo para una RRO, o a un potencial alto en la celda se espera la máxima densidad de potencia [21].

#### **1.4.2.3 Electrodo de disco rotatorio**

La técnica de electrodo de RDE se utiliza para la evaluación electroquímica de una reacción en condiciones hidrodinámicas preestablecidas, de las que se puede utilizar un análisis de Koutecky – Levich para calcular el número de electrones transferidos durante la RRO, analizando la densidad de corriente de reducción en función de la velocidad de rotación del disco [21].

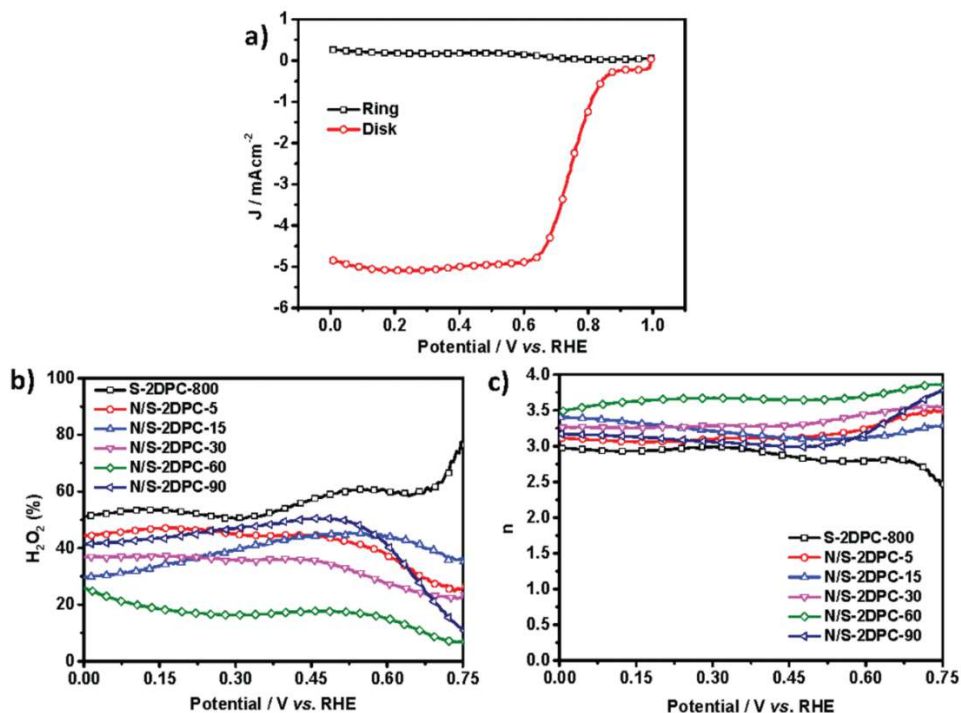
En el trabajo de Pérez determinaron a través de los gráficos Koutecky – Levich un número promedio de electrones transferidos de 4.01 para un material carbonoso proveniente de la activación y pirólisis de *Sargassum* spp. como catalizador para la RRO. Este material fue comparado con el catalizador comercial de platino al que se determinó un número promedio de electrones transferidos de 3.94 [7].

#### **1.4.2.4 Electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE)**

En el método RRDE, durante la RRO en el disco del electrodo se generan especies intermediarias, las cuales pueden ser detectadas por el anillo, lo que ayuda a deducir el mecanismo de la RRO en un catalizador. Un ejemplo de este análisis es con el catalizador comercial de Pt sobre carbón (Pt/C) depositado en el disco del electrodo, durante la RRO

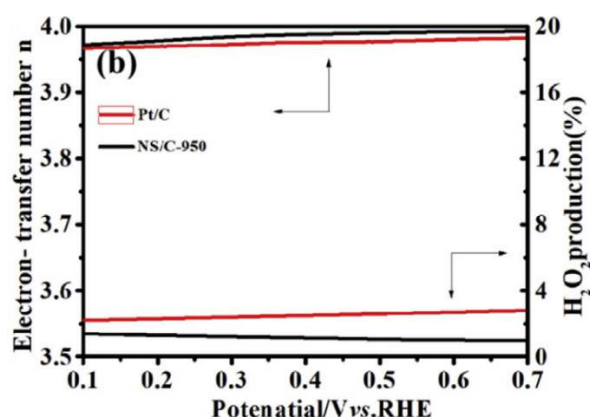
puede presentarse la ruta de 2 o de 4 electrones sobre el disco, mientras que en el anillo del electrodo, el  $\text{HO}_2^-$  se oxida hacia  $\text{H}_2\text{O}$  en medio alcalino [21].

En el trabajo de Su sintetizaron hojas poliméricas de tamaño nanométrico con un dopaje de N y S para incrementar la actividad catalítica de la RRO, la cual caracterizaron en 0.1 M de KOH con la técnica RRDE. Como se muestra en la figura 1.5 a), la densidad de corriente del disco que supera los  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  para la muestra N/S-2DPC-60, que tiene un contenido de: S 0.26 y N 5.39 (% e.p.). En la figura 1.5 b) se observa la producción de  $\% \text{H}_2\text{O}_2$  durante la RRO de diferentes catalizadores sintetizados, siendo la muestra N/S-2DPC-60 la que tiene una menor producción de  $\% \text{H}_2\text{O}_2$  lo cual indica que tiene una reducción más directa hacia  $\text{H}_2\text{O}$ , una reacción más rápida y un número de transferencia de electrones,  $n$ , más cercano a la ruta de  $4 e^-$  como se muestra en la figura 1.5 c) [33].



**Figura 0.5** Curva de polarización de la muestra N/S-2DPC-60 en una solución de KOH 0.1 M saturada de  $\text{O}_2$  a 1600 rpm y velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , b) porcentaje de peróxido de hidrógeno producido, y c) número de electrones transferidos de muestras: S-2DPC-800 y N/S-2DPCs [33].

En el trabajo de Zhang sintetizaron nanoesferas de carbón dopadas con N y S para incrementar su actividad catalítica para la RRO en una solución de KOH 0.1 M. Al caracterizarlas por medio de la técnica RRDE encontraron que la muestra NS/C-950 presentó un comportamiento comparable con el catalizador comercial Pt/C, del 46.7%. Como se muestra en la figura 1.6, la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mantiene por debajo del 3%, con un número de electrones transferidos promedio de 3.97, lo cual indica una alta selectividad de la muestra por la ruta de 4 e<sup>-</sup>, [34].



**Figura 0.6** Número de electrones transferidos y producción de peróxido de hidrógeno para la muestra NS/C-950 y catalizador comercial [34].

Estos resultados indican que el dopaje de estructuras de carbón con heteroátomos incrementa considerablemente su actividad catalítica para la RRO. En este sentido, una de las técnicas más versátiles para caracterizar su desempeño es la de RRDE, como se resumen en la tabla 1.3.

**Tabla 0.4** Catalizadores dopados con heteroátomos y su número de electrones transferidos calculado por prueba de RRDE.

Tipo de catalizador	Electrolito	Contenido de N (%)	Contenido de S (%)	Producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) a ≈0.35 V vs RHE	Número de electrones transferidos	Ref.
Ketjenblack	0.1M KOH	1.64	4.28	0.75	3.98	[35]



Carbón mesoporoso	0.5M KOH	0.10	13.79	80	2.40	[36]
Carbón mesoporoso	0.5M KOH	4.51	4.12	75	2.50	[36]
Carbón mesoporoso	0.5M KOH	6.38	6.38	70	2.60	[36]
Nanoesferas de carbón	0.1M KOH	4.02	0.87	< 3.00	3.97	[34]
Hojas nanométricas de polímero	0.1M KOH	3.43	0.84	40	3.25	[33]
Hojas nanométricas de polímero	0.1M KOH	3.97	0.52	35	3.40	[33]
Hojas nanométricas de polímero	0.1M KOH	5.39	0.26	18	3.7	[33]
Hojas nanométricas de polímero	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.39	0.26	17	3.7	[33]

### 1.4.3 RRO en carbones dopados con heteroátomos

Dopar con heteroátomos como N o S puede modificar positivamente las propiedades del carbón para incrementar su actividad catalítica. Investigaciones recientes han mostrado que estos materiales muestran actividades electrocatalíticas muy prometedoras como resultado de las cargas de polarización, que derivan de la diferencia de electronegatividad entre el carbón y los heteroátomos como N, B y S [37].

Se ha demostrado que el azufre, aunque tiene un valor de electronegatividad similar al del carbón, promueve una mayor actividad catalítica del grafeno al doparlo, comparado con el grafeno no dopado. Baek y colaboradores, han atribuido la mejora en la actividad de grafeno dopado con S para la RRO a la “densidad de spin del electrón”, concluyendo que el dopaje

tanto con azufre como con óxidos de azufre pueden promover fuertemente la actividad para la RRO [37].

En la tabla 1.4 se presentan diferentes carbones de origen biomásico que fueron dopados con heteroátomos para incrementar su actividad catalítica para la RRO.

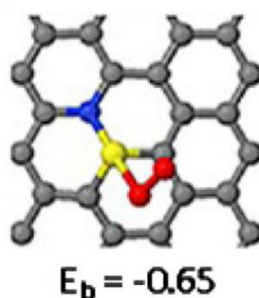
**Tabla 0.5** Electrocatalizadores para la RRO obtenidos de diferentes fuentes de biomasa, dopados con heteroátomos y su caracterización de potencial de inicio, corriente límite y número de electrones transferidos.

Fuente de biomasa	Dopante	Electrolito	Potencial de inicio (V vs RHE)	Corriente límite (mA cm <sup>-2</sup> )	Número de electrones transferidos	Ref
Planta ( <i>Typha orientalis</i> )	N	0.1M KOH	0.990	4.75	3.96	[38]
Alga ( <i>Spirulina</i> )	N,P	0.1M KOH	0.980	5	3.9	[39]
Lignina	N,S,Cl	1M HClO <sub>4</sub>	0.892	6.75	3.93	[40]
Musgo ( <i>Weisiopsis anomala</i> )	N	0.1M KOH	0.935	≈4.75	≈4	[41]
Hongo Enoki ( <i>Flammulina velutipes</i> )	N	0.1M KOH	0.940	≈4.6	3.9	[42]
Hongo Enoki ( <i>Flammulina velutipes</i> )	N	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.800	≈3	3.1	[43]
Microalga ( <i>Synechococcus elangatus</i> )	N,S,P	0.1M KOH	0.970	≈4.2	3.6	[44]

Sargazo ( <i>Sargassum</i> spp.)	N	1M KOH	0.838	4.59	N/R	[7]
--	---	--------	-------	------	-----	-----

N/R (No reportado)

En el trabajo de Song calcularon el efecto sinérgico entre dos agentes dopantes (N y S) en grafeno para la RRO, encontrando que el S es el elemento que tiene una mejor distancia (2.08 Å) y mayor energía de enlace (-0.65 eV) con la molécula de oxígeno como se muestra en la figura 1.7, lo que es el primer paso en el mecanismo de reacción de la RRO. Esta energía de enlace es mucho mejor que la del nitrógeno con tan solo -0.18 eV [45].

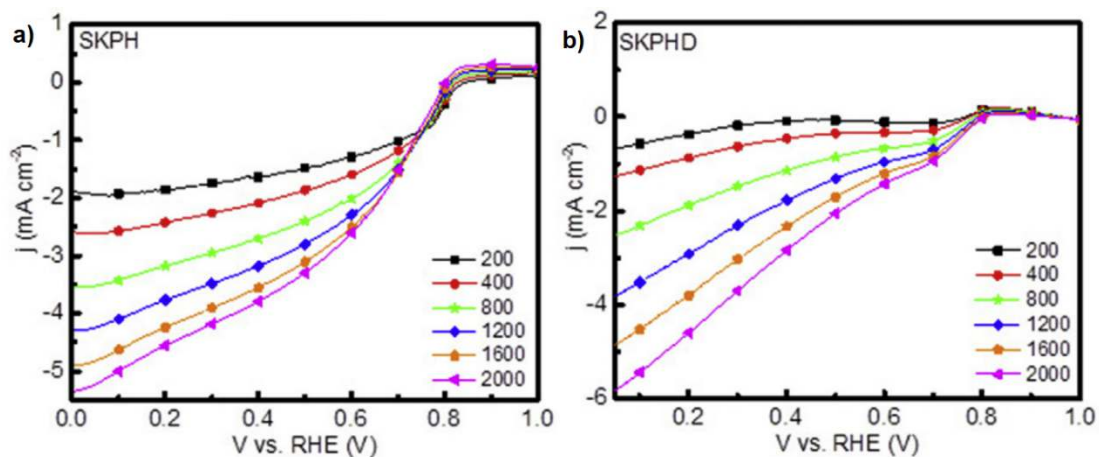


**Figura 0.7** Energía de enlace de molécula de oxígeno unida a un átomo de azufre.

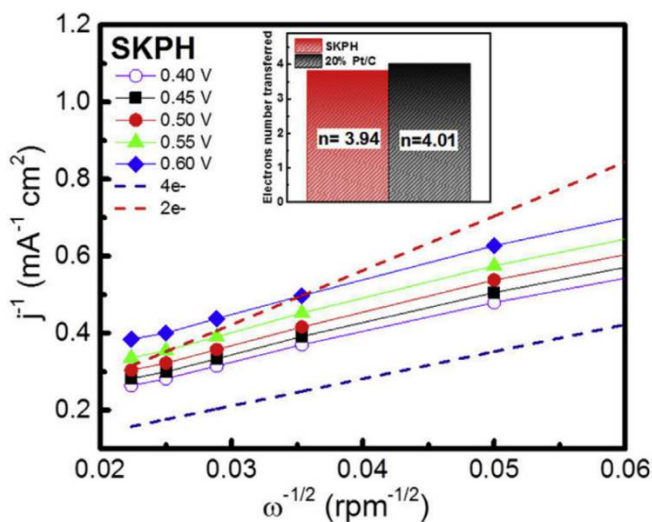
Código de color: oxígeno es rojo, carbón es gris, nitrógeno es azul y azufre es amarillo [45].

El efecto del azufre puede verse reflejado en el trabajo de Pérez donde sintetizan un catalizador de carbón obtenido de *Sargassum* spp. denominado SKPH que aun sin realizar un dopaje tiene un contenido de contenido de S de 2.63 y N 0.16 (% e.p.), en la figura 1.8 a) se muestra las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación y en la figura 1.9 se muestra las gráficas de Koutecky-Levich con un número de electrones transferidos de 3.94 muy cercano al valor de 4 del catalizador comercial de Pt/C. La muestra SKPHD fue dopada con nitrógeno el cual se incrementó a 3.60 (% e.p.) y con un contenido de S de 0.0 (% e.p.), como se muestra en la figura 1.8 b) las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación no se percibe una corriente limite bien definida [7]. Por lo que se percibe de gran importancia el estudio del contenido de S en carbones obtenidos de

*Sargassum* spp. así como técnicas de dopaje de los mismos para el incremento de la actividad en la RRO.



**Figura 0.8** LSV a diferentes velocidades de rotación en una solución 0.5M KOH saturada de O<sub>2</sub> a velocidad de escaneo de 5 mV s<sup>-1</sup> de a) SKPH y b)SKPHD [7].

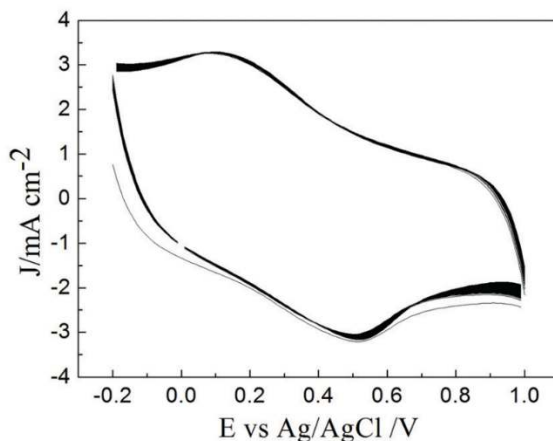


**Figura 0.9** Gráficos Koutecky-Levich de la muestra SKPH de 0.40 a 0.60 V. Inserto: comparativa de número de electrones transferidos [7].

### 1.4.3.1 Técnicas de dopaje con azufre para catalizadores para RRO

El incremento en la actividad de carbones dopados con heteroátomos para la RRO se debe en gran medida al cambio en su electronegatividad. Si bien el S tiene una electronegatividad de 2.58 eV (muy cercana a la de C, de 2.55 eV), en cambio el carbón produce sitios cargados favorables para la absorción de la molécula de O<sub>2</sub> [10].

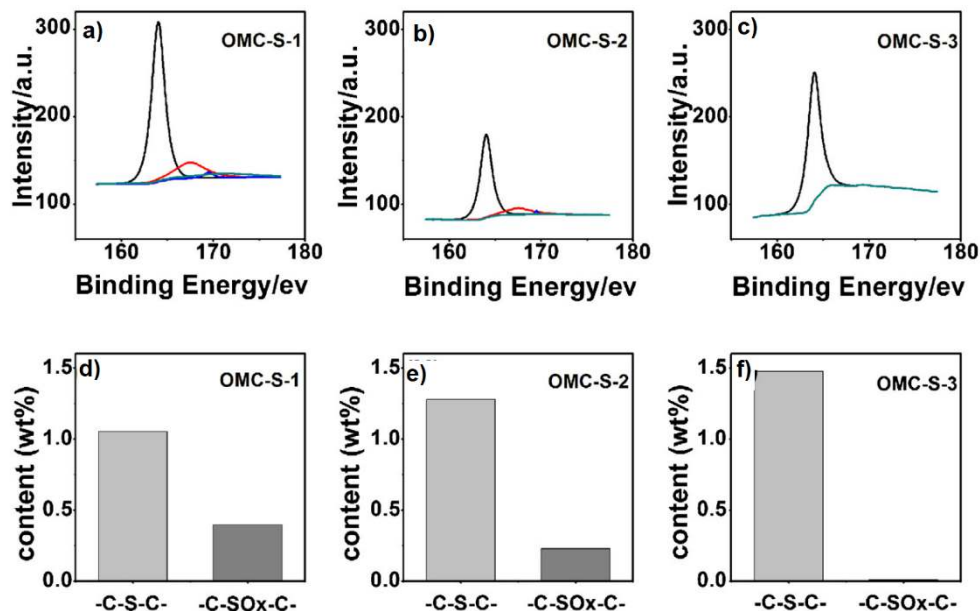
En el trabajo de Chen sintetizaron grafeno dopado con S y encontraron que además de tener una actividad catalítica mejorada para la RRO, tiene una estabilidad electroquímica que lo hace un buen catalizador para CC. Como se muestra en la figura 1.10, después de 1000 ciclos de polarización, la VC del catalizador mantiene su forma y densidad de corriente, con un pico de reducción definido a 0.5 V vs Ag/AgCl [32].



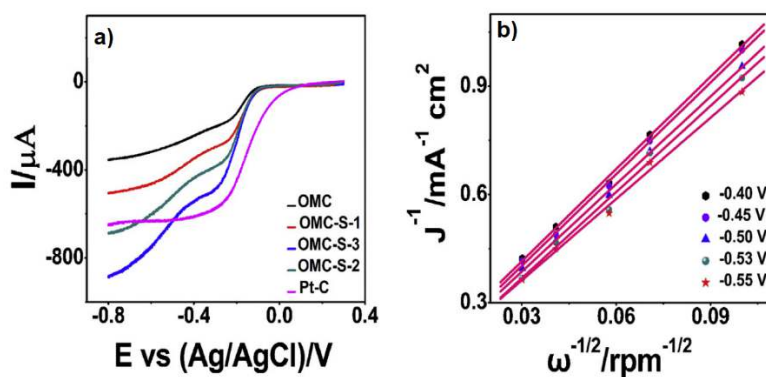
**Figura 0.10** VC de catalizador de grafeno dopado con S (1000 ciclos) en 0.1 M de KOH a 0.05 V s<sup>-1</sup> [32].

En el trabajo de Wang sintetizaron un carbón mesoporoso ordenado dopado con S como catalizador para la RRO, donde muestran la importancia del tipo de dopaje para fomentar la formación de especies de azufre de tipo C-S-C. En la figura 1.11 se muestra los análisis XPS de las muestras OMC-S en el rango de energía de enlace característica del azufre (160-170 eV) y sus respectivos los gráficos de relación entre enlaces reducidos y enlaces oxidados, comprobando en las curvas de polarización en la figura 1.12 a) que a mayor contenido de enlaces reducidos se tiene un mayor incremento en la densidad de corriente, así como un número de electrones transferidos de 3.8 de la muestra con mayor contenido

de enlaces de azufre como se muestra en el gráfico Koutecky-Levich en la figura 1.12 b) [9].



**Figura 0.11** Espectro de alta resolución  $S_{2p}$  de las muestras de carbón dopado con S: a) OMC-S-1, b) OMC-S-2, c) OMC-S-3 y los contenidos de enlaces C-S-C y C-SO<sub>x</sub>-C de las muestras: d) OMC-S-1, e) OMC-S-2, f) OMC-S-3 [9].



**Figura 0.12** a) LSV a 1200 rpm de catalizadores de carbón dopados con S en 0.1 M de KOH saturado de O<sub>2</sub>, a una velocidad de barrido de 10 mV s<sup>-1</sup> y b) Gráficos Koutecky-Levich de la muestra OMC-S-3 de 0.40 a 0.55 V [9].

De los ejemplos anteriores se percibe la importancia del tipo de dopaje durante la síntesis del catalizador, en la tabla 1.5 se resumen diferentes tipos de agentes dopantes de S y su actividad catalítica en la RRO.

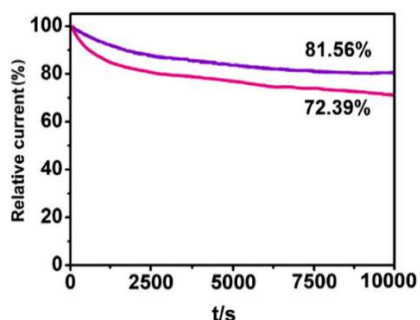
**Tabla 0.6** Electrocatalizadores de carbón dopados con azufre, tipo de agente dopante, cantidad de S después de dopaje y actividad del catalizador en la RRO a 0.1M de KOH.

Tipo de carbón	Agente dopante	Cantidad de S (%e.p.)	Enlaces C-S-C (%atómico)	Enlaces C-SOx-C (%atómico)	Corriente limite (mA cm <sup>-2</sup> )	Número de electrones transferidos	Ref.
Hoja nanométrica de polímero	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	8.65	≈100	0	3.20	2.80	[33]
Grafeno	Azufre (S <sub>8</sub> )	17.84	N/R	N/R	4.47	3.30	[46]
Óxido de grafeno	Na <sub>2</sub> S	0.50	≈100	0	≈3.00	N/R	[32]
Grafeno	Azufre en polvo	79.50	N/R	N/R	4.00	3.13	[37]
Grafeno	Bisulfuro de bencilo	1.53	63.1	36.9	3.07	2.51	[10]
Grafeno	Bisulfuro de bencilo	1.35	70.2	29.8	5.12	3.27	[10]
Grafeno	Bisulfuro de bencilo	1.30	82.3	17.7	9.34	3.82	[10]
Carbón mesoporoso	Bisulfuro de bencilo	1.48	99.4	0.6	>8.00	3.80	[9]

N/R (No reportado)

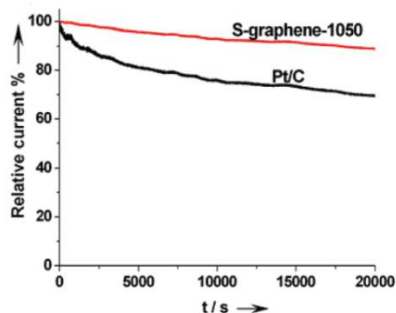
## 1.5 Estabilidad de catalizadores dopados con azufre

En el trabajo de Wang evaluaron la estabilidad de carbón mesoporoso dopado con S a través de una prueba de cronoamperometría. Como se muestra en la figura 1.14, el catalizador con 1.48 (%e.p.) de S, tiene una ligera atenuación y mantiene una corriente relativa de 81.56% después de 10,000 s (línea morado), mayor comparada con la del catalizador comercial 20% Pt/C (línea rosa), con una corriente relativa de 72.39% en el mismo tiempo [9].



**Figura 0.13** Curvas de cronoamperométricas del catalizador de carbón dopado con S (línea morada) y el catalizador comercial 20% Pt/C (línea rosa) [9].

En el trabajo de Yang evaluaron la estabilidad de un catalizador de grafeno dopado con S (1.30 %e.p.), comparándolo con un catalizador comercial 20% Pt/C, como se muestra en la figura 1.15. De las curvas cronoamperométricas se aprecia una ligera atenuación y una alta corriente relativa (91.1%) después de 20,000 s del grafeno dopado, mayor a la del Pt/C (71.5%) [10].



**Figura 0.14** Curvas cronoamperométricas de un catalizador de grafeno dopado de S (línea roja) y un catalizador Pt/C (línea negra) [10].



Es evidente, que los carbones dopados con S representan una excelente alternativa en términos de estabilidad para su uso en celdas de combustible. Cabe mencionar, que no se ha reportado en la literatura carbón de origen de biomasa dopado únicamente con S para la RRO, su mecanismo de reacción ni su utilización en CC de este tipo, lo cual representa un área de oportunidad importante de investigación en relación a carbones obtenidos del *Sargassum* spp.

## JUSTIFICACIÓN

Dada la creciente problemática de generación de biomasa de desecho de sargazo en las costas de Quintana Roo, resulta imperante proporcionarle valor agregado. Una de las mejores alternativas de aplicación es procesarlo como catalizador para la generación de energía en celdas de combustible. Ésta es una tecnología limpia, pero que a su vez enfrenta distintos retos científicos y tecnológicos que pueden ser superados a través del uso de catalizadores más eficientes, económicos y estables. La obtención de un material carbonoso activo para la RRO permitirá caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y su actividad catalítica para posteriormente mejorar los métodos de síntesis de electrocatalizadores. Es importante mencionar que en la literatura no han sido reportados catalizadores dopados con azufre obtenidos de sargazo para la RRO. Evaluar su actividad catalítica permitirá proponer la mejor ruta de síntesis, para finalmente evaluar su capacidad de generar energía en una celda de combustible.

## OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad catalítica en la RRO de biocarbones dopados con azufre obtenidos del *Sargassum* spp. y compararlos con el desempeño del catalizador comercial de Pt/C en una celda AEMFC.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar electrocatalizadores de carbón obtenido de *Sargassum* spp. y doparlos con azufre
- Analizar el efecto del dopaje con azufre de los biocarbones obtenidos a partir del *Sargassum* spp. a través del estudio de sus propiedades fisicoquímicas.
- Establecer una correlación entre las características fisicoquímicas con la actividad catalítica en la RRO de los electrocatalizadores sintetizados, para determinar la factibilidad de su aplicación en una celda AEMFC.

## HIPÓTESIS

Los catalizadores dopados con azufre y libres de metal sintetizados a partir del *Sargassum* spp. favorecen la cinética de la RRO, y su actividad catalítica es comparable a la del catalizador comercial de Pt/C en celdas AEMFC.

## Capítulo 2

# MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla la síntesis de los catalizadores dopados para su posterior caracterización fisicoquímica, electroquímica y finalmente su evaluación en una celda de combustible tipo PEM.

### 2.1 Obtención del polvo de sargazo de *Sargassum spp.*

La muestra inicial se colectó en la Ciudad de Playa del Carmen, ubicada en la costa norte del estado de Quintana Roo. El sargazo colectado primero se limpió con agua de mar en el lugar de la colecta para la remoción de la arena y otras impurezas. Posteriormente, en el laboratorio se lavó con agua de la llave y agua desionizada, para remover los remanentes de minerales. Enseguida, se secó por 16 h en un horno a 80 °C. Finalizado el proceso, se molió y tamizó en un tamiz número 60 (0.25 mm), como se muestra en la figura 2.1.



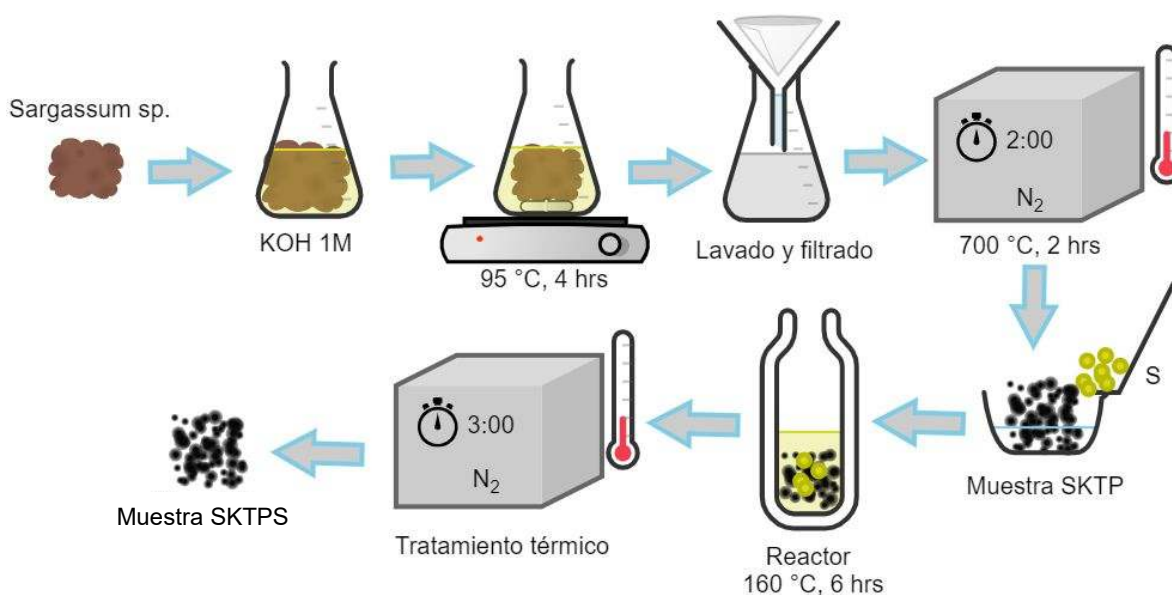
**Figura 0.1** Esquema de obtención del polvo de sargazo.

#### 2.1.1 Síntesis de carbón dopado y activado a partir de *Sargassum spp.*

##### 2.1.1.1 Síntesis de carbón a partir de *Sargassum spp.* y dopaje con azufre

En la figura 2.2 se muestra un esquema de síntesis donde a una muestra de 10 g de sargazo se activó al mezclarla con KOH en una relación 2:1 (peso) en 356 mL de agua desionizada para obtener una solución 1 M de KOH. La solución se colocó en calentamiento y agitación a 95 °C a 400 rpm por 4 h, posterior fue filtrada (Whatman número 1) y secada a 60 °C por 16 h. Seguido se colocó a un proceso de pirólisis en un horno tubular horizontal a una temperatura de 700 °C durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> con un flujo de nitrógeno de 50 mL min<sup>-1</sup>. Seguido se colocó en 100 mL de HCl 2 M en agitación y calentamiento a 95 °C por 1 h a 240 rpm para remover impurezas, posteriormente se filtró

en filtro Whatman número 1 y se colocó en 200 mL de agua desionizada en agitación a 300 rpm para eliminar el contenido ácido, se repitió el lavado con agua hasta alcanzar un pH neutro, a esta muestra se le conoce como SKTP. Posteriormente se realizó el proceso de dopado relaciones 1:1 y 1:4 de muestra SKTP con azufre comercial con 99.4% de pureza, cada muestra se colocó en 50 mL de agua desionizada en autoclave a 160°C por 6 h, seguido se filtró por filtro Whatman número 1 y se secó a 80°C por 16 h. Finalmente, la muestra se colocó a un tratamiento térmico a 300°C por 3 h en atmosfera inerte para remover el exceso de azufre, a estas muestras se les denomina SKTPS-1 y SKTPS-4 en función de su relación de azufre.



**Figura 0.2** Esquema de síntesis de carbón activado y dopado con S, a partir del *Sargassum* spp.

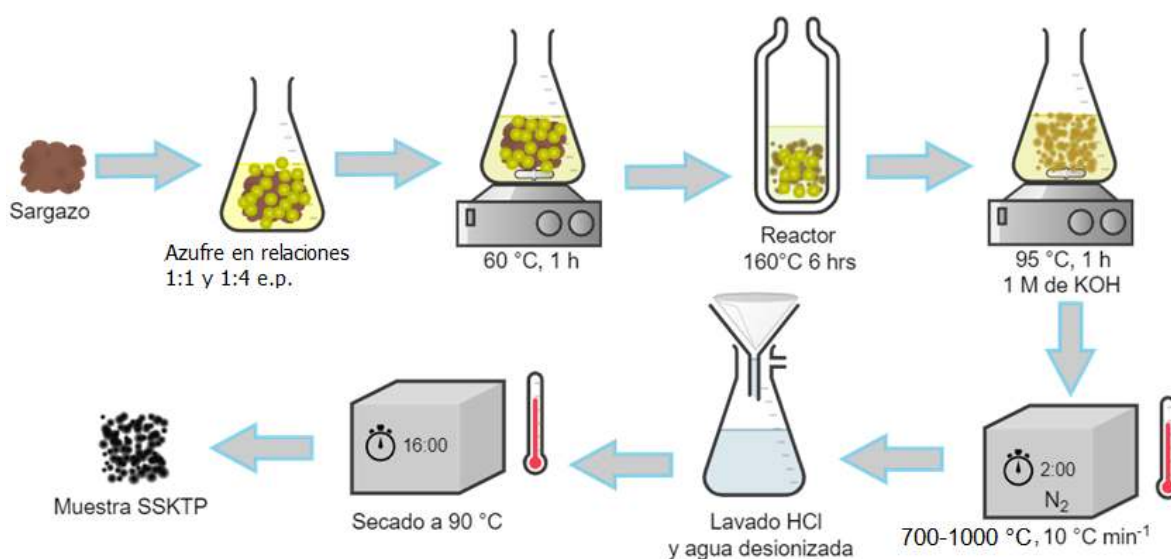
### 2.1.1.2 Síntesis de dopaje con azufre previo a la activación de carbón obtenido de *Sargassum* spp.

En la figura 2.3 se muestra un esquema de dopaje donde una muestra de sargazo molido es dopada en relaciones 1:1 y 1:4 con azufre comercial con 99.4% de pureza, en 50 mL de agua desionizada se colocó cada muestra en agitación a 60 °C por 1 h para facilitar la dispersión del azufre, posteriormente se somete a un tratamiento hidrotérmico en autoclave a 160 °C durante 6 h, seguido se filtró por filtro Whatman número 1 y se activó al mezclarla con KOH en una relación 2:1 (peso) en 356 mL de agua desionizada para obtener una

solución 1 M de KOH. La solución se colocó en calentamiento y agitación a 95 °C a 400 rpm por 4 h, posterior fue filtrada (Whatman número 1) y secada a 60 °C por 16 h. Seguido se colocó a un proceso de pirólisis en un horno tubular horizontal a una temperatura de 700 °C durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> con un flujo de nitrógeno de 50 mL min<sup>-1</sup>. Seguido se colocó en 100 mL de HCl 2 M en agitación y calentamiento a 95 °C por 1 h a 240 rpm para remover impurezas, posteriormente se filtró en filtro Whatman número 1 y se colocó en 200 mL de agua desionizada en agitación a 300 rpm para eliminar el contenido ácido, se repitió el lavado con agua hasta alcanzar un pH neutro, finalmente se realizó un secado a 80°C por 16 h, a estas muestras se les denomina SSKTP-1 y SSKTP-4 en función de su relación de dopaje de azufre.

En una segunda etapa se utilizó la misma base de síntesis con una variación de temperatura en la pirólisis desde los 700 a los 1000 °C en incrementos de 100 °C, a estas muestras se les denomina SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 y SSKTP-1000. Adicionalmente se sintetizó la muestra BSKTP utilizando una relación 1:1 de bisulfuro de bencilo con sargazo molido con el esquema representado en la figura 2.3 a una temperatura de pirólisis de 900 °C.

A todas las muestras se les realizaron las pruebas de caracterización fisicoquímica y electroquímica descritas en los apartados 2.2 y 2.3 respectivamente.



**Figura 0.3** Esquema de dopaje previo a la activación y síntesis de carbón a partir del *Sargassum* spp.

## **2.2 Caracterización fisicoquímica**

### **2.2.1 Análisis de área superficial BET**

Se realizó un análisis de área superficial (BET) en el equipo marca Quantachrome modelo Nova 2200, el equipo genera una monocapa de nitrógeno que se adsorbe en la superficie de los carbones sintetizados y al cuantificarla se puede calcular el área superficial a través del análisis Brunauer–Emmett–Teller (BET) así como el tamaño y distribución de poro de los catalizadores con un análisis DFT. Las muestras se desgasificaron por 5 h a 250°C previo al análisis en el equipo.

### **2.2.2 Análisis elemental CHNS**

Se realizará un análisis de composición elemental en el equipo marca Thermo Scientific modelo Elemental Analyzer Flash 2000, el equipo realiza un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos orgánicos C, H, N y S en porcentaje peso, para poder conocer parcialmente la composición de los carbones sintetizados y poder analizar sus propiedades [47].

### **2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)**

Se realizará un análisis de difracción de rayos X en el equipo Phaser 2 marca Bruker, el equipo realiza un análisis en materiales cristalinos a través de aplicar rayos X a diferentes intensidades y ángulos de incidencia, así cuando se reflejan en el material podemos conocer la difracción del rayo dadas las características del material, y con un análisis de índice de Miller podemos conocer las fases cristalinas de los carbones dopados [48], así como analizar los picos encontrados con software comparativo del equipo para calcular los elementos que puedan estar presentes y su forma cristalina.

### **2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se realizó una microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) en el microscopio electrónico JEOL JSM6360LV a los electrocatalizadores para conocer la morfología superficial y propiedades fisicoquímicas a través de las interacciones electrón-

materia, 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. Las muestras se secaron por 16 h a 80°C y se recubrieron con una película de oro en un instrumento de recubrimiento por pulverización catódica Denton Vacuum Desk II.

### **2.2.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

Se realizará una microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FESEM (field emission scanning electron microscopy) en un microscopio marca J-EOL modelo JSM-7401F, el equipo realiza una micrografía de alta resolución para conocer la morfología del material, además hace una análisis cualitativo y cuantitativo para caracterizar con mayor precisión las cantidades de elementos presentes en los carbones sintetizados [49].

### **2.2.6 Espectroscopía Raman**

Se realizará un análisis de espectroscopía Raman en el equipo DRX Raman marca Thermo Scientific, el equipo utiliza un láser de gas HeNe (= 633 nm) el cual produce un fotón que incide sobre la molécula (muestra de carbón) 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, por lo que permite estudiar los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en enlaces moleculares de un sistema [50]. En el caso de los carbones dopados nos ayuda a conocer su nivel de ordenamiento en los enlaces de carbón.

### **2.2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Se realizará una espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) en el espectrofotómetro K-Alpha marca Thermo-Fisher Scientific, el análisis se basa en el efecto fotoeléctrico en el que un átomo absorbe un fotón de energía con la energía de una fuente de Rayos X. Después, un electrón de valencia con energía de unión es expulsado aprovechando su energía cinética, dando información sobre el tipo de enlace en que se encuentra un elemento (estado de oxidación, átomos enlazantes y orbitales moleculares), así como la morfología de la superficie a una resolución de 0.1 a 10 nm [51]. Las mediciones se realizaron con erosión, se calibraron todos los espectros utilizando C1s a 284.8 eV como



referencia en el software CasaXPS V2.3.19, además de realizar las deconvoluciones de carbón, oxígeno y azufre considerando una sustracción de “background” tipo “Shirley”.

## **2.3 Caracterización electroquímica**

### **2.3.1 Voltamperometría cíclica (VC)**

Se llevó a cabo un análisis de voltamperometría cíclica (VC) con el objetivo de determinar la densidad de corriente de los carbones dopados. Para ello, se adicionaron 10  $\mu\text{L}$  de Nafion® y 1 mL de isopropanol al 96% de pureza, de la marca Sigma-Aldrich, por cada 10 mg de muestra. Posteriormente, se sometió la mezcla a un proceso de sonicación ultrasónica durante 30 minutos para producir una tinta catalítica para cada muestra. Este mismo procedimiento se aplicó al catalizador comercial de 10% Pt/C (donde C= Vulcan XC-72). Una vez obtenida cada tinta catalítica, se depositaron cuatro alícuotas de 2.5  $\mu\text{L}$  en un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo con un diámetro de 5 mm, y cuatro alícuotas de 3.15  $\mu\text{L}$  en un electrodo de disco anillo rotatorio de 5.6 mm, respectivamente, este último para realizar pruebas de porcentaje de especies peróxido y número de electrones transferidos. En ambos casos, se secó el electrodo de trabajo a una velocidad de rotación de 700 RPM en una atmósfera de aire a 25°C conforme a lo establecido por el departamento de energía de Estados Unidos [52]. Antes de las mediciones, se pulió el electrodo de trabajo con polvo de alúmina (0.05  $\mu\text{m}$ ) hasta obtener un acabado espejo.

Para el montaje experimental electroquímico, se colocó en una celda de 3 electrodos; 100 ml de KOH 0.1 M, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contra electrodo de alambre de platino, un sistema burbujeador de cristal y el electrodo de trabajo de disco rotatorio con la tinta catalítica, las pruebas se llevaron a cabo en el equipo VSP marca Biologic.

Para todas las muestras se utilizaron las mismas condiciones de prueba, ventana de potencial de 0.0 V hasta 1.2 V contra RHE. Este valor representa el potencial donde es posible caracterizar la RRO en KOH a 0.1 M con un electrodo de referencia Ag/AgCl [53]:

1.- Previo al inicio de las pruebas se realizó un burbujeo un flujo constante de nitrógeno durante 30 minutos en el electrolito dentro de la celda con el arreglo de los electrodos conectados.

2.- Se realizó una activación con 40 ciclos de VC a una velocidad de escaneo de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  durante un burbujeo constante de nitrógeno, a estos datos se les denomina CV1.

3.- Se realizó 3 ciclos de VC a una velocidad de escaneo de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  con un burbujeo constante de nitrógeno, a estos datos se les denomina CV2.

4.- Se realizó 2 ciclos de VC a una velocidad de rotación de 2000 rpm y una velocidad de escaneo de  $5 \text{ mVs}^{-1}$  en burbujeo constante de nitrógeno, a este dato se le denomina CV3.

### 2.3.2 Electrodo de disco rotatorio (RDE)

Después realizar el proceso de activación y pruebas descritas en el apartado 2.3.1, se burbujeará en la misma celda de 3 electrodos un flujo de oxígeno por 20 minutos. Manteniendo el flujo de oxígeno se realizaron 2 ciclos de voltamperometría cíclica por cada velocidad de rotación de 400, 800, 1200, 1600 y 2000 rpm a una velocidad de escaneo de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , tomando en cuenta solo los datos en el barrido de potencial correspondiente a la reducción del segundo ciclo, se realizó una sustracción de las corrientes capacitivas al restar los datos obtenidos del dato CV3 conforme el apartado 2.3.1, este cálculo se realizó para cada velocidad de barrido.

Para determinar la ruta de la RRO se realiza un análisis donde a través se toma en cuenta la corriente de reducción de las VC en relación a la velocidad de rotación  $\omega$  con la ecuación de Koutecky – Levich expresada en la ecuación 2.1:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde  $j$  es la densidad de corriente medida en el disco,  $j_k$  es la densidad de corriente cinética y  $j_L$  es la densidad de corriente de Levich [21].

Se utiliza la relación lineal entre la densidad de corriente  $j$  y la velocidad de rotación (en rpm)  $\omega^{\frac{1}{2}}$  expresada por la ecuación de Levich [54]:

$$j_L = 0.2nFAD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C^0\omega^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

ó

$$j_L = B\omega^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

dónde:

$j_L$  = densidad de corriente límite de difusión ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

$B$  = constante de Levich

$\omega$  = frecuencia angular,  $\text{rad seg}^{-1}$  ó velocidad de rotación (si se usa velocidad de rotación en rpm, la constante es 0.2).

$n$  = número de electrones transferidos en la RRO.

$F$  = constante de Faraday ( $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

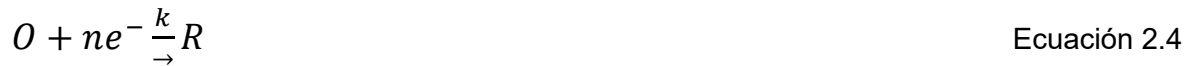
$A$  = área geométrica del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = coeficiente de difusión del oxígeno en el electrolito ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\nu$  = viscosidad cinemática del electrolito ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

$C^0$  = concentración de oxígeno en el electrolito ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

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



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

$$j_k = nFkC_0^0 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Pero en un sistema donde se consideran tanto las aportaciones de transferencia de masa como de carga (control mixto) las densidades de corriente se combinan para producir la densidad de corriente total en la forma de la suma de recíprocos de la ecuación 2.1, la cual al sustituir 2.2 y 2.5 toma la forma conocida como la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFkC_0^0} + \frac{1.6\nu^{\frac{1}{6}}}{nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Esta es la ecuación básica para la obtención de los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica, ya que permite la separación de las partes cinética y de transferencia de masa que componen la densidad de corriente total  $i$ . Experimentalmente se utilizó la ecuación 1.7 con las curvas corriente potencial obtenidas a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio. Se analizó con gráficos de  $j^{-1}$  contra  $\omega^{-1/2}$  la linealidad con una ordenada al origen igual a  $j_k^{-1}$ , del intercepto es posible por lo tanto obtener la constante de velocidad  $k$  para la reacción electroquímica si se conoce la

concentración de la especie en solución. Reorganizando las ecuaciones 2.2 y 2.3 despejando el término  $n$  se obtiene la ecuación 2.7 donde se determina el número de electrones transferidos en la zona mixta y es posible conocer la ruta de reacción que favorece el catalizador [54].

$$n = \frac{B}{0.2FAD\frac{2}{3}v^{-\frac{1}{6}}C^0} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Finalmente, los parámetros cinéticos se analizaron utilizando la ecuación 2.7 utilizando un valor para la constante de Faraday  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ , dado a que se utilizó como medio KOH a 0.1M se utilizaron los parámetros de coeficiente de difusión  $D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , concentración de oxígeno  $C_{O_2} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  y viscosidad cinemática  $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [55].

### 2.3.2.1 Técnica de electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE)

Se realizaron las pruebas de disco anillo rotatorio con un electrodo de carbón vítreo de 5.6 mm de diámetro con un anillo de Pt depositando 12.6  $\mu\text{L}$  de tinta catalítica preparada como se describe en el apartado 2.3.1. Después de realizar la activación del catalizador conforme a lo descrito en el apartado 2.3.1 se realizaron las voltamperometrías de barrido lineal a velocidades de rotación de 400, 800, 1200, 1600 rpm a una velocidad de escaneo de 5  $\text{mVs}^{-1}$ .

El número de electrones transferidos ( $n$ ) y el porcentaje de especies peróxido ( $\%HO_2^-$ ) producidas se calculó en base a las siguientes ecuaciones [34,38]:

$$n = \frac{4 \cdot I_D}{I_D + (I_R/N)} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$\%HO_2^- = \frac{200 \cdot I_R/N}{I_D + (I_R/N)} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde,  $I_D$  es la corriente colectada por el disco,  $I_R$  es la corriente colectada por el anillo y  $N$  es la eficiencia de colección proporcionada por el fabricante del electrodo (0.37).

La actividad catalítica másica del catalizador comercial y de los biocarbones dopados se obtuvo utilizando las siguientes ecuaciones [56]:

$$i_k = \frac{i \cdot i_d}{i - i_d} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$I_M = \frac{i_k}{m_{\text{catalizador}}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$I_M(\text{Pt/C}) = \frac{i_k}{m_{\text{carbón}}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde  $i$  es la corriente colectada por el electrodo de trabajo,  $i_d$  es la corriente de difusión límite a 0.2 V vs RHE,  $i_k$  es la corriente cinética,  $I_M$  es la densidad de corriente másica y  $m_{\text{catalizador}}$  es la cantidad de carbón en el electrocatalizador depositado en el electrodo de trabajo. De igual manera la actividad másica del catalizador comercial Pt/C está dada por la ecuación 2.5, donde  $m_{\text{carbón}}$  es la masa de carbón depositada en el electrodo de trabajo considerando el %e.p. de C indicado por el fabricante del catalizador comercial.

### 2.3.3 Prueba de degradación acelerada (ADT)

Se realizaron pruebas de degradación acelerada para conocer la estabilidad de los electrocatalizadores en el electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 5 mm, adicionalmente se realizaron las mismas pruebas con el electrodo de disco anillo rotatorio de 5.6 mm. Después realizar el proceso de activación y pruebas descritas en el apartado 2.3.1, se burbujeo en la misma celda de 3 electrodos un flujo de oxígeno por 20 minutos. Manteniendo el flujo de oxígeno se realizó una voltamperometría de barrido lineal a una velocidad de rotación de 1600 rpm a una velocidad de escaneo de 5 mVs<sup>-1</sup>. Seguido se burbujea N<sub>2</sub> por 20 minutos y manteniendo el flujo de N<sub>2</sub> se corren 5000 ciclos de voltamperometría cíclica de 0.6 a 1.2 V contra RHE a una velocidad de escaneo de 100 mVs<sup>-1</sup>, al finalizar los ciclos se retoma el burbujeo con oxígeno y pasados 20 minutos manteniendo el burbujeo se realizó una voltamperometría de barrido lineal a una velocidad de rotación de 1600 rpm a una velocidad de escaneo de 5 mVs<sup>-1</sup>.

### 2.3.4 Celda de combustible alcalina

La activación de la membrana de intercambio aniónico FAA-3-50 se realizó con piezas de 3 cm de cada lado colocándolas en una solución 0.5 M de NaCl por 24 horas para remover la protección de la membrana conforme lo indica el fabricante, seguido se lavan con agua desionizada y se colocan en una solución 1M de KOH durante 24 horas para finalizar su activación.

Se sintetizó el ionómero FAA-3-50 líquido con una pieza de membrana ya activada en una solución de 1-propanol y etanol 1:1 vol. en una concentración de 5 %e.p. de membrana [57], la mezcla se sonó por 20 minutos y se filtró para remover el exceso de membrana no disuelta.

Las membranas activadas fueron recubiertas en ambos lados. Para la preparación de las capas de catalizador del cátodo, se dispersaron tintas que contenían 30 mg del electrocatalizador, 300  $\mu\text{L}$  de alcohol isopropílico y 30  $\mu\text{L}$  de solución FAA-3 (5 %e.p.) mediante baño ultrasonico durante 30 minutos. Posteriormente, las tintas fueron depositadas por técnica de electrospray considerando una carga de 3 mg de biocarbón  $\text{cm}^{-2}$  para las muestras sintetizadas y 0.3 mg de Pt  $\text{cm}^{-2}$  para la muestra de catalizador comercial, en un área geométrica de 1  $\text{cm}^2$  de la membrana.

Para fabricar las capas de catalizador del ánodo, se prepararon tintas que contenían 40 mg de Pt/C, 400  $\mu\text{L}$  de alcohol isopropílico y 40  $\mu\text{L}$  de solución FAA-3, las cuales fueron sonicadas durante 30 minutos y depositadas por electrospray en un área geométrica de 1  $\text{cm}^2$  de la membrana, resultando en una carga de 0.4 mg de Pt  $\text{cm}^{-2}$ . Después de recubrir ambos lados, la membrana se dejó secar al aire a temperatura ambiente.

El ensamblaje de la celda de combustible de intercambio aniónico (AEMFC, por sus siglas en inglés) abarcó la integración de membranas recubiertas, capas de difusión de gas de tela de carbono con medidas de 1  $\text{cm}^2$  (Linqcell CF400-MP) y juntas de silicona dentro de una AEMFC de cátodo abierto. Este diseño destaca como una opción óptima para aplicaciones portátiles. Las placas bipolares, compuestas de tereftalato de polietileno (PET), se fijaron de forma segura mientras cada perno se apretaba uniformemente con un torque de 1.7 N m. Además, un alambre de platino sirvió como un colector de corriente, posicionado estratégicamente con la ayuda de un sello de silicona (SILASTIC® J) siguiendo el enfoque propuesto por Pacheco et al. [84]. Para el ánodo, un solo canal de flujo recto facilitó el paso del hidrógeno a una velocidad de 0.3  $\text{L min}^{-1}$ , mantenido a una humedad relativa del 100%. Esta configuración de ensamblaje fue meticulosamente seleccionada para lograr un modelo liviano y compacto, perfectamente adaptado para su despliegue en dispositivos portátiles.

Todas las pruebas se realizaron en un potenciostato Bio-Logic VSP-300, donde se llevaron a cabo curvas de polarización aplicando un barrido potencial lineal a una velocidad de escaneo de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ).

Para mejorar la comparabilidad de la densidad de corriente y el rendimiento de potencia de la celda de los electrocatalizadores, también se presentan los resultados normalizados por la masa activa de cada muestra. Para Pt/C, con un contenido de masa activa del 10 % en peso, y para SSKTP-900 y SSKTP-800, el contenido de masa activa se determinó utilizando el contenido de azufre de tipo tiofeno obtenido a partir de los resultados de XPS.

## **2.4 Análisis de ciclo de vida (ACV)**

El análisis de ciclo de vida (ACV) de un producto es una herramienta prometedora de gestión ambiental que compila un inventario de todos los intercambios ambientales que ocurren a lo largo de la vida de un sistema. El objetivo del ACV es evaluar los efectos ambientales de estos intercambios y explicar finalmente los resultados de forma objetiva, sistemática y científica. La ventaja de LCA es que considera los efectos potenciales de los sistemas y procesos a lo largo de todo el ciclo de vida, considerando sus emisiones e impactos directos desde la construcción, operación, mantenimiento y transporte. A pesar de las ventajas, tiene algunas limitaciones debido a que consume mucho tiempo y datos, por lo que es esencial para decidir qué contener o excluir de la evaluación. La incertidumbre es uno de los principales asuntos que tiene un efecto inevitable en la confiabilidad de los resultados del ACV, así como la toma de decisiones, que es concebible que sea demasiado alta, subestimada o ignorada en su mayoría; mientras tanto, las faltas de atención a estas incertidumbres disminuirían la validez de los resultados. De acuerdo a la norma ISO 14040, el análisis de ciclo de vida se realiza en cuatro etapas iterativas, descripción de la meta y el alcance, análisis de inventario, evaluación del impacto ambiental y la interpretación de los resultados [58].

### **2.4.1 Objetivo y alcance de análisis de ciclo de vida**

En la primera fase, el ACV formula y especifica el objetivo y el alcance del estudio en relación con aplicación deseada. El objeto de estudio es descrito en términos de una supuesta unidad funcional. Aparte de la descripción de la unidad funcional, el objetivo y el alcance deben ser dirigidos a establecer las fronteras del sistema. El límite del sistema

determina cuales procesos son incluidos en el ACV y se deben reflejar en el objetivo del estudio.

#### **2.4.2 Análisis de inventario**

Esta fase implica la recolección de datos y el sistema de modelado del producto, así como la descripción y la verificación de datos. Abarca todos los datos relacionados con el ambiental y los datos técnicos de todas las unidades de procesos relevantes dentro de los límites del estudio que componen el sistema del producto.

#### **2.4.3 Evaluación de impacto ambiental**

En esta fase se realiza la evaluación de la contribución dentro de las categorías de impacto. El primer paso es la llamada caracterización donde los potenciales de impacto son calculados basados en los resultados del ACV.

#### **2.4.4 Interpretación de datos**

Consiste en el análisis de las principales contribuciones, análisis de sensibilidad y el análisis de incertidumbre que conducen a la conclusión de si el objetivo y el alcance han sido alcanzados.

#### **2.4.5 Software SIMAPRO®**

Se utilizó el software SimaPro® versión 9.4.0.2, el cual ofrece una herramienta profesional para almacenar, analizar y realizar un seguimiento del rendimiento ambiental de productos y/o servicios. Con esta herramienta se facilita el análisis y la representación gráfica de ciclos complejos de un modo sistemático y transparente. Se utilizó la base de datos Ecoinvent v3.



## Capítulo 3

# RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica, morfológica y electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados en base al carbón de *Sargassum* spp. así como la caracterización fisicoquímica del azufre utilizado para la síntesis. De igual manera, se presenta la discusión de resultados de acuerdo a las diferentes etapas de síntesis de los materiales. En la tabla 3.1 se presenta la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras.

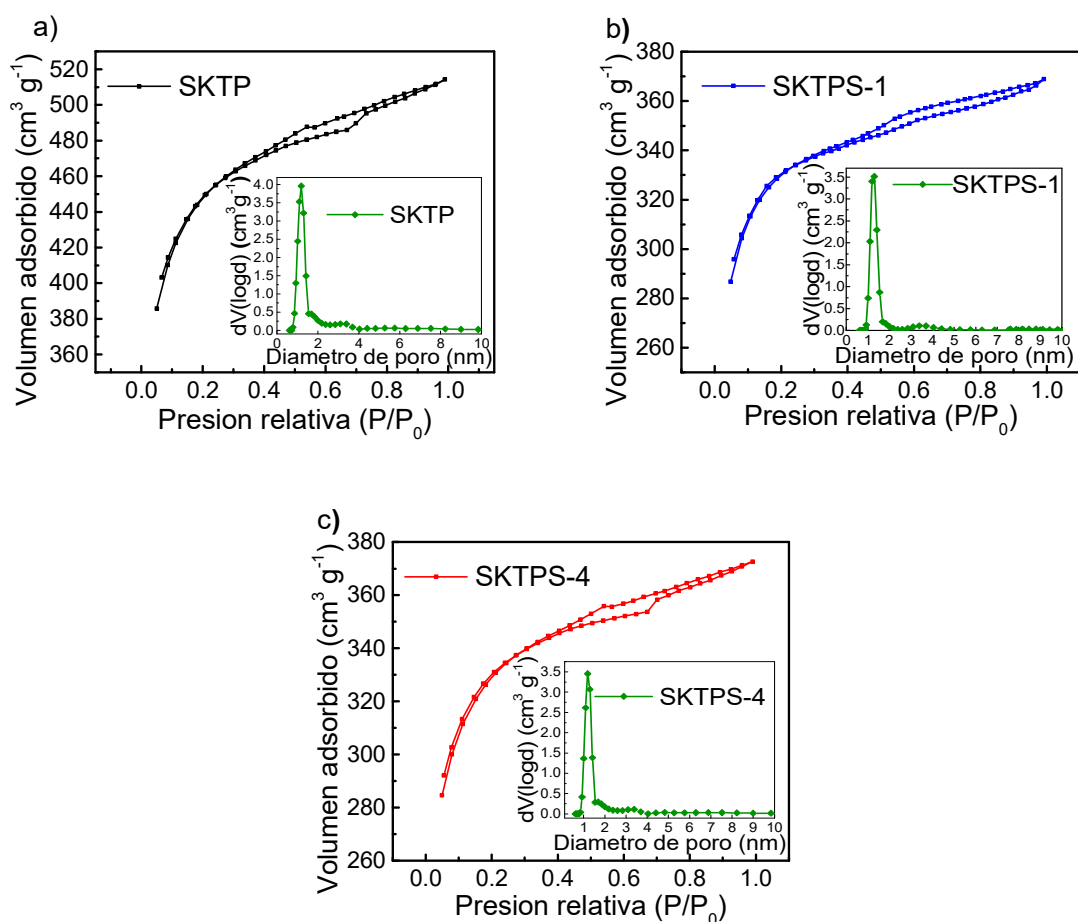
**Tabla 0.1** Nomenclatura de muestras.

<b>Muestra</b>	<b>Significado</b>
S	Azufre comercial
SP	( <i>Sargassum</i> spp. Powder) Muestra de sargazo después de lavado, molido y tamizado
SKTP	Carbón en base sargazo activado con KOH a 95 °C de temperatura y posteriormente pirolizado
SKTPS	Carbón de sargazo dopado con azufre después de síntesis, 1 (relación 1:1 carbón con azufre) y 4 (relación 1:4 carbón con azufre)
SSKTP	Carbón de sargazo dopado con azufre previo a la activación con KOH, 1 (relación 1:1 sargazo con azufre) y 4 (relación 1:4 sargazo con azufre)
SSKTP-700-1000	Carbón de sargazo dopado con azufre (relación 1:1 sargazo con azufre) previo a la activación con KOH, a diferentes temperaturas de pirólisis de 700 a 1000 °C
BSKTP-900	Carbón de sargazo dopado con bisulfuro de bencilo (relación 1:1 sargazo con bisulfuro de bencilo) sintetizado a 900 °C

### 3.1 Resultados fisicoquímicos

#### 3.1.1 Análisis de área superficial BET

En la figura 3.1 a) se presenta la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra SKTP y las figuras 3.1 b) y c) representan a las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 respectivamente, en las tres muestras se puede observar una isoterma de tipo IV acorde a la clasificación IUPAC, indicando una histéresis de tipo H4 asociada con el llenado de microporos que se encuentran comúnmente asociados a carbones micro y mesoporosos [59]. Con el análisis de área superficial BET se calculó un área superficial de  $1670 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para la muestra SKTP, muy por encima del área SBET del sargazo de  $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dado por el tratamiento de activación con KOH ya que durante la etapa de calentamiento el K penetra las capas de carbón y por encima de los  $570^\circ\text{C}$  se puede formar  $\text{K}_2\text{CO}_3$  expandiendo la red de carbón formando porosidad, este tipo de reacción está regulada por difusión siendo más rápida en la superficie que en interior de la matriz de carbón lo cual promueve la formación de microporos [60]. Para la muestra SKTPS-1 se calculó un área superficial de  $1232 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , muy similar a la muestra con 4 veces el dopaje de azufre SKTPS-4 con un área superficial de  $1247 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , confirmando la inserción del dopaje con azufre en ambas muestras con una disminución aproximada de un 25% en el área superficial ya que la inserción de azufre genera una deformación en la estructura de carbón [61]. Con un análisis DFT se calculó la distribución de tamaño y volumen de poro como se muestra en la tabla 3.2 las propiedades texturales de ambos catalizadores en base sargazo. En los insertos de la figura 3.1 se presenta la gráfica de distribución de poro de la muestra SKPT (a), SKTPS-1 (b), y SKTPS-4 (c) con una predominación de microporosidad en las tres muestras, la muestra SKTP con un tamaño promedio de poro de  $1.904 \text{ nm}$  y un volumen de poro de  $0.795 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , el cual disminuye ligeramente después del dopaje con azufre con un volumen de poro de  $0.570$  y  $0.576 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  de las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 respectivamente, lo cual puede confirmar la inserción de azufre en la matriz de carbón en ambas muestras, también se confirma que el aumento en la cantidad de dopaje con azufre no tiene un cambio relevante en el área superficial y tampoco en el tamaño de poro.

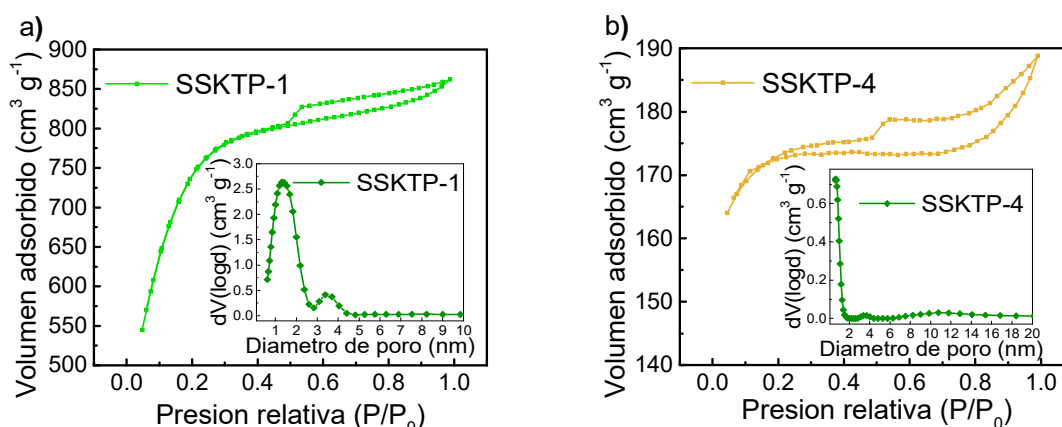


**Figura 0.1** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno con distribución de tamaño de poro para las muestras: SKTP a), SKTPS-1 b) y SKTPS-4 c).

En la figura 3.2 a) se presenta la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra SSKTP-1 y en la figura 3.2 b) la muestra SSKTP-4, en ambas muestras se puede observar una isoterma cercana al tipo IV acorde a la clasificación IUPAC, indicando histéresis de tipo H4 asociada con el llenado de microporos que se encuentran comúnmente en carbones micro y mesoporosos [59].

Con el análisis de área superficial BET se calculó un área superficial de 2755 m² g⁻¹ para la muestra SSKTP-1 con un notable incremento en comparación con los resultados obtenidos con la síntesis de dopaje posterior a la obtención de carbón (SKTPS-1 y SKTPS-4), este aumento en el área superficial puede ser generado por la interacción del azufre residual posterior al dopaje con el KOH durante la activación. A temperaturas menores de 350 °C

parte del azufre residual se piroliza y reacciona con el KOH, por otra lado, a temperaturas superiores a los 350 °C el KOH se convierte en  $K_2O$  y  $H_2O$  entonces ambos reaccionan con el azufre residual y también reaccionan con el carbón para formar vapor de potasio y  $K_2CO_3$  los cuales continúan reaccionando con el azufre, estas reacciones pueden suceder dentro de los poros lo cual produce un incremento en la porosidad [60,62], así como también la posibilidad de que la remoción de azufre produzca mayor microporosidad [63], la cual predomina en la muestra SSKTP-1 como se observa en el inserto de la figura 3.2 a). Lo anterior también puede explicar el notable incremento en el volumen de poro ( $1.334 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) en comparación con las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 así como un ligero incremento en el promedio de tamaño de poro.



**Figura 0.2** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno con distribución de tamaño de poro para las muestras: SSKTP-1 a) y SSKTP-4 b).

En la tabla 3.2 se muestran los resultados del análisis DFT de todas las muestras, en el caso de SSKTP-4 presenta una disminución de área superficial BET de  $636 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  así como una disminución sustancial de volumen de poro a  $0.292 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  en contraste con la muestra SSKTP-1, lo cual puede deberse a una saturación al tener 4 veces más azufre durante la síntesis que la muestra SSKTP-1. El azufre al interactuar directamente con el KOH durante la activación puede producir un exceso de  $K_2SO_4$  el cual tiene un punto de fusión y punto de ebullición de 1069 °C y 1689 °C respectivamente [64], esto puede afectar el proceso de pirólisis además de que puede verse limitada la reacción de formación de  $K_2CO_3$  la cual propicia un incremento en la porosidad del carbón [60] mostrando una ligera formación de mesoporosidad como se muestra en el inserto de la figura 3.2 b), finalmente

el exceso de  $K_2SO_4$  puede ser removido fácilmente con el lavado final de la muestra con agua desionizada [64].

**Tabla 0.2** Propiedades texturales de electrocatalizadores sintetizados a partir del sargazo y muestra de sargazo SP.

<b>Muestra</b>	<b>Área BET (<math>m^2 g^{-1}</math>)</b>	<b>Promedio de tamaño de poro (nm)</b>	<b>Volumen de poro (<math>cm^3 g^{-1}</math>)</b>
SP	34	2.5	0.043
SKTP	1670	1.904	0.795
SKTPS-1	1232	1.852	0.570
SKTPS-4	1247	1.849	0.576
SSKTP-1	2755	1.936	1.334
SSKTP-4	636	1.836	0.292

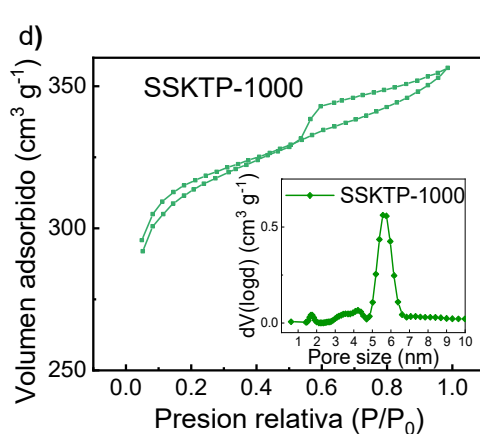
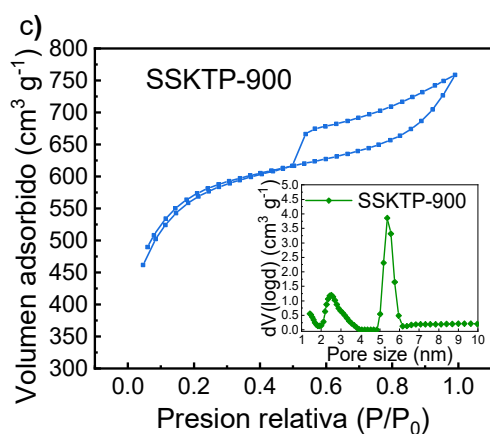
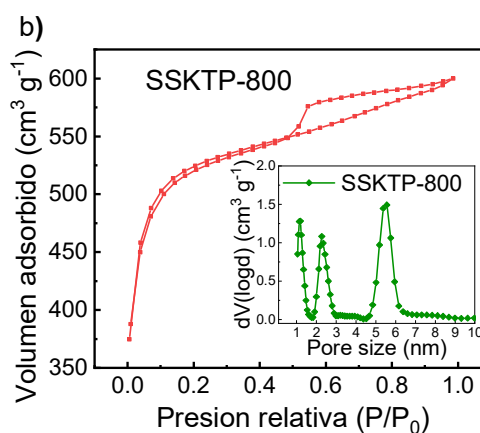
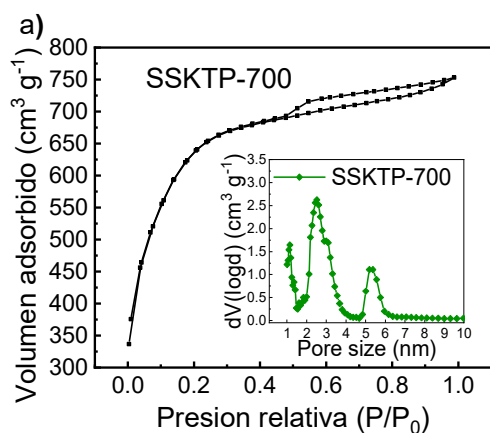
En la figura 3.3 se presentan las isotermas de las muestras sintetizadas en la segunda etapa: SSKTP-700 a), SSKTP-800 b), SSKTP-900 c), SSKTP-1000 d) y BSKTP-900 e) las cuales comparten isotermas cercanas al tipo IV conforme a la clasificación IUPAC, de igual forma se encuentra histéresis cercana al tipo H4 comúnmente asociada al llenado de microporos de carbones micro y mesoporosos [59].

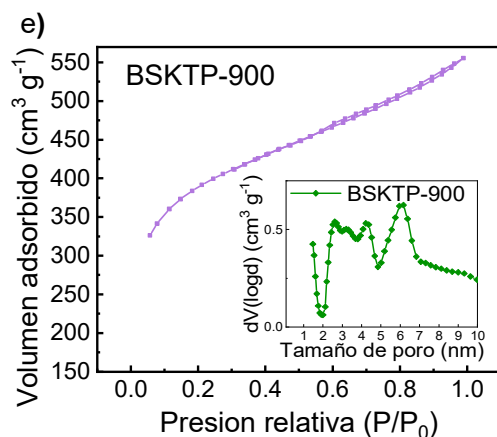
De igual manera todas las muestras comparten una predominación de mesoporo en la distribución de tamaño de poro y conforme aumenta la temperatura de síntesis en las muestras se hace más prominente la distribución de tamaño de poro cercana a entre 5 y 6 nm como se muestra en la tabla 3.3, lo cual puede deberse a un incremento en el ordenamiento de la red de carbón como puede observarse en el ligero incremento de grafitización en la muestra SSKTP-1000 con un índice de banda D/G de 1.35 en la sección 3.1.8 de este capítulo.

En la muestra SSKTP-1000 se presenta una disminución notable del área superficial en  $1209 m^2 g^{-1}$  (tabla 3.3), esta disminución puede atribuirse a la síntesis a una temperatura de  $1000 ^\circ C$ , lo que conduce a una pérdida significativa de azufre y a un aumento en el grado de grafitización. A medida que la temperatura de síntesis aumenta, se produce una

disminución tanto en el contenido de azufre como en el área superficial del material. Este fenómeno se explica por el aumento del tamaño de poro que acompaña el incremento en la temperatura de síntesis, lo que resulta en una disminución en la contribución total del microporo al área superficial del material [65–67].

En la muestra BSKTP-900 se percibe una notable disminución del área superficial en comparación con la muestra SSKTP-900 que de igual manera fue sintetizada a 900 °C, esta disminución puede estar dada en gran medida al bisulfuro de bencilo con la que fue sintetizada, confirmando que el azufre elemental ayuda a incrementar el área superficial durante la pirolisis.





**Figura 0.3** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno con distribución de tamaño de poro para las muestras: SSKTP-700 a), SSKTP-800 b), SSKTP-900 c), SSKTP-1000 d) y BSKTP-900.

En la tabla 3.3 se muestran los resultados del análisis BET y DFT realizado a todas las muestras de la segunda etapa

**Tabla 0.3** Propiedades texturales de electrocatalizadores sintetizados durante la segunda etapa: SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 y SSKTP-100.

Muestra	Área BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Promedio de tamaño de poro (nm)	Volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
SSKTP-700	2377	2.519	1.078
SSKTP-800	2003	5.556	0.854
SSKTP-900	2142	5.556	1.083
SSKTP-1000	1209	5.751	0.505
BSKTP-900	1433	6.160	0.795

### 3.1.2 Análisis elemental CHNS

Se realizó un análisis elemental CHNS a todas las muestras: sargazo antes de su activación y pirólisis SP, carbón obtenido del sargazo para conocer la cantidad de azufre contenida antes del dopaje (SKTP), carbones después del dopaje y a los carbones dopados antes de

la activación, así como a la muestra de azufre para conocer su grado de pureza, la información se observa en la tabla 3.4

**Tabla 0.4** Análisis elemental CHNS de azufre, sargazo y carbón obtenido del sargazo antes y después del dopaje con azufre.

<b>Muestra</b>	<b>C (%e.p.)</b>	<b>H (%e.p.)</b>	<b>S (%e.p.)</b>
S	0	0	99.42
SP	32.10	4.56	1.03
SKTP	64.04	3.67	0.85
SKTPS-1	64.43	0.96	12.38
SKTPS-4	52.06	1.79	19.97
SSKTP-1	61.96	1.13	17.45
SSKTP-4	61.87	0.74	6.22

La muestra de azufre S muestra una pureza del 99.42%, apto para su utilización como agente dopante durante la síntesis del catalizador.

La muestra de sargazo SP tiene un contenido de azufre de 1.03 %e.p. el cual disminuye después de la pirólisis a 0.85 %e.p. en la muestra SKTP aun así se mantiene gran parte dado que los compuestos con azufre tienden a ser más pesados que otros compuestos volátiles que se remueven durante el proceso térmico [5], por otra parte, el contenido de carbón aumenta al doble de 32.10 a 64.04 %e.p. en la muestra SKTP confirmando la formación en su mayoría de material carbonoso después de la pirólisis.

En la muestra SKTPS-1 se encuentra un contenido de azufre de 12.38 %e.p. confirmando el contenido de azufre después de dopar el carbón, en el caso de la muestra SKTPS-4 aumenta el contenido de azufre a 19.97 %e.p. lo cual es congruente con la síntesis dado que se utilizó 4 veces más azufre para el proceso de dopaje que en la muestra SKTPS-1.

Para la muestra SSKTP-1 se tiene un contenido de azufre de 17.4 %e.p. confirmando que de igual manera aumenta el contenido de azufre después del dopaje previo a la activación, a diferencia de la síntesis con dopaje sobre el carbón. Sin embargo, la muestra SSKTP-4 a la que se le agregó 4 veces más azufre presenta un contenido de S de tan solo 6.22 %e.p.



lo cual puede deberse a la formación de  $K_2SO_4$  durante su síntesis, el cual pudo removerse fácilmente durante el lavado con agua desionizada [64].

Se realizó un análisis elemental CHNS a las muestras de la segunda etapa de síntesis en base a sargazo dopado con azufre y pirolizado a diferentes temperaturas como se muestra en la tabla 3.5

**Tabla 0.5** Análisis elemental CHNS de carbón obtenido en el sargazo después del dopaje con azufre a diferentes temperaturas de pirólisis.

<b>Muestra</b>	<b>C (%e.p.)</b>	<b>H (%e.p.)</b>	<b>S (%e.p.)</b>
SSKTP-700	61.96	1.13	17.45
SSKTP-800	68.23	0.96	13.80
SSKTP-900	77.53	0.14	11.79
SSKTP-1000	77.69	0.35	3.49
BSKTP-900	79.65	0.50	7.88

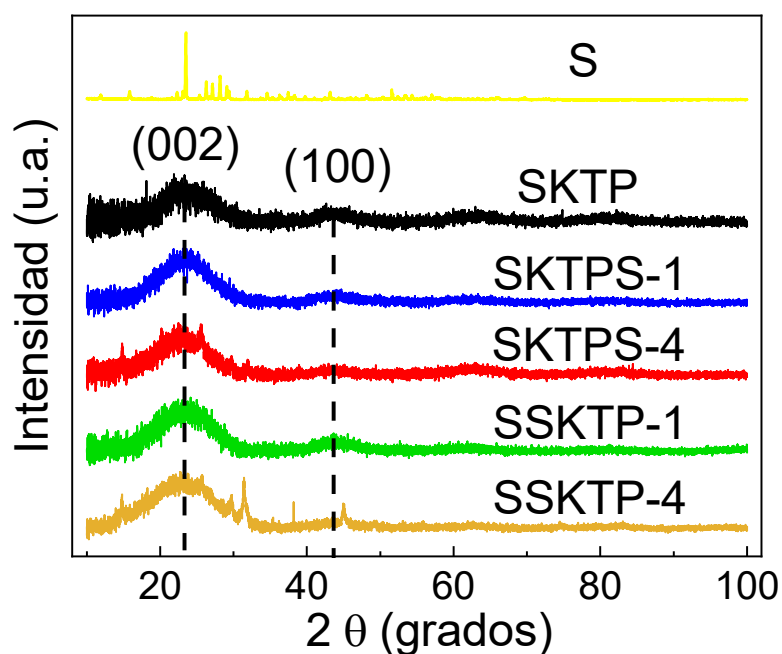
La muestra BSKTP que fue dopada con bisulfuro de bencilo presenta un contenido de azufre de 7.88 como se muestra en la tabla 3.5, confirmando el dopaje de azufre. De igual manera se confirma el dopaje in situ con azufre en el tratamiento hidrotérmico para todas las muestras SSKTP ya que tienen presencia de azufre; la muestra SSKTP-700 presenta un contenido de azufre de 17.45 %e.p. este contenido de azufre disminuye para la muestra que fue pirolizada a 800 °C (13.80 %e.p.) ya que a una mayor temperatura se genera una mayor desorción del azufre contenido en la muestra y en consecuencia aumenta el %e.p. de carbón respecto de la muestra SSKTP-700 que va de 61.96 a 68.23 %e.p. para la muestra SSKTP-800. Este comportamiento se confirma cuando se aumenta la temperatura de pirólisis a 900 °C donde el contenido de azufre disminuye a 11.79 %e.p. y el contenido de carbón aumenta a 77.53 %e.p. de igual manera en la muestra sintetizada a 1000 °C el contenido de azufre disminuye aún más hasta 3.49 %e.p.

### **3.1.4 Difracción de rayos X (XRD)**

Se realizó una difracción de rayos X a las muestras SKPT (negro) y SKPTS-4 (rojo) como se observa en la figura 3.4, donde el patrón de difracción de la muestra SKTP presenta

picos anchos pocos definidos en los ángulos  $2\theta$  cercanos a  $25^\circ$  y  $43^\circ$  atribuidos a los planos cristalinos de carbón grafítico (002) y (100) respectivamente, mismos planos que han sido reportados en biocarbones obtenidos de lignina [68], como por ejemplo residuos de papa [69].

En la muestra SKTPS-4 se observan en los mismos ángulos  $2\theta$  picos con mayor definición lo cual puede deberse al tratamiento hidrotérmico durante el dopaje que promueve la grafitización del carbón [70]. En el caso de la muestra SSKTP-1 se observan los mismos picos anchos poco definidos en los ángulos  $2\theta$  cercanos a  $25^\circ$  y  $43^\circ$  atribuidos a los planos cristalinos de carbón grafítico (002) y (100) respectivamente, reportados en la síntesis y dopaje de carbón [70].

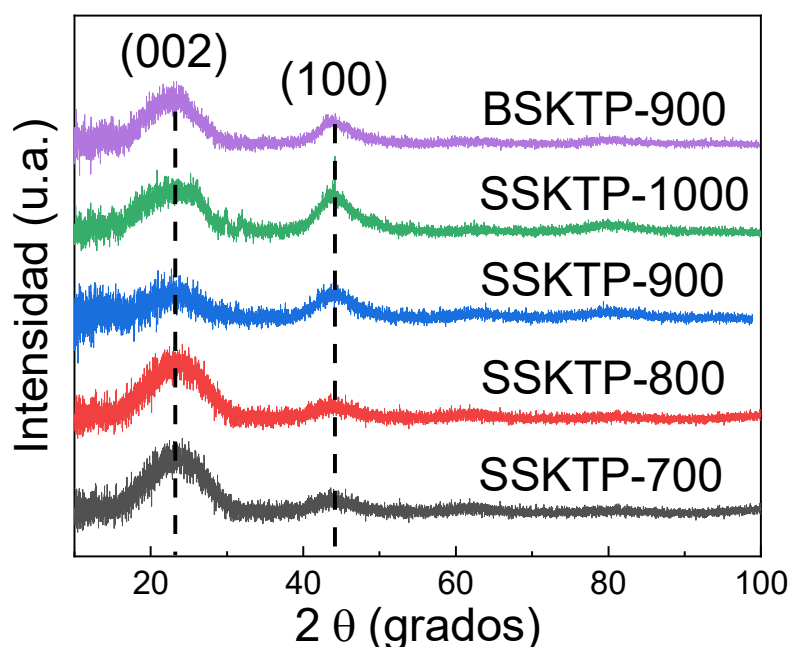


**Figura 0.4** Espectro de difracción de rayos X de las muestras: S, SKTP, SKTP-1, SKTP-4, SSKTP-1 y SSKTP-4.

Se realizó una difracción de rayos X a las muestras de la segunda etapa SSKTP-700 (negro), SSKTP-800 (rojo), SSKTP-900 (azul), SSKTP-1000 (verde) y BSKTP (morado) como se muestra en la figura 3.5, donde el patrón de difracción de todas las muestras presenta picos anchos pocos definidos en los ángulos  $2\theta$  cercanos a  $25^\circ$  y  $43^\circ$  atribuidos a

los planos cristalinos de carbón grafitico (002) y (100) respectivamente, esta forma de pico ancho no bien definida es característica de biocarbones [68,69].

Entre las muestras SSKTP-700 y SSKTP-800 no se define un cambio perceptible lo cual puede indicar que no hay un cambio significativo en la estructura cristalina del carbón con tan solo un aumento de 100 °C, a diferencia de las muestras SSKTP-900 y BSKTP-900 donde se percibe un ligero incremento en la definición del pico cercano a 43° asociado al plano (100), mismo que para la muestra SSKTP-1000 se percibe aún más definido, lo cual puede estar dado a un mayor ordenamiento en la estructura hexagonal del carbón la cual se forma por los átomos de carbón con enlaces hibridados  $sp^2$ , este mayor ordenamiento puede deberse al incremento de temperatura [61].

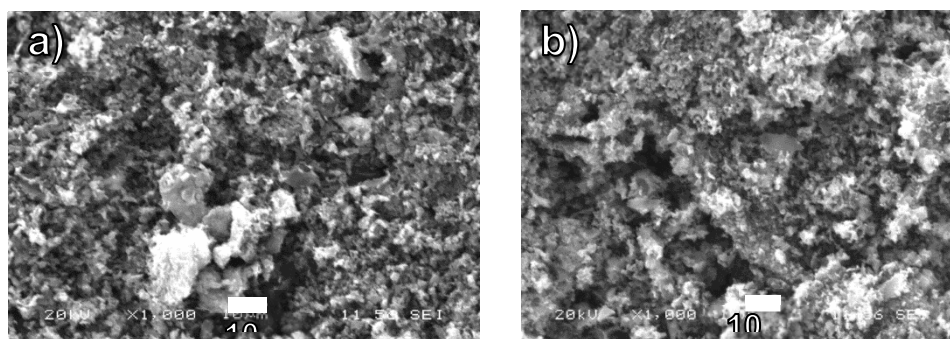


**Figura 0.5** Espectro de difracción de rayos X de las muestras: SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900.

### 3.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó una microscopia electrónica de barrido para conocer la morfología de los electrocatalizadores a una escala de 10  $\mu\text{m}$  como se observa en la figura 3.6, las muestras

SKTP a) y SKTPS-4 b) presentan una estructura amorfa característica de la carbonización de biomasa [71], comparadas entre sí tienen una estructura extremadamente similar lo cual indica que se mantiene su estructura aun después del dopaje con azufre [9].

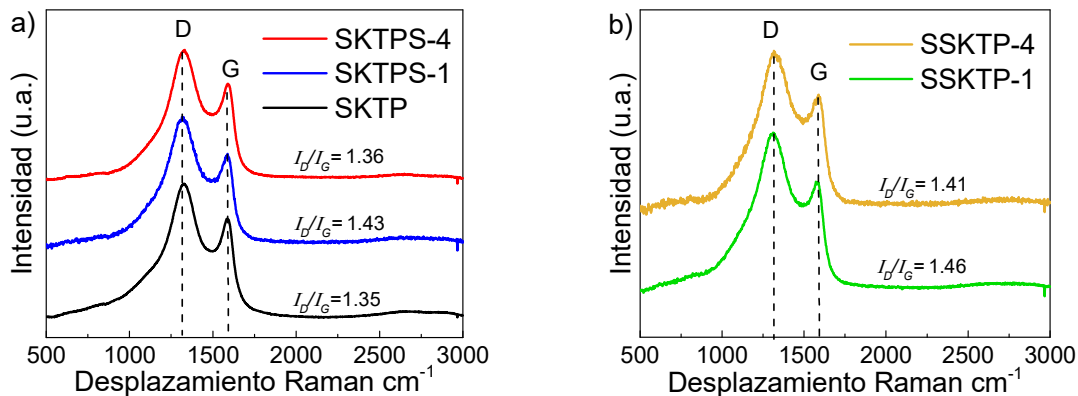


**Figura 0.6** Imágenes SEM de las muestras: SKTP (a) y SKTPS-4 (b).

### 3.1.8 Espectroscopía Raman

Se realizó un análisis de espectroscopia Raman para conocer el grado de grafitización del carbón de los electrocatalizadores, para la muestra SKTP como se muestra en la figura 3.7 a) se observa un pico definido en  $1328\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda D que está asociada con carbón amorfo y un pico bien definido en  $1587\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda G que está asociada al carbón grafitico, al hacer la relación de la intensidad de la banda D entre la banda G se obtuvo un valor de  $I_D/I_G = 1.35$  lo cual indica una predominación de carbón desordenado característico de los biocarbones, de igual manera en la figura 3.7 a) se observa en las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 picos bien definidos en  $1330$  y  $1589$  correspondientes a la banda D y banda G respectivamente, con un valor de  $I_D/I_G = 1.43$  para la muestra SKTPS-1 y  $I_D/I_G = 1.36$  para la muestra SKTPS-4 ambas con un ligero incremento en el índice respecto de la muestra previo al dopaje con azufre lo cual indica un cambio en el nivel de defectos en el material, confirmando un dopaje atómico de azufre en la muestra -C-SOX-C-.

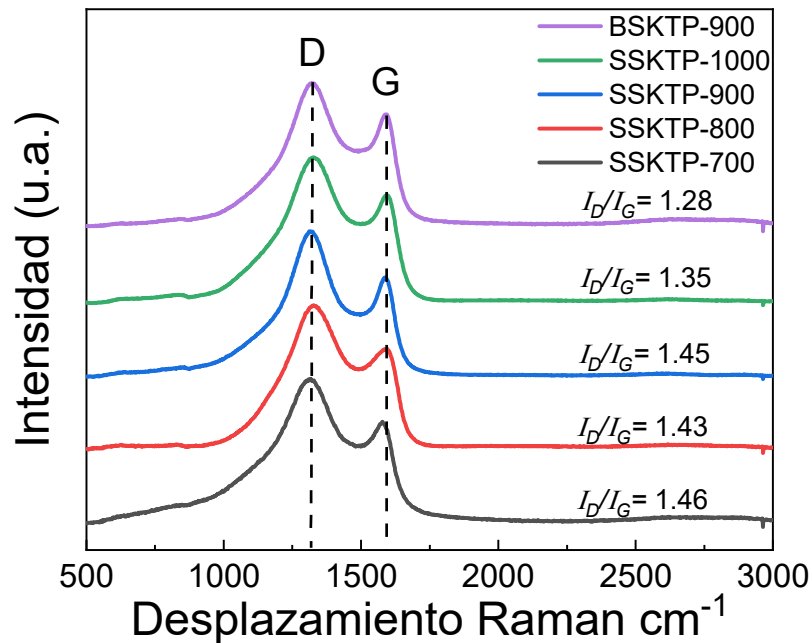
En la figura 3.7 b) se presenta el espectro Raman de las muestras SSKTP-1 y SSKTP-4 ambas presentan picos bien definidos en  $1316$  y  $1588\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la banda D y banda G respectivamente, con un valor de  $I_D/I_G = 1.46$  para la muestra SSKTP-1 y  $I_D/I_G = 1.41$  para la muestra SSKTP-4 lo que en ambos casos representa una predominación de carbón desordenado característico de biocarbones dopados [5,37,72].



**Figura 0.7** Espectro Raman de muestras de: carbón de sargazo a), carbones dopados después de obtención de carbón a) y carbones con dopaje previo a la activación b).

Se realizó un análisis de espectroscopia Raman para conocer el grado de grafitización del carbón de los electrocatalizadores sintetizados en la segunda etapa como se presenta en la figura 3.8 en todas las muestras se presentan picos bien definidos en 1318 y 1578  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la banda D y banda G respectivamente, en los que se encuentran índices  $I_D/I_G$  con valores de 1.46, 1.43 y 1.45 para la muestras SSKTP-700, SSKTP-800 Y SSKTP-900 respectivamente, lo cual indica la predominación de carbón amorfo característica de biocarbon dopado [5,37,72].

La muestra SSKTP-1000 presenta un índice  $I_D/I_G=1.35$  con un ligero aumento en la banda G respecto de las muestras de la segunda etapa, lo cual indica un aumento en el grado de grafitización que puede estar dado por su temperatura de síntesis (1000 °C). Adicionalmente la muestra BSKTP-900 presenta un índice  $I_D/I_G=1.28$  indicando un mayor grado de grafitización que las demás muestras aun cuando fue sintetizada a 900 °C, lo cual indica que este incremento en la banda G es producto del agente dopante (bisulfuro de bencilo) el cual contiene carbón en su estructura y puede estar contribuyendo a dicho incremento.

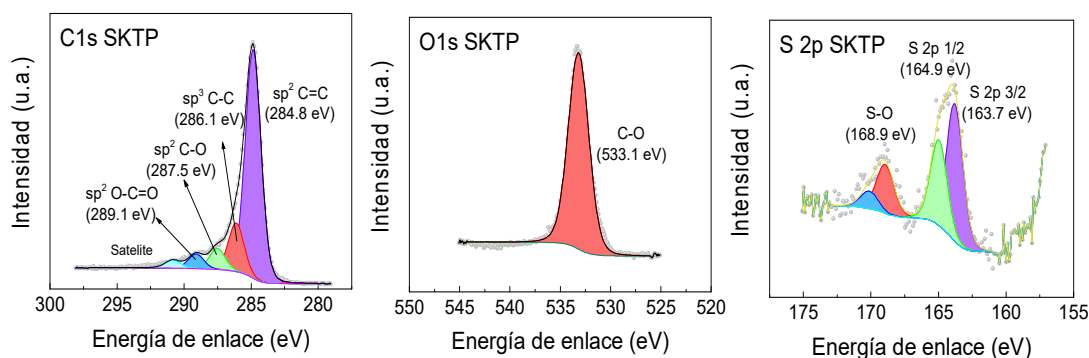


**Figura 0.8** Espectro Raman de muestras SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900.

### 3.1.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

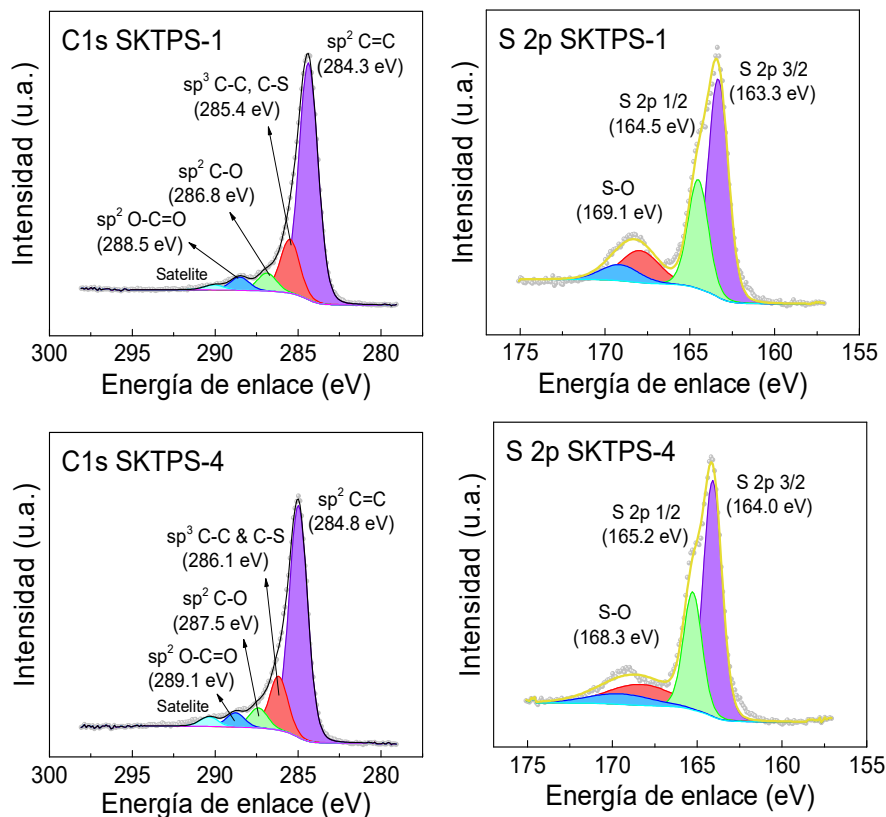
Se realizó un análisis XPS a los electrocatalizadores para conocer su composición química y estructura molecular superficial. En la figura 3.9 se muestra el espectro XPS de la muestra SKTP donde se encontró la presencia de carbono, oxígeno y azufre. Siendo el contenido de carbono el más predominante con 85.61 %e.p., congruente con los resultados encontrados en el análisis EDS como se observa en la tabla 3.5 donde el contenido predominante es de carbono con un 80.61 %e.p. Realizando la deconvolución del espectro correspondiente a carbono C1s se encontraron picos con energía de enlace de 284.8, 286.1, 287.5 y 289.1 eV correspondientes a los tipos de enlace C=C, C-C, C-O y O-C=O respectivamente [32,35] y en la energía de enlace 290.8 eV se encuentra un pico ancho que puede estar relacionado a un satélite  $\pi$ - $\pi^*$  y en conjunto con el pico de mayor intensidad en 284.8 eV puede indicar la existencia de estructura gráfica así como lo reportado para carbono de origen de biomasa tratado a altas temperaturas [35,71]. De igual manera presenta un pico correspondiente a la energía de enlace de oxígeno en 533.1 eV. asociado principalmente a enlaces C-O. Al

realizar la deconvolución correspondiente al espectro de azufre se encontraron los picos correspondientes a azufre de tipo tiofeno en 163.7 y 164.9 eV correspondientes a S 2p 3/2 y S 2p 1/2 respectivamente, así como azufre oxidado (S-O) en 168.9 eV, con un contenido de S de 0.64 %e.p. el cual puede provenir del contenido de azufre del sargazo (1.03 %e.p.).



**Figura 0.9** Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, O1s y S 2p de la muestra SKTP

En la figura 3.10 se muestra el espectro de alta resolución XPS en la región C1s de las muestras después del dopaje con azufre SKTPS-1 y SKTPS-4, ambas muestras comparten la deconvolución de picos con la muestra SKTP en las energías de enlace cercanas a 284.8, 286, 287 y 289 eV correspondientes a los tipos de enlace C=C, C-C, C-O y O-C=O respectivamente [32,35] la diferencia significativa para las muestras dopadas radica en el pico con energía de enlace cercano a 286 eV que puede corresponder a enlaces C-S por la inserción de azufre durante el dopaje [33,73]. Al realizar la deconvolución correspondiente al espectro S 2p de azufre en ambas muestras dopadas se encontraron los picos correspondientes a azufre tipo tiofeno en las energías de enlace cercanas a 163.5 y 165 eV correspondientes a S 2p 3/2 y S 2p 1/2 respectivamente, así como azufre oxidado en el pico con energía de enlace superior a 168 eV [32,37,73,74], con un contenido de S de 10.89 y 15.95 %e.p. correspondiente a las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 respectivamente, confirmando la inserción de azufre para ambas muestras de carbón, en su mayoría en forma de tipo tiofeno como se muestra en la tabla 3.6 con una concentración relativa de 78.09 y 76.11% correspondiente a las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 respectivamente.

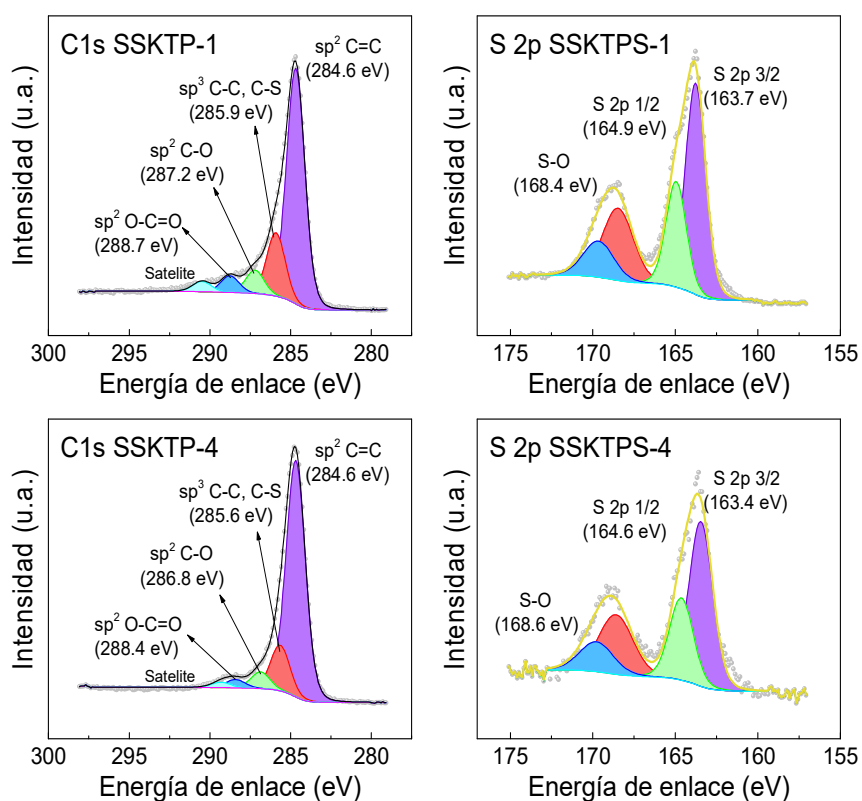


**Figura 0.10** Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s, O1s y S 2p de las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4

En la figura 3.11 se muestra el espectro de alta resolución XPS en la región C1s de las muestras con dopaje in situ de azufre SSKTP-1 y SSKTPS-4, después de una deconvolución, ambas muestras presentan picos en las energías de enlace cercanas a 284.6, 285.9, 287.2 y 288.7 eV correspondientes a los tipos de enlace C=C, C-C, C-O y O-C=O respectivamente [32,35] además el pico con energía de enlace cercano a 286 eV puede corresponder a enlaces C-S por la inserción de azufre durante el dopaje in situ [33,73]. Al realizar la deconvolución correspondiente al espectro S 2p de azufre en ambas muestras dopadas se encontraron los picos correspondientes a azufre tipo tiofeno en las energías de enlace cercanas a 163.5 y 164.9 eV correspondientes a S 2p 3/2 y S 2p 1/2 respectivamente, así como azufre oxidado en el pico con energía de enlace superior a 168 eV [32,37,73,74], con un contenido de S de 20.16 y 6.42 %e.p. correspondiente a las



muestras SSKTP-1 y SSKTP-4 respectivamente, cercano a los valores encontrados en el análisis elemental CHNS como se muestra en la tabla 3.6, confirmando la inserción de azufre para ambas muestras de carbón, en su mayoría en forma de tipo tiofeno como se muestra en la tabla 3.5 con una concentración relativa de 65.76 y 66.29% correspondiente a las muestras SSKTP-1 y SSKTP-4 respectivamente. El relativo bajo contenido de azufre en la muestra SSKTP-4 en comparación con la muestra SSKTP-1 puede estar dado a la interacción del azufre con KOH durante el proceso de activación como se mencionó en la sección 3.1.1.

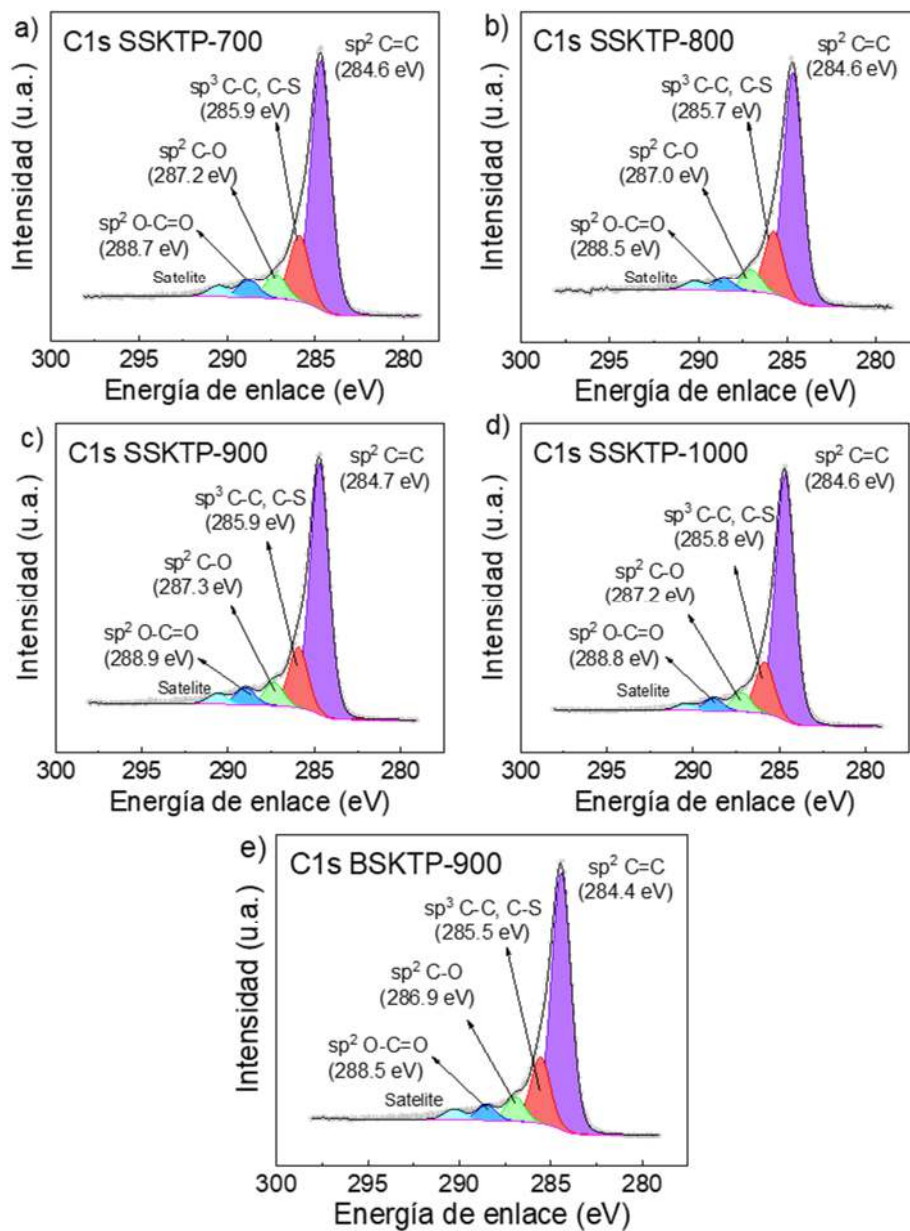


**Figura 0.11** Espectros XPS de alta resolución en las regiones C1s y S 2p de las muestras SSKTP-1 y SSKTP-4

**Tabla 0.6** Información obtenida del análisis elemental CHNS y XPS sobre la composición química de los electrocatalizadores en base sargazo antes (SKTP) y después (SKTPS) del dopaje con azufre, así como electrocatalizadores con dopaje de azufre previo a la activación (SSKTP).

Muestra	Análisis elemental CHNS (% e.p.)		XPS				
			Composición elemental (% e.p.)		Estados químicos del azufre Concentración relativa (%) y energía de enlace (eV)		
	C	S	C1s	S2p	-C-S-C-		-C-SO <sub>x</sub> -C-
					S 2p 3/2	S 2p 1/2	
SKTP	64.04	0.85	85.61	0.64	46.75 (163.7)	29.10 (164.9)	24.15 (168.9)
SKTPS-1	64.43	12.38	80.06	10.89	52.06 (163.3)	26.03 (164.5)	21.91 (168.5)
SKTPS-4	52.06	19.97	72.30	15.95	50.74 (164.0)	25.37 (165.2)	23.9 (168.3)
SSKTP-1	61.96	17.45	68.93	20.16	43.84 (163.7)	21.92 (165.0)	34.23 (168.9)
SSKTP-4	61.87	6.22	82.63	6.42	47.14 (163.5)	19.15 (164.7)	33.71 (169.2)

En la figura 3.12 se muestra el espectro de alta resolución XPS en la región C1s de las muestras de la segunda etapa de síntesis: SSKTP-700 a), SSKTPS-800 b), SSKTP-900 c), SSKTPS-1000 d) y BSKTP e), después de una deconvolución, todas las muestras presentan picos en las energías de enlace cercanas a 284.6, 285.9, 287.2 y 288.7 eV correspondientes a los tipos de enlace C=C, C-C, C-O y O-C=O respectivamente [32,35] además el pico con energía de enlace cercano a 286 eV puede corresponder a enlaces C-S por la inserción de azufre durante el dopaje in situ tanto para el dopaje con azufre como el dopaje con bisulfuro de bencilo (muestra BSKTP) [33,73].



**Figura 0.12** Espectros XPS de alta resolución en la región C1s de las muestras: SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900.

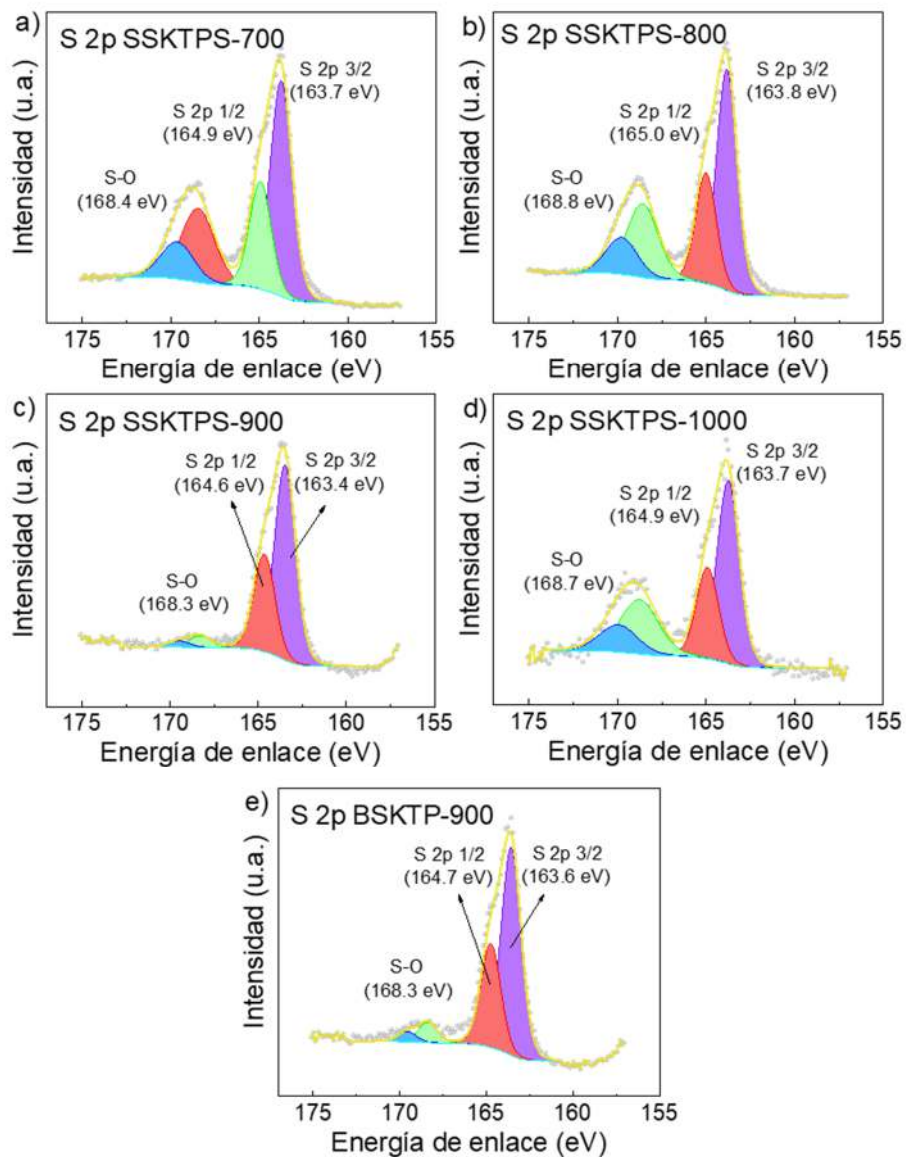
En la figura 3.13 se presenta la deconvolución correspondiente al espectro S 2p de azufre de todas las muestras de la segunda etapa, en donde se encontraron los picos correspondientes a azufre tipo tiofeno en las energías de enlace cercanas a 163.5 y 164.9

eV correspondientes a S 2p 3/2 y S 2p 1/2 respectivamente, así como azufre oxidado en el pico con energía de enlace superior a 168 eV [32,37,73,74].

El contenido de azufre disminuye conforme aumenta la temperatura de síntesis de las muestras, comenzando en la muestra SSKTP-700 con un contenido de S de 20.16 %e.p. disminuye a 16.31, 6.14 y 2.91 %e.p. en las muestras SSKTP-800, SSKTP-900 y SSKTP-1000 respectivamente, cercano a los valores encontrados en el análisis elemental CHNS como se muestra en la tabla 3.7. Esto confirma que el aumento de temperatura genera una mayor pérdida de contenido de azufre durante la síntesis [10]

Por otra parte, el aumento de temperatura de síntesis genera un notable incremento en el porcentaje de azufre tipo tiofeno para la muestra sintetizada a 900 °C que contiene un porcentaje relativo de azufre tipo tiofeno de 94.3, bastante superior al de las muestras sintetizadas a 700 y 800 °C con porcentajes relativos de azufre de 65.76 y 66.37 respectivamente (tabla 3.7). Sin embargo, para la muestra sintetizada a 1000 °C el porcentaje relativo de azufre de tipo tiofeno es 66.24, lo cual puede deberse al tratamiento hidrotérmico.

Adicionalmente la muestra BSKTP-900 presenta un contenido de azufre de 6.18 %e.p. el cual es casi en su totalidad enlaces de tipo tiofeno (91.75 % relativo), dado por el dopaje con bisulfuro de bencilo el cual contiene dentro de su estructura química los enlaces de tipo tiofeno. El ligero contenido de enlaces de azufre oxidado puede deberse al tratamiento hidrotérmico.



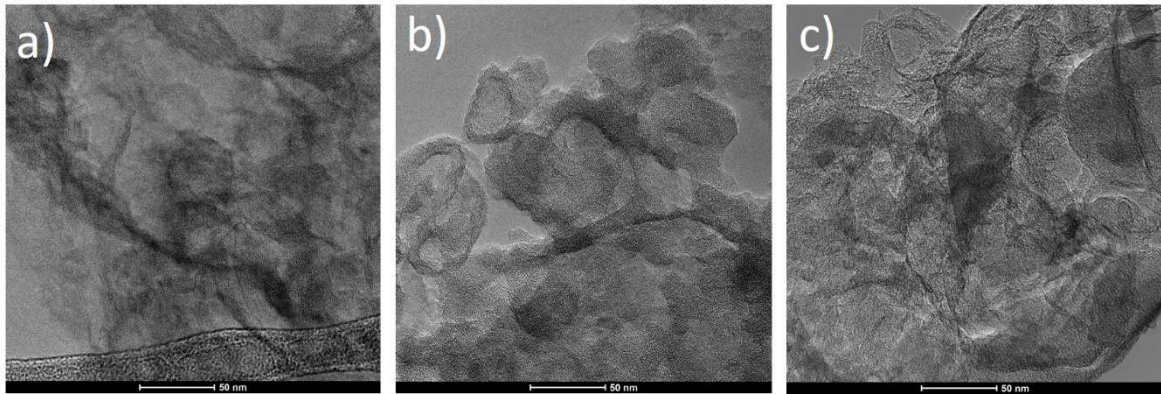
**Figura 0.13** Espectros XPS de alta resolución en la región S2p de las muestras: SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900.

**Tabla 0.7** Información obtenida del análisis elemental CHNS y XPS sobre la composición química de los electrocatalizadores de la segunda etapa de síntesis (SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 Y SSKTP-1000)

Muestra	Análisis elemental CHNS (% e.p.)		XPS				
			Composición elemental (% e.p.)		Estados químicos del azufre Concentración relativa (%) y energía de enlace (eV)		
	C	S	C1s	S2p	-C-S-C-		-C-SO <sub>x</sub> -C-
					S 2p 3/2	S 2p 1/2	
SSKTP-700	61.96	17.45	68.93	20.16	43.84 (163.7)	21.92 (164.9)	34.23 (168.4)
SSKTP-800	68.23	13.80	70.59	16.31	44.25 (163.8)	22.12 (165.0)	33.63 (168.8)
SSKTP-900	78.53	6.14	81.12	5.66	62.87 (163.4)	31.43 (164.6)	5.70 (168.3)
SSKTP-1000	77.69	3.49	90.94	2.91	44.16 (163.7)	22.08 (164.9)	33.76 (168.7)
BSKTP-900	79.65	7.88	83.07	6.18	61.17 (163.6)	30.58 (164.7)	8.25 (168.3)

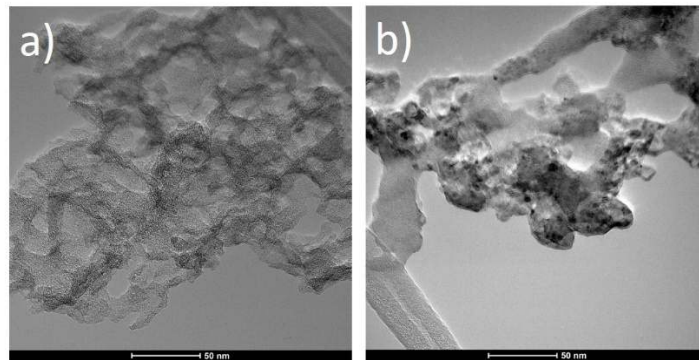
### 3.1.9 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

En la figura 3.14 a) se muestra una micrografía FE-SEM de la muestra de biocarbon previo al dopaje, muestra SKTP, no se percibe una estructura definida a una escala de 50 nm, de igual manera después del dopaje en las figuras 3.11 b) y c) correspondientes a las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 respectivamente, no se observa una estructura definida. Esta morfología se relaciona con los resultados de difracción de rayos X donde se obtuvo una estructura amorfa de los biocarbones sintetizados.



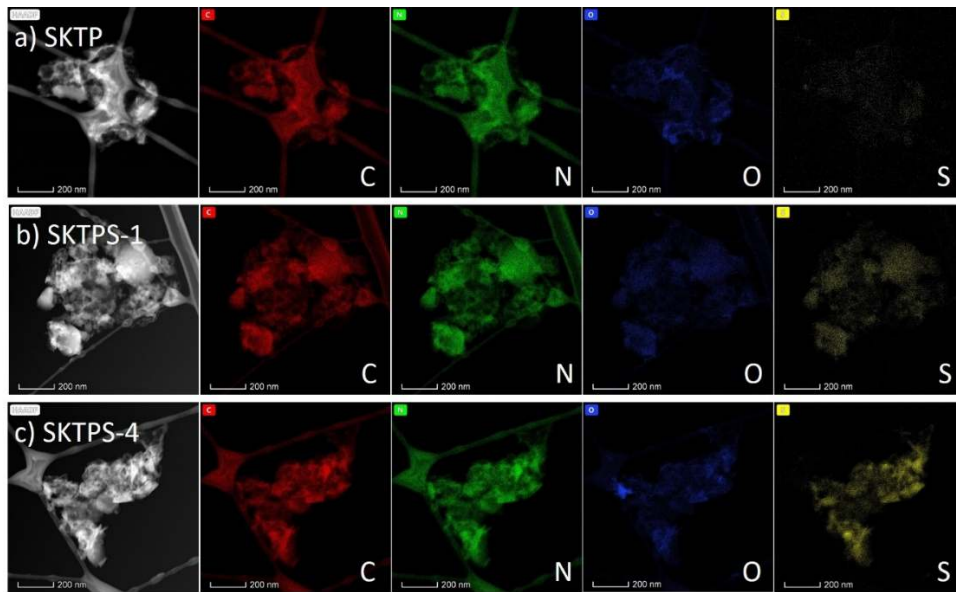
**Figura 0.14** Micrografías FE-SEM de muestras: a) SKTP, b) SKTPS-1 y c) SKTPS-4

En la figura 3.15 a) se muestra una micrografía FE-SEM de la muestra SSKTP-1 donde no se percibe una estructura definida a una escala de 50 nm, en comparación con la muestra SSKTP-4 que fue dopada con 4 más azufre se percibe una relativa aglomeración a la misma escala.



**Figura 0.15** Micrografías FE-SEM de muestras: a) SSKTP-1 y b) SSKTP-4

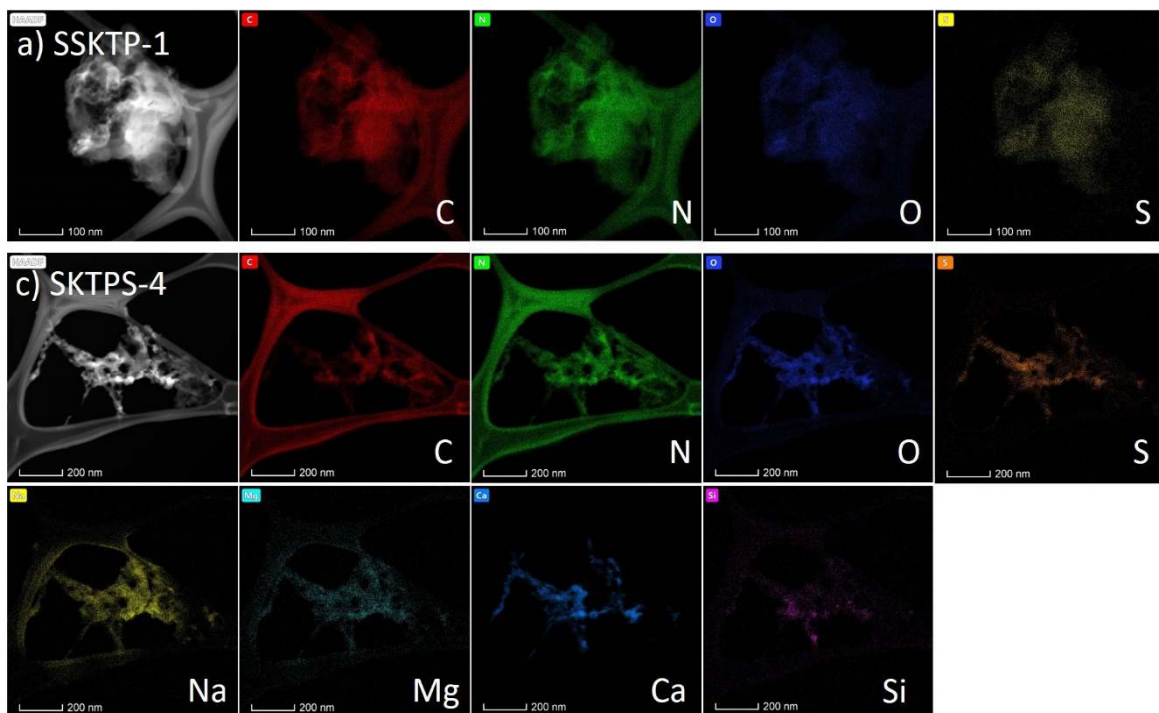
En la figura 3.16 se muestran las imágenes FE-SEM y el mapeo químico de las muestras: a) SKTP, b) SKTPS-1 y c) SKTPS-4. En las 3 muestras de biocarbon se tiene la presencia de carbón, oxígeno y nitrógeno el cual puede provenir directamente del sargazo [7]. Además de que en la muestra de biocarbon previo al dopaje se confirma la presencia de azufre, el cual se percibe un incremento en la muestra SKTPS-1 y se percibe aun una mayor concentración para la muestra de SKTPS-4 confirmando la inserción de azufre después del dopaje.



**Figura 0.16** Mapeo elemental EDS de muestras: a) SKTP, b) SKTPS-1 y c) SKTPS-4

En la figura 3.17 se muestran las imágenes FE-SEM y el mapeo químico de las muestras: a) SSKTP-1 y b) SSKTPS-4. En ambas muestras se tiene la presencia de carbón, oxígeno y nitrógeno el cual puede provenir directamente del sargazo [7]. En la muestra SSKTP-1 se percibe definida la presencia de azufre confirmando el dopaje in situ durante el tratamiento hidrotérmico. En contraste la muestra SSKTP-4 además de contener azufre se tiene la presencia de Na, Mg, Ca y Si los cuales pueden provenir del *Sargassum* spp. [18,75] y pudieron haber permanecido en la muestra después de la pirólisis debido a la afectación dada por exceso de azufre durante su síntesis como lo mencionado en el apartado 3.1.1.





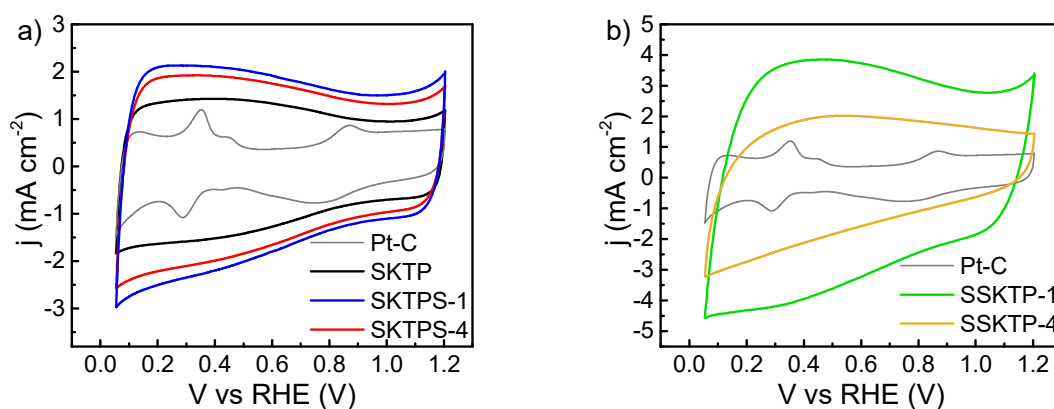
**Figura 0.17** Mapeo elemental EDS de muestras: a) SSKTP-1 y b) SSKTPS-4

## 3.2 Resultados electroquímicos

### 3.2.1 Voltamperometría cíclica (VC)

Se realizó la prueba de VC en las muestras SKTP, SKTPS-1, SKTPS-4, SSKTP-1, SSKTP-4 y en el catalizador comercial de 10%Pt-Vulcan (Pt-C) como se muestra en la figura 3.15, donde se observan los picos característicos de oxidación y reducción para el catalizador comercial, en los catalizadores de obtenidos de sargazo no se percibe un pico de reducción bien definido característico de carbones de origen de biomasa durante la RRO [76,77]. En la figura 3.18 a) se observa la muestra de carbón de sargazo (SKTP) que presenta una densidad de corriente superior a la del catalizador comercial (0.2 V vs RHE) con un incremento sustancial en la densidad de corriente para la muestra después del dopaje con azufre (SKTPS-4) cercana a los 2.5 mA cm<sup>-2</sup> influenciada en gran medida por el incremento en el contenido de azufre de tipo tiofeno (76.1% del contenido total de azufre) [9,10,74], la muestra SKTP-1 tiene una densidad de corriente muy similar a la de la muestra SKTPS-4, lo cual puede estar dado en gran medida a su área superficial bastante similar.

En la figura 3.18 b) se presenta la VC del catalizador comercial Pt-C mencionada en el párrafo anterior en comparación con el catalizador SSKTP-1 el cual tiene una densidad de corriente cercana a los  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  sustancialmente mayor que la del catalizador comercial aun cuando no se presenta un pico distintivo correspondiente a la RRO y presenta una forma semi-rectangular típica de los carbones obtenidos de la pirólisis de biomasa [35,76,77], este incremento en la densidad de corriente puede estar asociado a su gran área superficial ( $2755 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) que produce un incremento en las corrientes capacitivas [35], así como el incremento del contenido de azufre el cual puede producir corrientes capacitivas en su forma oxidada [78]. En la figura 3.18 b) se presenta la VC del electrocatalizador SSKTP-4 el cual muestra un detrimento en la densidad de corriente (cercana a los  $3 \text{ mA cm}^{-2}$ ) en comparación con la muestra SSKTP-1 sintetizada con solo una cuarta parte de azufre durante el dopaje. Esta disminución en la densidad de corriente puede estar relacionada con una menor área superficial ( $636 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y menor contenido de azufre (6.22 %e.p.) el cual puede estar provocado por el efecto del azufre durante el proceso de dopaje afectando el proceso de activación con KOH [64].



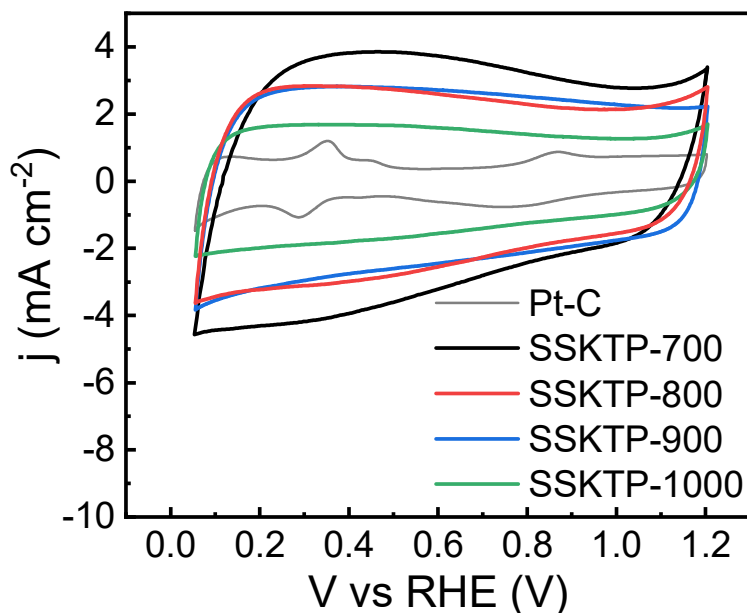
**Figura 0.18** Voltamperograma cíclico a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  en  $0.1 \text{ M}$  de KOH saturado con  $\text{N}_2$  de las muestras: (a) Pt-C, SKTP, SKTPS-1 y SKTPS-4 y (b) Pt-C, SSKTP-1 y SSKTP-4.

Se realizó la caracterización electroquímica de las muestras de la segunda etapa como se muestra en la figura 3.19 donde se observa la VC del catalizador comercial Pt-C mencionada en el primer párrafo de esta sección en comparación con el catalizador SSKTP-700 el cual tiene una densidad de corriente cercana a los  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  sustancialmente mayor

que la del catalizador comercial aun cuando no se presenta un pico distintivo correspondiente a la RRO.

Todas las muestras de biocarbones sintetizados presentan una forma semi-rectangular típica de los carbones obtenidos de la pirólisis de biomasa [35,76,77]. Las muestras SSKTP-800 y SSKTP-900 (figura 3.16) presentan una forma muy similar con densidades de corriente cercanas a los  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ , la cual es menor en comparación con la muestra sintetizada a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , dicha disminución puede estar asociada a la pérdida de contenido de azufre debido al incremento en la temperatura de síntesis.

De igual manera la VC de la muestra SSKTP-1000 (figura 3.19) presenta una forma similar a los biocarbones sintetizados, en este caso presenta una notable disminución de densidad de corriente alcanzando los  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ , lo cual puede estar dado al menor contenido de azufre ( $2.91 \text{ \%e.p.}$ ) y a la menor área superficial ( $1209 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) de los catalizadores sintetizados en la segunda etapa. Aun considerando lo anterior, su densidad de corriente sigue siendo superior a la del catalizador comercial de Pt/C.



**Figura 0.19** Voltamperograma cíclico a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  en  $0.1\text{M}$  de  $\text{KOH}$  saturado con  $\text{N}_2$  de las muestras: Pt-C, SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 y SSKTP-1000.

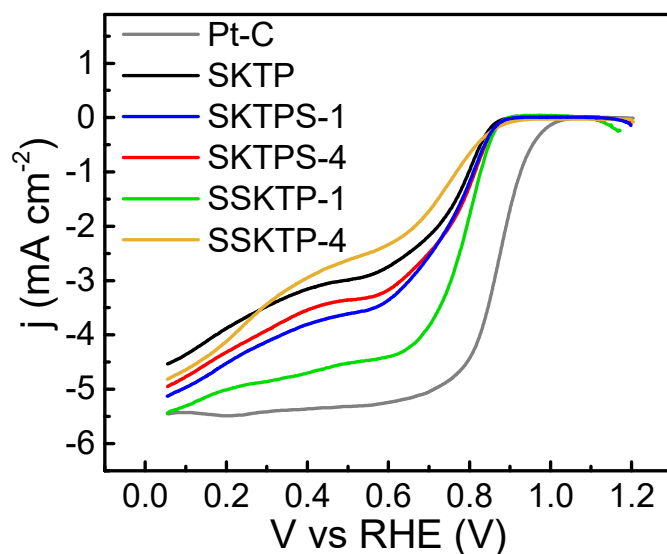
### 3.2.2 Voltamperometría lineal

Se realizaron 2 ciclos de VC a 1600 rpm a una velocidad de escaneo de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a las que se le sustrajo las corrientes capacitivas conforme a lo descrito en el apartado 2.3.2 considerando los datos correspondientes a la actividad catalítica para la RRO, para las muestras: Pt-C, SKTP, SKTPS-1, SKTPS-4, SSKTP-1 y SSKTP-4. En la figura 3.20 a) se observa la muestra Pt-C con la forma típica de la curva de polarización del catalizador comercial [79] con un potencial de inicio de  $1.059 \text{ V vs RHE}$  y una densidad de corriente de  $5.48 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $0.2 \text{ V}$  contra RHE) como se muestra en la tabla 3.8, los potenciales de inicio se calcularon en el comienzo de la densidad de corriente de reducción [80].

En la figura 3.20 se observa la curva de polarización de la muestra SKTP, alcanzando una densidad de corriente de  $3.87 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $0.2 \text{ V}$  contra RHE) con un potencial de inicio de  $0.907 \text{ V vs RHE}$  y un potencial de media onda de  $0.767 \text{ V vs RHE}$  como se muestra en la tabla 3.6, esta respuesta electroquímica se incrementa después del dopaje con azufre para las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 las cuales tienen un potencial de inicio de  $0.900$  y  $0.907 \text{ V vs RHE}$  respectivamente, más positivo que en el caso de otros catalizadores dopados con azufre en base grafeno [37,46,80] de igual manera las densidades de corriente aumentan ligeramente después del dopaje con azufre alcanzando hasta  $4.52 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $0.2 \text{ V}$  contra RHE) para la muestra SKTPS-1 que contiene  $12.38\%$  de S.

En la figura 3.20 se percibe un aumento notable de la densidad de corriente para la muestra con dopado de azufre antes de la pirolisis SSKTP-1 alcanzando  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $0.2 \text{ V}$  contra RHE) teniendo un potencial de inicio de  $0.896 \text{ V vs RHE}$  y un potencial de media onda más positivo que todos los electrocatalizadores sintetizados en  $0.783 \text{ V vs RHE}$  lo cual indica una mejor actividad para la RRO [81].

En contraste la muestra SSKTP-4 que fue dopada con 4 veces más azufre es la que exhibe la menor actividad catalítica con potencial de media onda de  $0.737 \text{ V vs RHE}$ , este detrimento puede estar causado por el cambio en las propiedades texturales provocado por el exceso de azufre durante su síntesis, el cual no permitió que el proceso de activación con KOH se llevara a cabo de manera eficiente conforme a lo descrito en la sección 3.1.1.



**Figura 0.20** Curvas de polarización a 1600 RPM a una velocidad de escaneo de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  en  $0.1\text{M}$  de  $\text{KOH}$  de las muestras: Pt-C, SKTP, SKTPS-1, SKTPS-4, SSKTP-1 y SSKTP-4

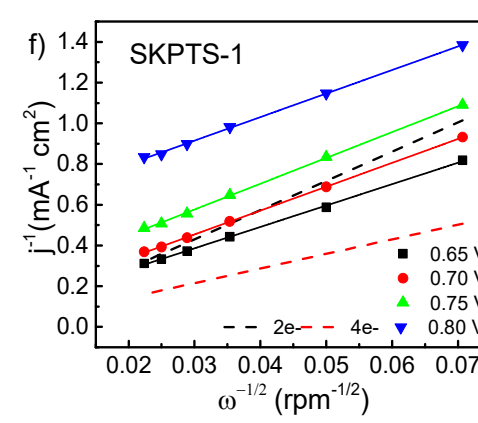
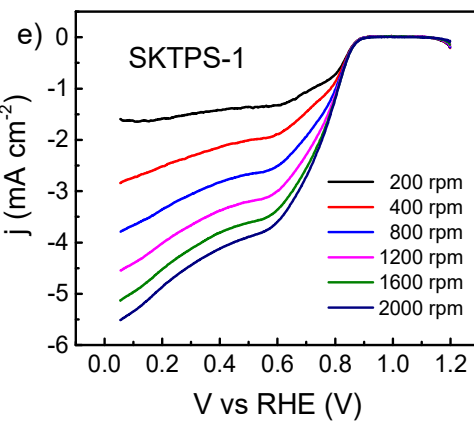
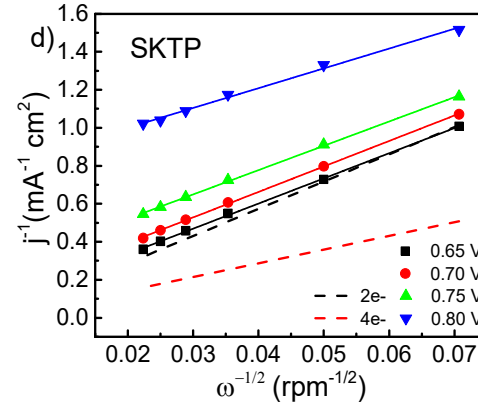
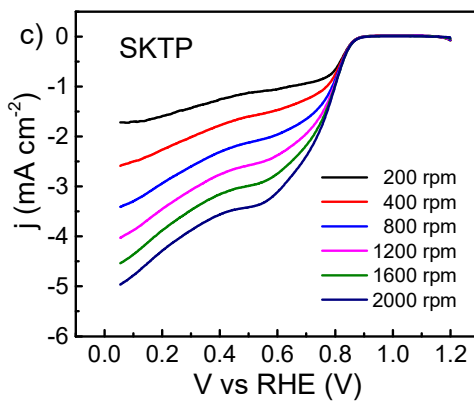
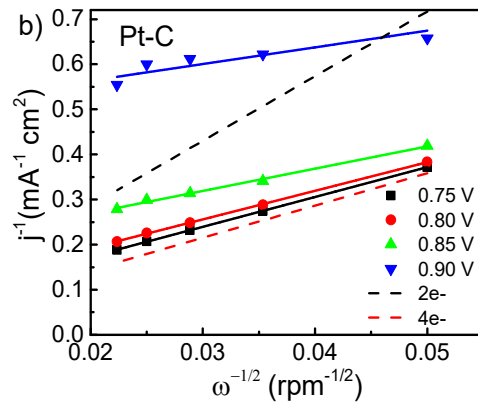
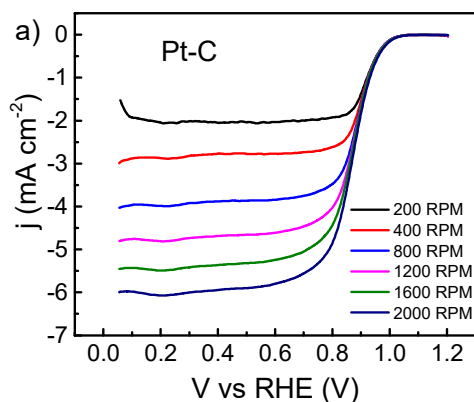
**Tabla 0.8** Propiedades electroquímicas de carbonos de origen de sargazo dopados con azufre y catalizador comercial Pt-C en  $0.1\text{M}$  de  $\text{KOH}$

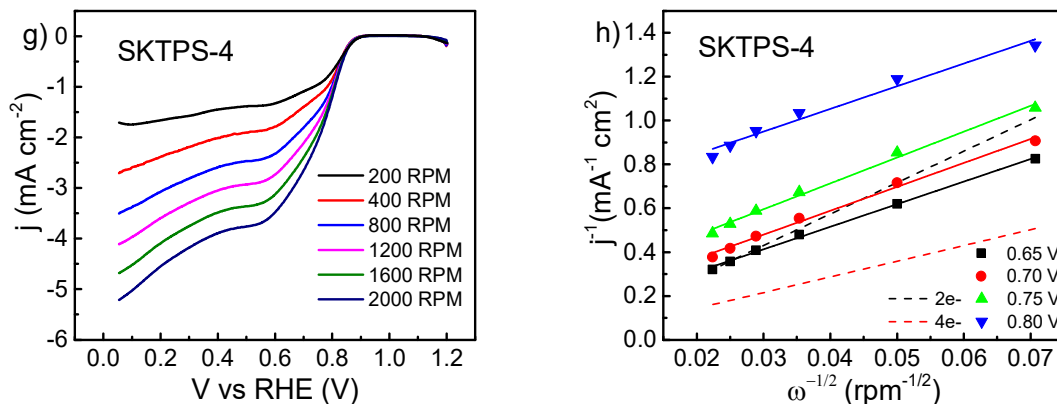
Muestra	Densidad de corriente a $0.2\text{V}$ vs RHE ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) a 1600 RPM	Potencial de inicio (V vs RHE)	Potencial de media onda E1/2 (V vs RHE)
Pt-C	5.48	1.059	0.870
SKTP	3.87	0.907	0.767
SKTPS-1	4.52	0.900	0.760
SKTPS-4	4.31	0.907	0.776
SSKTP-1	5.00	0.896	0.783
SSKTP-4	4.11	0.935	0.737

### 3.2.3 Koutecky-Levich

En la figura 3.21 a) se muestran las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del catalizador comercial Pt-C donde se observa el comportamiento característico del platino sobre carbón vulcan con una densidad de corriente de hasta  $5.48 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $0.2 \text{ V}$  vs RHE) a 1600 RPM, en la figura 3.21 b) se muestran las gráficas Koutecky-Levich en un rango de potencial entre  $0.75$  a  $0.90 \text{ V}$  vs RHE, con las cuales se calculó un número promedio de electrones transferidos de  $4.2$  característico para el catalizador comercial con un mecanismo de reacción de cuatro electrones [7,81].

En la figura 3.21 c) se observan las curvas de polarización del electrocatalizador SKTP el cual presenta una densidad de corriente de  $3.87 \text{ mA cm}^{-2}$  a 1600 RPM ( $0.2 \text{ V}$  vs RHE) aproximadamente un 70% de la densidad de corriente del catalizador comercial, en la figura 3.21 d) las gráficas Koutecky-Levich con un número promedio de electrones transferidos de  $2.3$  ( $0.65$  a  $0.80 \text{ V}$  vs RHE), esta actividad catalítica aumenta ligeramente después del dopaje con azufre como se muestra en la figura 3.21 e) y g) donde se presentan las curvas de polarización de las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 respectivamente, ambas exhiben actividad muy similar con densidades de corriente superiores a las del biocarbón previo al dopaje, también presentan un ligero aumento en el número promedio de electrones transferidos con  $2.4$  y  $2.7$  como se muestra en la figura 3.21 f) y h) de las gráficas Koutecky-Levich de las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 respectivamente. El ligero incremento en la actividad catalítica puede estar dado en gran medida a los enlaces de tipo tiofeno de azufre como se observa en los resultados de XPS con los enlaces S 2p  $3/2$  y S 2p  $1/2$  presentes en la muestra SKTPS-4 en concentración relativa de azufre de  $50.75$  y  $25.37 \%$  respectivamente, los cuales se ha reportado ayudan a incrementar la cinética para la RRO [9,10].

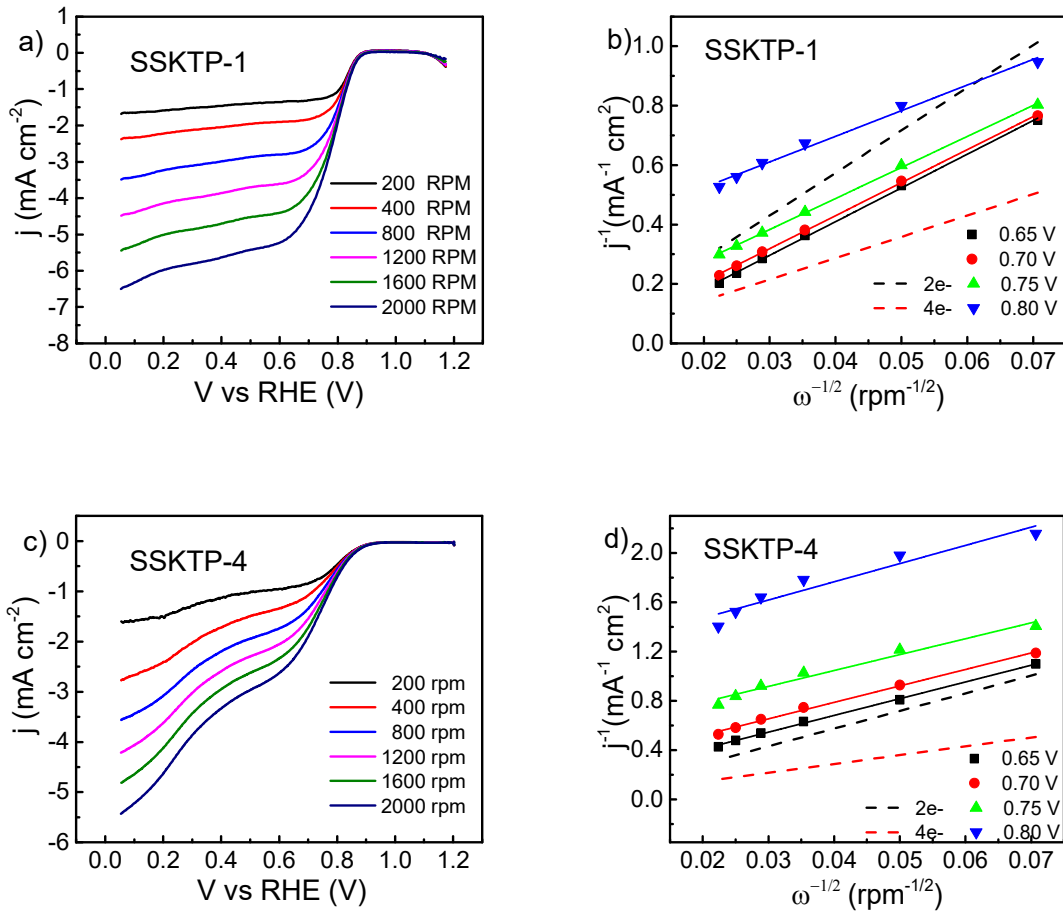




**Figura 0.21** Curvas de polarización a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a diferentes velocidades de rotación en  $0.1 \text{ M}$  de  $\text{KOH}$  y gráficos Koutecky-Levich: Pt-C a) y b), SKTP c) y d), SKTPS-1 e) y f), SKTPS-4 g) y h)

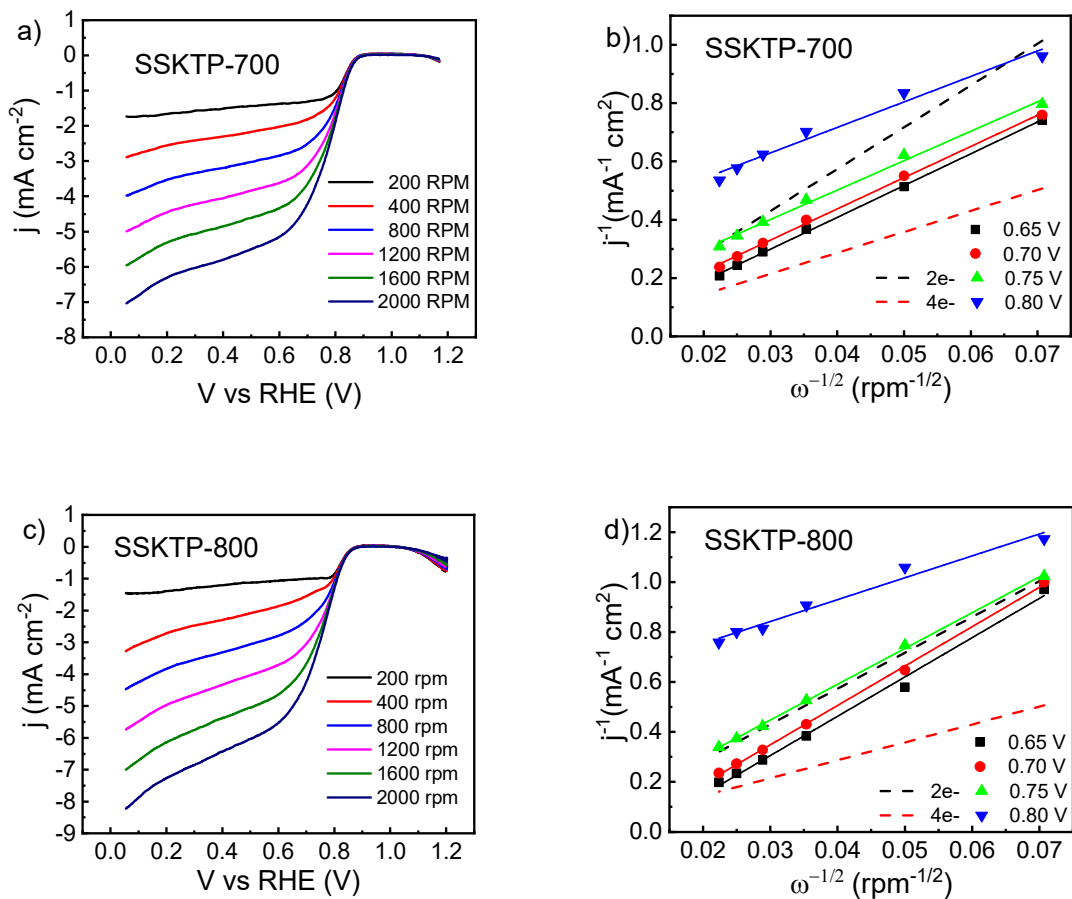
En la figura 3.22 a) se muestran las curvas de polarización de la muestra SSKTP-1 las cuales presentan densidades de corriente superiores a las de los catalizadores dopados con azufre SKTPS-1 y SKTPS-4, con un número promedio de electrones transferidos de 2.9 conforme a las gráficas Koutecky-Levich en la figura 3.22 b), este incremento tanto en la densidad de corriente como en el número de electrones transferidos puede estar asociado al contenido de azufre de  $17.4 \%$  e.p., por otra parte la gran área superficial ( $2755 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) provee de un incremento en los sitios activos del catalizador [9], en contraste la muestra SSKTP-4 tiene una menor densidad de corriente en las curvas de polarización y el número promedio de electrones transferidos más bajo conforme a las gráficas Koutecky-Levich (2.1) como se muestra en las figuras 3.22 c) y d) respectivamente. Este detrimento en la actividad catalítica está relacionado con el cambio en las propiedades texturales provocado por el exceso de azufre durante su síntesis (4 veces más que la muestra SSKTP-1), el cual no permitió que el proceso de activación con  $\text{KOH}$  se llevara a cabo de manera eficiente conforme a lo descrito en la sección 3.1.1.





**Figura 0.22** Curvas de polarización a 5 mV s<sup>-1</sup> a diferentes velocidades de rotación en 0.1M de KOH y gráficos Koutecky-Levich: SSKTP-1 a) y b) y SSKTP-4 c) y d).

Para las muestras de la etapa II, en la figura 3.23 a) se muestran las curvas de polarización de la muestra SSKTP-700 las cuales presentan densidades de corriente superiores a las del catalizador comercial alcanzando cerca de 6 mA cm<sup>-2</sup> a 1600 RPM pero tan solo con un número promedio de electrones transferidos de 2.8 conforme a las gráficas Koutecky-Levich en el inciso b), esta densidad de corriente aumenta ligeramente para la muestra SSKTP-800 la cual está cerca de los 7 mA cm<sup>-2</sup> a 1600 RPM como se muestra en la figura 3.23 c), con un número promedio de electrones transferidos de 2.6 no se percibe una mejora substancial cuando solo se aumenta de 700 a 800 °C el tratamiento térmico durante la síntesis del electrocatalizador.



**Figura 0.23** Curvas de polarización a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a diferentes velocidades de rotación en  $0.1 \text{ M}$  de  $\text{KOH}$  y gráficos Koutecky-Levich: SSKTP-700 a) y b) y SSKTP-800 c) y d).

### 3.2.4 Prueba de degradación acelerada (ADT)

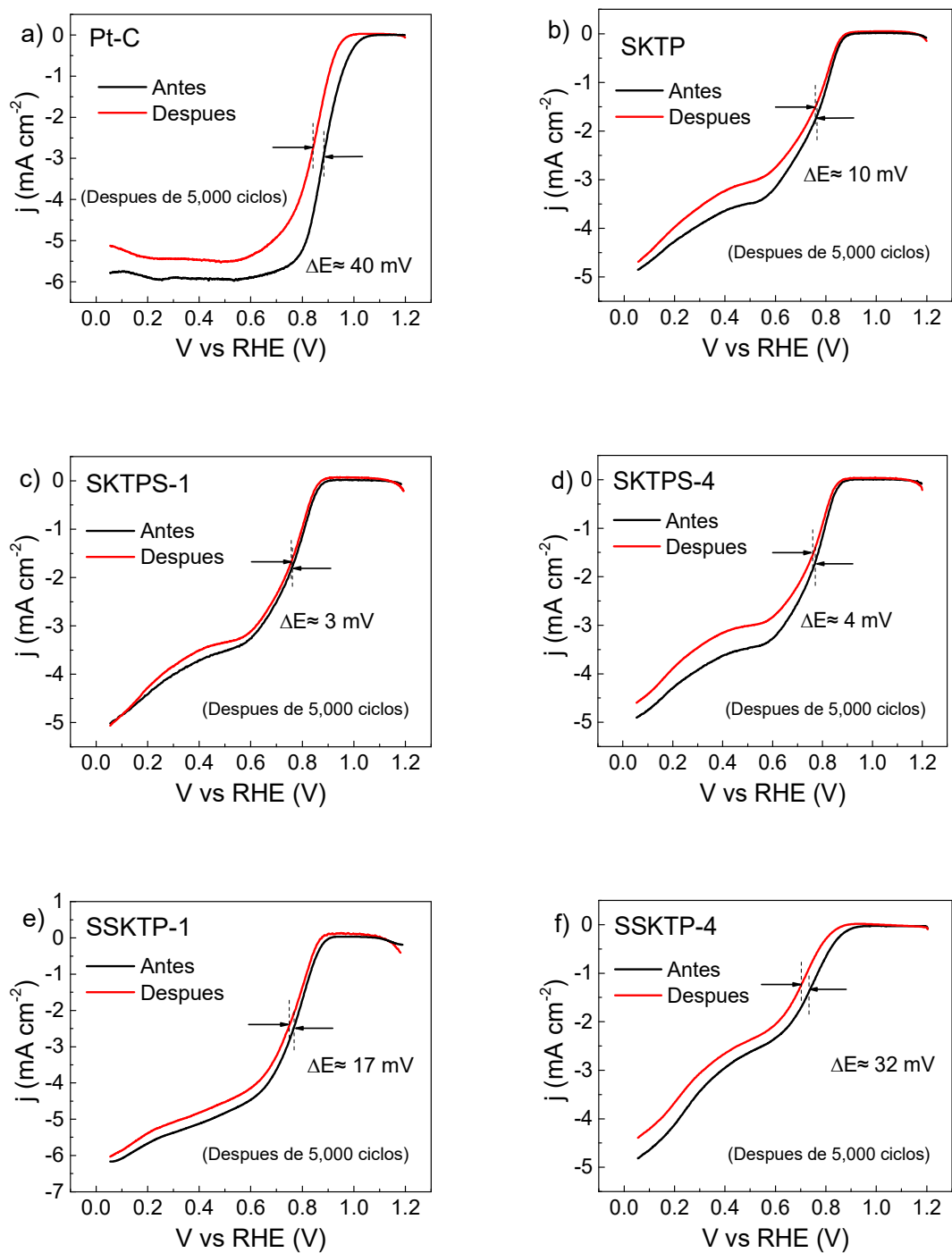
Se realizaron pruebas de degradación acelerada (ADT) a los electrocatalizadores:  $\text{Pt/C}$ , SKTP, SKTPS-1, SKTPS-4, SSKTP-1 y SSKTP-4 para conocer su estabilidad después de 5000 ciclos de voltamperometría cíclica de  $0.6$  a  $1.2 \text{ V}$  contra RHE conforme a lo descrito en el apartado 2.3.3.

En la figura 3.24 a) se observan las curvas de polarización antes y después de la prueba de degradación acelerada del catalizador comercial de  $\text{Pt-C}$  el cual presenta una variación de potencial de media onda de aproximadamente  $40 \text{ mV}$  vs RHE así como un cambio en el

potencial de inicio de 1.059 a 0.990 V vs RHE (69 mV) como se muestra en la tabla 3.9, como resultado de la pérdida de sitios activos y del desempeño catalítico después de la prueba de degradación acelerada [46].

En la figura 3.24 b) se presentan las curvas de polarización antes y después de la prueba ADT de la muestra SKTP con un cambio en el potencial de media onda de 10 mV vs RHE y un cambio de potencial de inicio de 26 mV lo cual indica una mayor estabilidad que el catalizador comercial, así como en los catalizadores presentados en la figura 3.24 c) SKTPS-1 y d) SKTPS-4 los cuales muestran una mayor estabilidad con tan solo un cambio en el potencial de media onda de 3 y 4 mV vs RHE respectivamente, lo que puede estar relacionado en gran medida a que los enlaces de tipo tiofeno de azufre presentan una gran estabilidad electroquímica en medio alcalino [53].

En la figura 3.24 e) se presentan las curvas de polarización antes y después de la prueba ADT de la muestra SSKTP-1, se observa un cambio en el potencial de media onda de aproximadamente 17 mV vs RHE, tabla 3.9, así como un cambio en el potencial de inicio de 28 mV vs RHE lo que demuestra una mayor estabilidad que el catalizador comercial Pt-C, debido probablemente a su contenido de azufre de 17.4 %e.p. [53]. En contraste la muestra SSKTP-4 que fue dopada con 4 veces más azufre tiene menor estabilidad, figura 3.24 f) donde se percibe un cambio en el potencial de media onda de aproximadamente 32 mV vs RHE y un cambio en el potencial de inicio de 48 mV RHE, siendo así la muestra sintetizada con menor estabilidad después de la prueba ADT, comportamiento asociado con menor el contenido de azufre (6.22 %e.p. de S) y menor área superficial ( $636 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Es decir, la menor cantidad de sitios activos con respecto a las demás muestras, lo que representa una mayor pérdida de actividad catalítica después de la prueba de ADT [46,53].



**Figura 0.24** Curvas de polarización a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  a una velocidad de rotación de 1600 RPM antes y después de 5000 ciclos de voltamperometría cíclica para las muestras: Pt-C, SKTP, SKTPS-1, SKTPS-4, SSKTP-1 y SSKTP-4.

**Tabla 0.9** Propiedades electroquímicas de carbones de origen de sargazo dopados con azufre y catalizador comercial Pt-C antes y después de prueba ADT.

Muestra	Potencial de inicio antes de ADT (V vs RHE)	Potencial de inicio después de ADT (V vs RHE)	Cambio en potencial de inicio $\Delta E$ (mV vs RHE)	Cambio en potencial de media onda $\Delta E_{1/2}$ (mV vs RHE)
<b>Pt-C</b>	1.059	0.990	69	40
<b>SKTP</b>	0.907	0.881	26	10
<b>SKTPS-1</b>	0.900	0.873	27	3
<b>SKTPS-4</b>	0.907	0.879	28	4
<b>SSKTP-1</b>	0.896	0.874	22	17
<b>SSKTP-4</b>	0.935	0.887	48	32

### 3.2.4 Prueba de electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE)

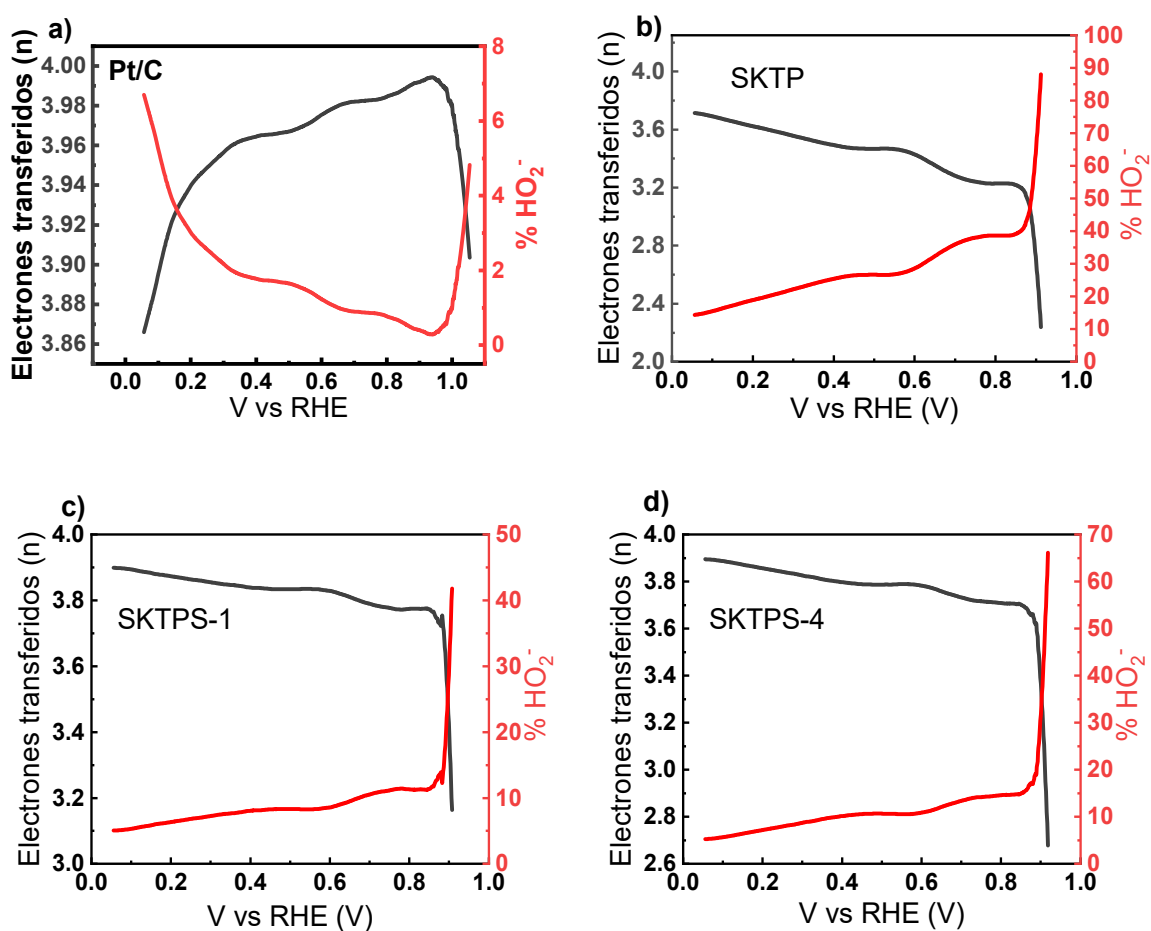
Se realizaron pruebas de electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE) a los electrocatalizadores de la etapa I: Pt-C, SKTP, SKTPS-1, SKTPS-4, SSKTP-1 y SSKTP-4 para determinar su actividad catalítica en función de la producción de especies  $\text{HO}_2^-$  durante la RRO a 1600 RPM conforme a lo descrito en el apartado 2.3.2.

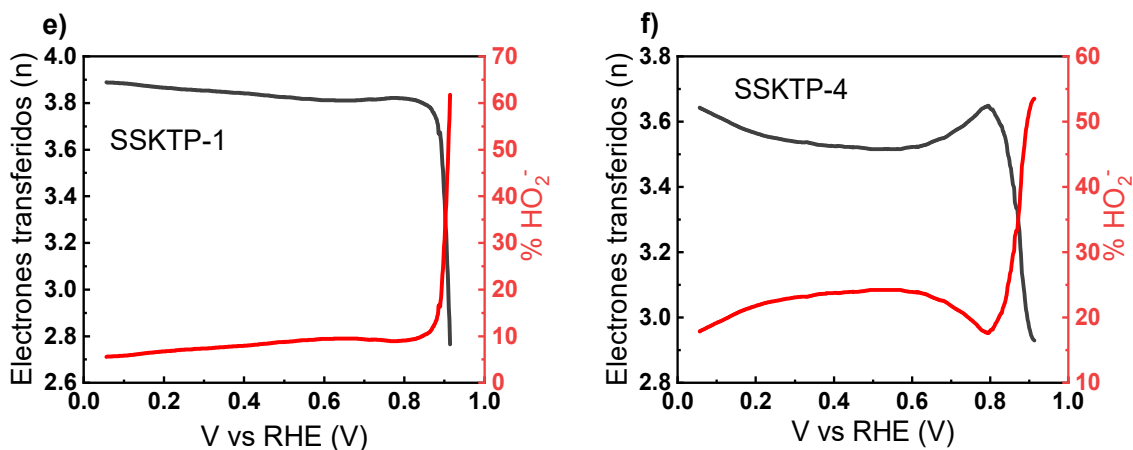
En la figura 3.25 se muestran las curvas de con el número de electrones transferidos y porcentaje de especies  $\text{HO}_2^-$  derivadas de la RRO de los electrocatalizadores de la etapa I. En el caso del Pt/C produce un % inferior a 7% durante toda la caracterización, lo que corresponde a un número de electrones transferidos por encima de 3.9, un valor esperado para este catalizador.

En la figura 3.25 b) se observa que SKTP tiene un número de electrones transferidos superior a 3.2 y una producción de especies  $\text{HO}_2^-$  inferior al 40% a partir de 0.8 V vs RHE. Se percibe un incremento en la actividad catalítica después del dopaje con azufre del biocarbón con un número de electrones transferidos superior a 3.6 y una producción de

especies  $\text{HO}_2^-$  inferior al 15% a partir de 0.8 V vs RHE para las muestras SKTPS-1 y SKTPS-4 como se muestra en las figuras 3.24 c) y d) respectivamente.

En la figura 3.24 e) se muestra un número de electrones transferidos por encima de 3.8 y una producción de especies  $\text{HO}_2^-$  inferior al 10%, indicando un comportamiento bastante cercano al del catalizador comercial en potenciales inferiores a 0.8 V vs RHE, para la muestra SSKTP-1. Esto cambia cuando se incrementa la cantidad de azufre en el dopaje in situ donde se puede percibir un número de electrones transferidos por debajo de 3.6 y una producción de especies  $\text{HO}_2^-$  superior al 20% desde 0.8 V vs RHE.





**Figura 0.25** Número de electrones transferidos (n) y porcentaje de especies peróxido generadas en las muestras: a) Pt/C, b) SKTP, c) SKTPS-1, d) SKTPS-4, e) SSKTP-1 y f) SSKTP-4.

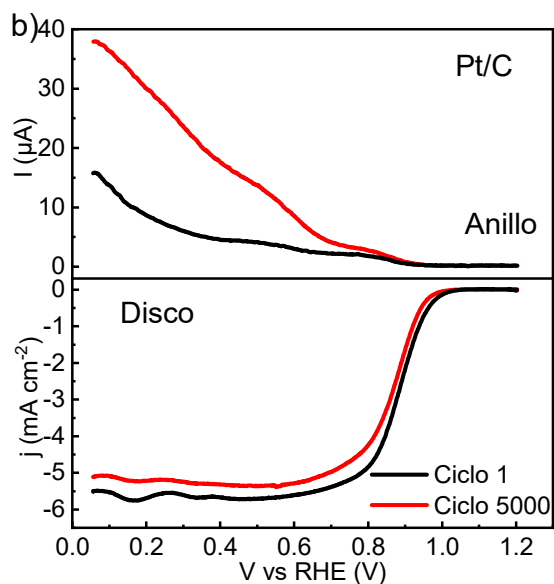
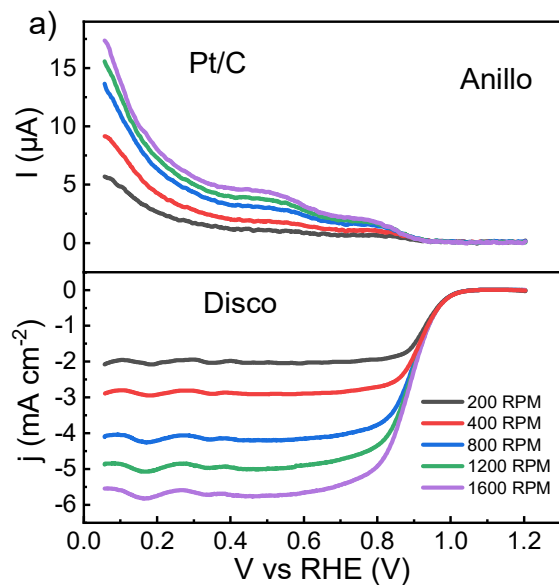
Se realizaron pruebas de electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE) a diferentes velocidades de rotación los electrocatalizadores de la etapa II: Pt/C, SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 Y SSKTP-1000. Se determinó su actividad catalítica antes y después de 5000 ciclos de ADT, en función a la producción de especies HO<sub>2</sub><sup>-</sup> durante la RRO a 1600 RPM conforme a lo descrito en el apartado 2.3.2.

En la parte inferior de la figura 3.26 a) se muestran las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del catalizador comercial de Pt/C con un incremento en la densidad de corriente  $j$  conforme crece la velocidad de rotación debido al aumento de oxígeno que reacciona sobre el catalizador. En la parte superior de la misma figura se presenta la corriente colectada por el anillo, la cual está asociada con la formación de ion hidropéroxido en medio alcalino durante la RRO, este valor de corriente es inferior a la obtenida en el disco, con un máximo de 17.3  $\mu\text{A}$  a 0.05 V vs RHE a 1600 rpm, comportamiento esperado para el catalizador comercial de Pt.

En la figura 3.26 b) se muestran las curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de prueba ADT para la muestra comercial de Pt/C la cual presenta un cambio en el potencial de inicio de 28 mV después de ADT. También presenta un cambio en el potencial de media onda de aproximadamente 14 mV y un incremento en la corriente

colectada por el anillo que va de 17  $\mu\text{A}$  a una corriente de 38  $\mu\text{A}$ , indicando la pérdida de sitios activos después de 5000 ciclos.

Los parámetros de la RRO en biocarbonos de origen de sargazo dopados con azufre y catalizador comercial Pt-C en 0.1 M de KOH a 1600 RPM, antes y después de 5000 ciclos se presentan en la tabla 3.10

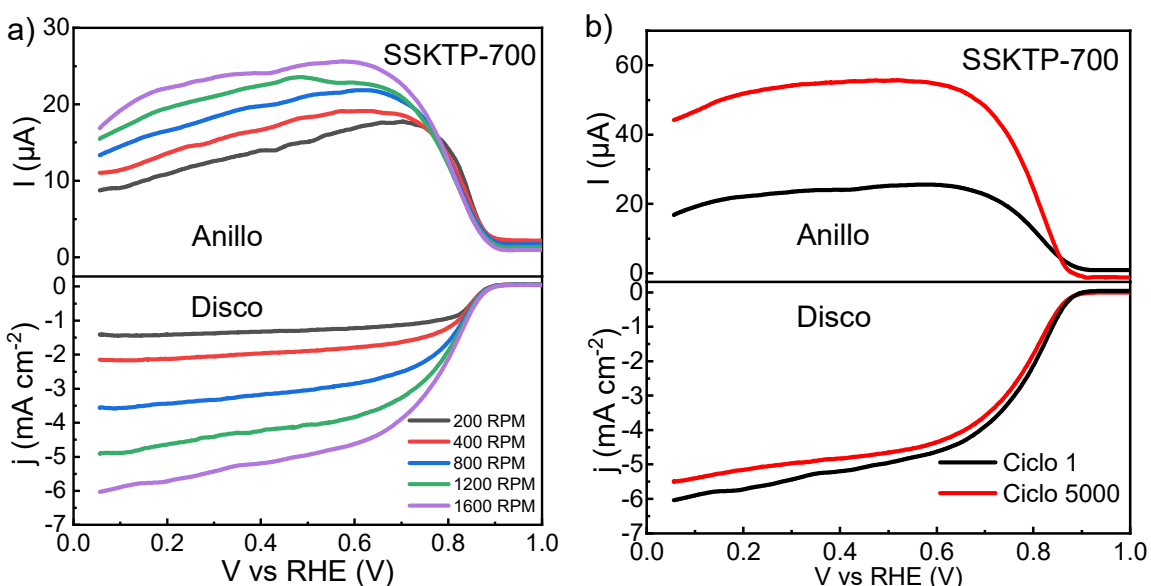




**Figura 0.26** a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de catalizador comercial Pt/C y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En 0.1M de KOH a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$

En la figura 3.27 a) se muestran las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del catalizador SSKTP-700 el cual presenta densidades de corriente de hasta  $5.73 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $0.2 \text{ V vs RHE}$ ), muy cercana a la del catalizador comercial. Con una corriente de colección del anillo de  $22.13 \text{ } \mu\text{A}$  ( $0.2 \text{ V vs RHE}$ ) superior a la colectada para el catalizador comercial de Pt/C.

En la figura 3.27 b) se muestran las curvas de polarización antes y después de 5000 ciclos de ADT de la muestra SSKTP-700 donde se percibe un cambio en el potencial de inicio y potencial de media onda de 12 y 13 mV respectivamente, inferior al cambio en el catalizador comercial de Pt/C (28 y 14 mV respectivamente). Además, presenta un incremento en la corriente colectada por el anillo de hasta  $51.93 \text{ } \mu\text{A}$  ( $0.2 \text{ V vs RHE}$ ).

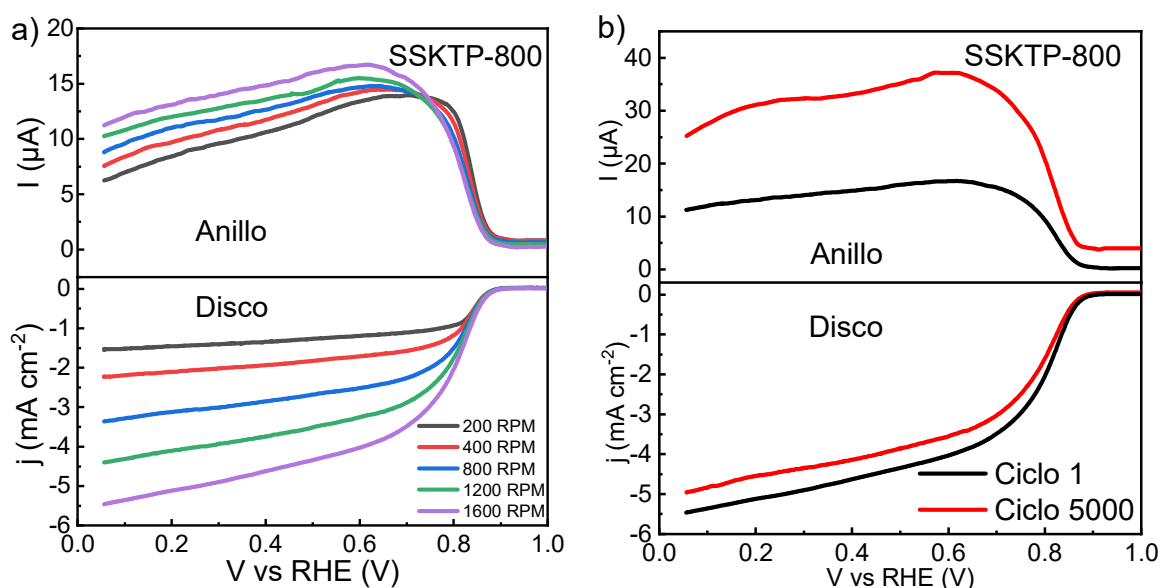


**Figura 0.27** a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-700 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En 0.1M de KOH a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$

En la figura 3.28 a) se muestran las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del catalizador SSKTP-800 el cual presenta densidades de corriente de hasta  $5.13$

mA cm<sup>-2</sup> (0.2 V vs RHE) como se muestra en la tabla 3.10. Con una corriente colectada por el anillo de 13.10 μA (0.2 V vs RHE) inferior a la muestra sintetizada a 700 °C. Lo que puede traducirse en una mejor actividad catalítica.

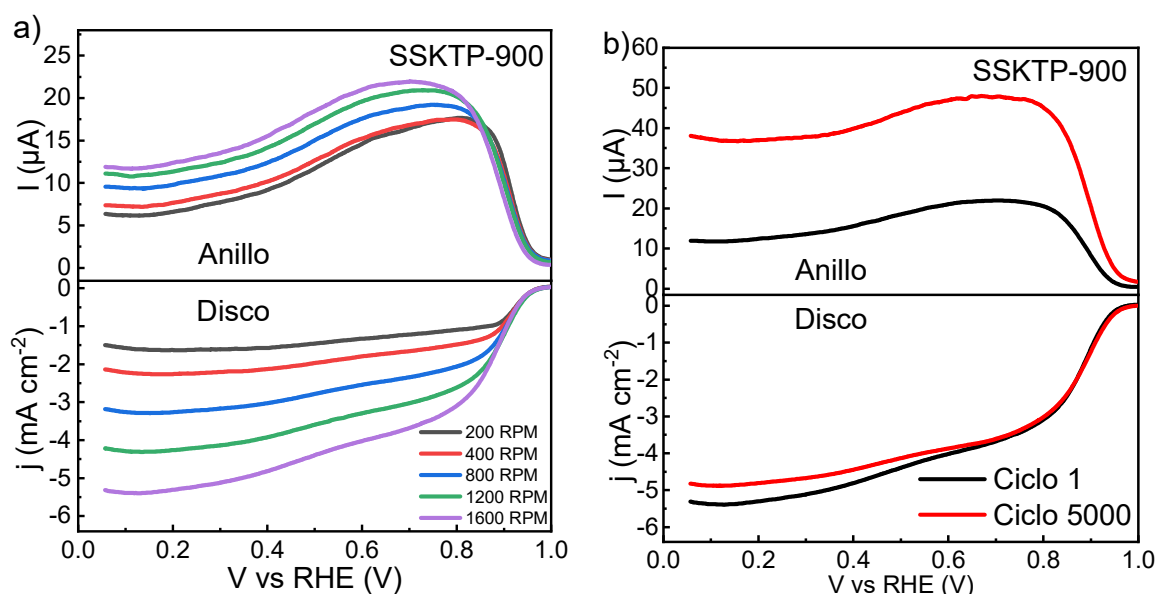
En la figura 3.28 b) se muestran las curvas de polarización antes y después de 5000 ciclos de ADT de la muestra SSKTP-800 donde se percibe un cambio de 24 mV y 6 mV en el potencial de inicio y potencial de media onda respectivamente.



**Figura 0.28** a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-800 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En 0.1M de KOH a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>

En la figura 3.29 a) se muestran las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del catalizador SSKTP-900 el cual presenta densidades de corriente de hasta 5.32 mA cm<sup>-2</sup> (0.2 V vs RHE) y un potencial de inicio de 0.981 V vs RHE (tabla 3.10) siendo el mejor potencial de inicio de los carbones dopados, lo cual puede estar relacionado al contenido de azufre de tipo tiofeno en la muestra (94.3 % S relativo). Con una corriente colectada por el anillo de 12.38 μA (0.2 V vs RHE), siendo la menor corriente colectada por el anillo de los catalizadores sintetizados en la etapa II.

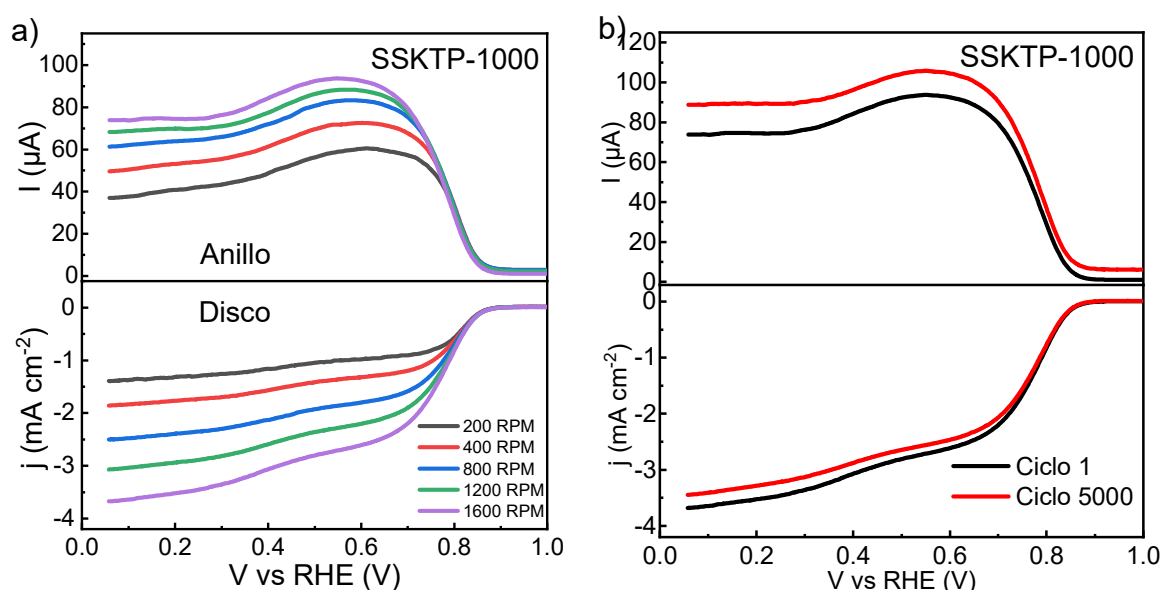
En la figura 3.29 b) se muestran las curvas de polarización antes y después de 5000 ciclos de ADT de la muestra SSKTP-900 donde se percibe un cambio en el potencial de inicio de 1 mV y un cambio positivo en el potencial de media onda de 2 mV y un aumento en la corriente colectada por el anillo llegando a 36.97  $\mu\text{A}$  (0.2 V vs RHE), indicando la pérdida de sitios activos después de la ADT [53].



**Figura 0.29** a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-900 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En 0.1M de KOH a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$

En la figura 3.30 a) se muestran las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del catalizador SSKTP-1000 el cual presenta la menor actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la segunda etapa II, con la menor densidad de corriente de hasta  $3.53 \text{ mA cm}^{-2}$  (0.2 V vs RHE) y la mayor corriente colectada por el anillo de  $74.54 \mu\text{A}$  (0.2 V vs RHE), correspondiente a su contenido de azufre (2.91 %e.p.) y área superficial ( $1209 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) inferior a los demás catalizadores, consecuente a la temperatura de síntesis a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , dado a que se asocia una menor actividad catalítica por un menor contenido de azufre dado al incremento en la temperatura de síntesis [82].

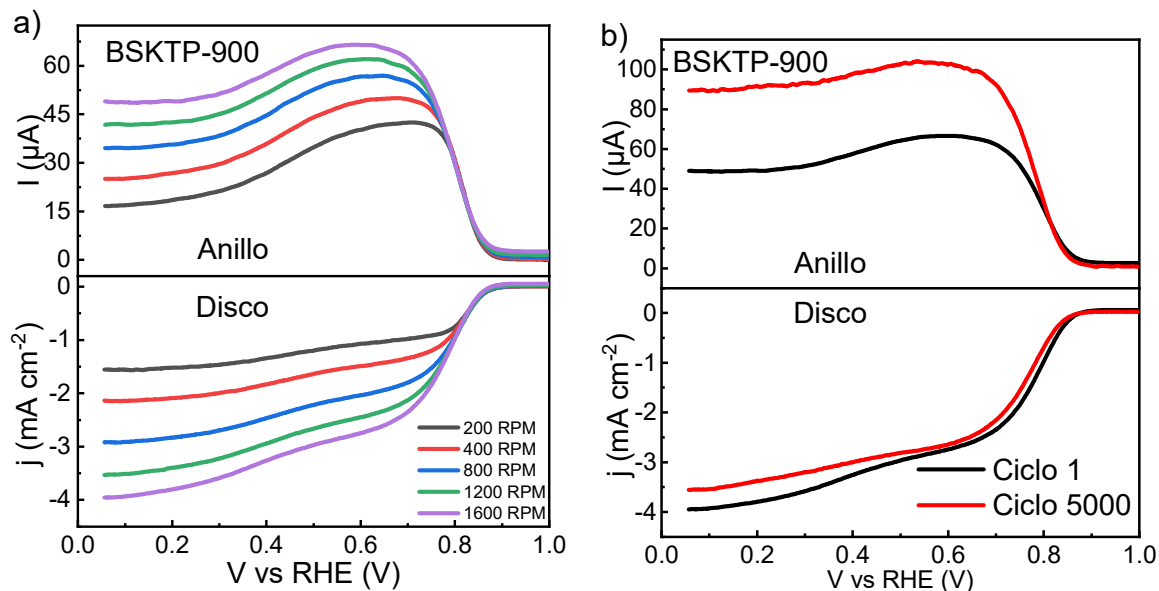
En la figura 3.30 b) se muestran las curvas de polarización antes y después de 5000 ciclos de ADT de la muestra SSKTP-1000 donde se percibe un cambio de 17 mV y 3 mV en el potencial de inicio y potencial de media onda respectivamente, así como un ligero incremento en la corriente colectada por el anillo en comparación con las muestras de la etapa II. Esto se traduce en una gran estabilidad que puede estar dada en gran medida al aumento en la temperatura de síntesis (1000 °C).



**Figura 0.30** a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-1000 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En 0.1M de KOH a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$

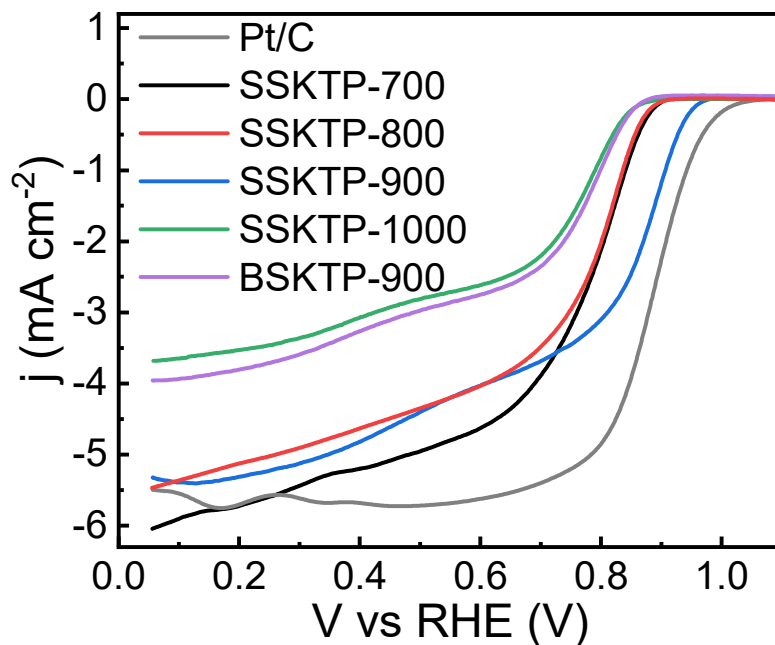
En la figura 3.31 a) se muestran las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del catalizador BSKTP-900 con una densidad de corriente de hasta  $3.53 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $0.2 \text{ V vs RHE}$ ) y una corriente colectada por el anillo de  $49.11 \text{ } \mu\text{A}$  ( $0.2 \text{ V vs RHE}$ ).

En la figura 3.31 b) se muestran las curvas de polarización antes y después de 5000 ciclos de ADT de la muestra BSKTP-900 donde se percibe un ligero cambio de 4 mV y 17 mV en el potencial de inicio y potencial de media onda respectivamente, indicando una alta estabilidad, sin embargo, la corriente del anillo se incrementa hasta  $91.72 \text{ } \mu\text{A}$  ( $0.2 \text{ V vs RHE}$ ) lo cual indica pérdida de sitios activos después de la ADT.



**Figura 0.31** a) Curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (disco y anillo) de SSKTP-1000 y b) Curvas de polarización a 1600 rpm antes y después de 5000 ciclos de ADT. En 0.1M de KOH a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

En la figura 3.32 se presenta el comparativo de las curvas de polarización a 1600 RPM de las muestras de la etapa II, donde se puede observar un potencial de inicio del catalizador comercial Pt/C de 1.078 V vs RHE el cual solo es comparable con la muestra SSKTP-900 que tiene un potencial de inicio de 0.981 V vs RHE siendo el mejor potencial de inicio de todos los biocarbones dopados y con una densidad de corriente de  $5.32 \text{ mA cm}^{-2}$  (tabla 3.10) de igual manera cercana a la del catalizador comercial de Pt/C ( $5.70 \text{ mA cm}^{-2}$  a 0.2 V vs RHE) lo cual puede estar dado a su alto contenido de enlaces de tipo tiofeno (94.30 % S relativo), seguido por las muestras SSKTP-700 y SSKTP-800 con potenciales de inicio de 0.905 y 0.914 V vs RHE y densidades de corriente de  $5.73$  y  $5.13 \text{ mA cm}^{-2}$  respectivamente. Las muestras SSKTP-1000 y BSKTP-900 son las que presentan la menor actividad catalítica para la RRO lo cual puede estar relacionado a una menor área superficial en comparación con la muestra SSKTP-900



**Figura 0.32** Curvas de polarización a 1600 RPM a una velocidad de escaneo de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  en  $0.1 \text{ M}$  de  $\text{KOH}$  de las muestras: Pt-C, SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900, SSKTP-1000 y BSKTP-900.

**Tabla 0.10** Parámetros de la RRO en biocarbones de origen de sargazo dopados con azufre y catalizador comercial Pt/C en  $0.1 \text{ M}$  de  $\text{KOH}$  a 1600 RPM, antes y después de 5000 ciclos.

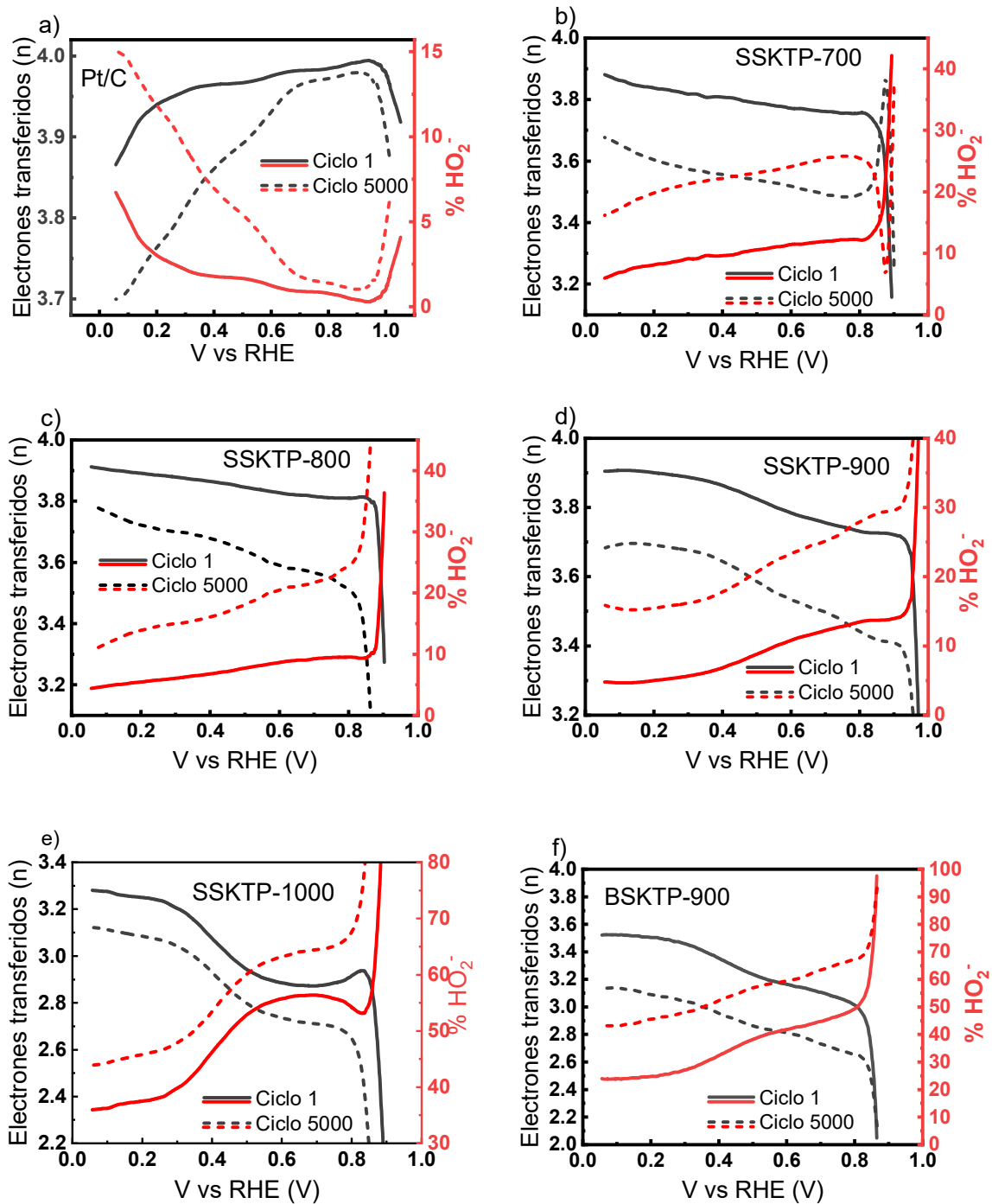
Muestra	Densidad de corriente a $0.2 \text{ V vs RHE}$ ( $-\text{mA cm}^{-2}$ )		Potencial de inicio ( $\text{V vs RHE}$ )		Potencial de media onda $E_{1/2}$ ( $\text{V vs RHE}$ )		% $\text{HO}_2^-$ a $0.2 \text{ V vs RHE}$		n a $0.2 \text{ V vs RHE}$	
	Ciclo		Ciclo		Ciclo		Ciclo		Ciclo	
	1	5000	1	5000	1	5000	1	5000	1	5000
Pt/C	5.70	5.23	1.078	1.050	0.884	0.870	3.00	11.81	3.94	3.76
SSKTP-700	5.73	5.16	0.905	0.917	0.797	0.784	8.10	19.81	3.83	3.60

<b>SSKTP-800</b>	5.13	4.56	0.914	0.890	0.805	0.799	5.42	13.90	3.89	3.72
<b>SSKTP-900</b>	5.32	4.82	0.981	0.980	0.878	0.880	4.96	15.51	3.90	3.69
<b>SSKTP-1000</b>	3.53	3.29	0.916	0.899	0.774	0.777	37.40	45.70	3.25	3.08
<b>BSKTP-900</b>	3.81	3.38	0.880	0.884	0.770	0.753	24.75	45.49	3.50	3.09

En la figura 3.33 se presentan las curvas de número de electrones transferidos y porcentaje de especies peróxido, calculados de las ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente. Obtenidas de las curvas de polarización a 1600 rpm de la RRO. Para la muestra comercial de Pt/C (figura 3.33 a) produce un porcentaje de especies peróxido de 3.00 y 11.81 antes y después de ADT respectivamente (tabla 3.10), con un número de electrones transferidos de 3.94 característico de este catalizador.

Para los biocarbones sintetizados el mejor desempeño para la RRO se observa en la muestra SSKTP-900 (figura 3.33 d) con un número de electrones transferidos de 3.90, el cual disminuye a 3.69 (0.2 V vs RHE) (tabla 3.10) después de ADT, bastante cercano al comportamiento del catalizador comercial Pt/C después de ADT con 3.76, este desempeño puede estar relacionado al alto porcentaje relativo de enlaces de tipo tiofeno (94.3 % S relativo) en la muestra.

La mayor estabilidad se presenta en la muestra SSKTP-1000 (figura 3.33 e) con un número de electrones transferidos que va de 3.25 a 3.08 (0.2 V vs RHE), de igual manera es la menor actividad catalítica de los biocarbones sintetizados, lo cual puede estar dado por una mayor pérdida de contenido de azufre durante su síntesis a 1000 °C. En todos los catalizadores aumenta el porcentaje de especies peróxido y disminuye el número de electrones transferidos después de ADT, lo cual está asociado a la desactivación de sitios catalíticos.



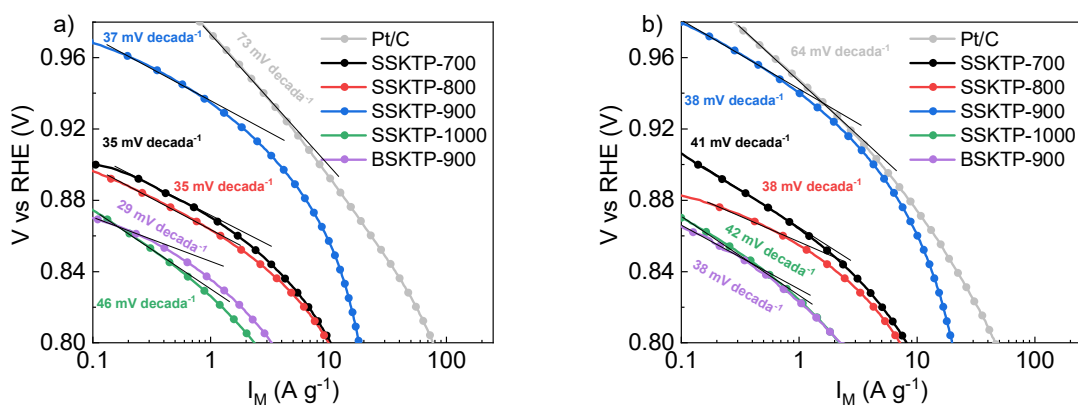
**Figura 0.33** Porcentaje de especies peróxido generadas y número de electrones transferidos de muestras: a) Pt/C, b) SSKTP-700, c) SSKTP-800, d) SSKTP-900 y e) SSKTP-1000.



### 3.2.5 Actividad catalítica másica

En la figura 3.34 se muestra las gráficas de actividad catalítica másica antes (a) y después de la prueba ADT (b) de las muestras de la etapa II, donde el catalizador comercial de Pt/C presenta una pendiente de Tafel de  $73 \text{ mV década}^{-1}$  valor cercano a lo esperado para este catalizador a sobrepotenciales bajos y con la mayor densidad de corriente másica de  $76.35 \text{ A g}^{-1}$  (a  $0.8 \text{ V}$  vs RHE). Todos los biocarbonos dopados muestran una pendiente menor a la de Pt/C indicando una actividad que promueve que la RRO ocurra de manera rápida a sobrepotenciales bajos, aunque con una actividad másica bastante inferior a la del catalizador comercial. El catalizador SSKTP-900 es el que presenta una mayor densidad de corriente másica de  $17.94 \text{ A g}^{-1}$  (a  $0.8 \text{ V}$  vs RHE), confirmando así la mayor actividad catalítica para la RRO de los catalizadores sintetizados lo cual puede estar dado principalmente a su alto contenido de enlaces tipo tiofeno ( $94.3 \%$  S relativo) los cuales incrementan la actividad catalítica de la RRO [9,83].

En la figura 3.34 b) se observa una disminución de densidad de corriente másica para el catalizador comercial con  $45.52 \text{ A g}^{-1}$ , así como una ligera disminución para los catalizadores SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-1000 y BSKTP-900 después de los 5000 ciclos de la prueba ADT, sin embargo, la muestra SSKTP-900 presenta un ligero aumento en la densidad de corriente másica a  $19.64 \text{ A g}^{-1}$  (a  $0.8 \text{ V}$  vs RHE) y un ligero aumento de la pendiente de Tafel a  $38 \text{ mV década}^{-1}$ , confirmando su estabilidad electroquímica y siendo el único catalizador que incremento su densidad de corriente másica después de la prueba ADT.



**Figura 0.34** Actividad catalítica másica de las muestras Pt/C, SSKTP-700, SSKTP-800, SSKTP-900 y SSKTP-1000 en ciclo 1 a) y ciclo 5000 b).

### 3.2.6 Celda de combustible alcalina (AEMFC)

En la Figura 3.35 se presentan las curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas para los biocarbones dopados con azufre SSKTP-800 y SSKTP-900, así como para el catalizador comercial de Pt/C, que muestra el valor de circuito abierto más positivo cercano a 0.955 V. La muestra SSKTP-900 sigue de cerca con un valor de 0.906 V, una diferencia de apenas 49 mV, mientras que la muestra SSKTP-800 inicia a 0.744 V.

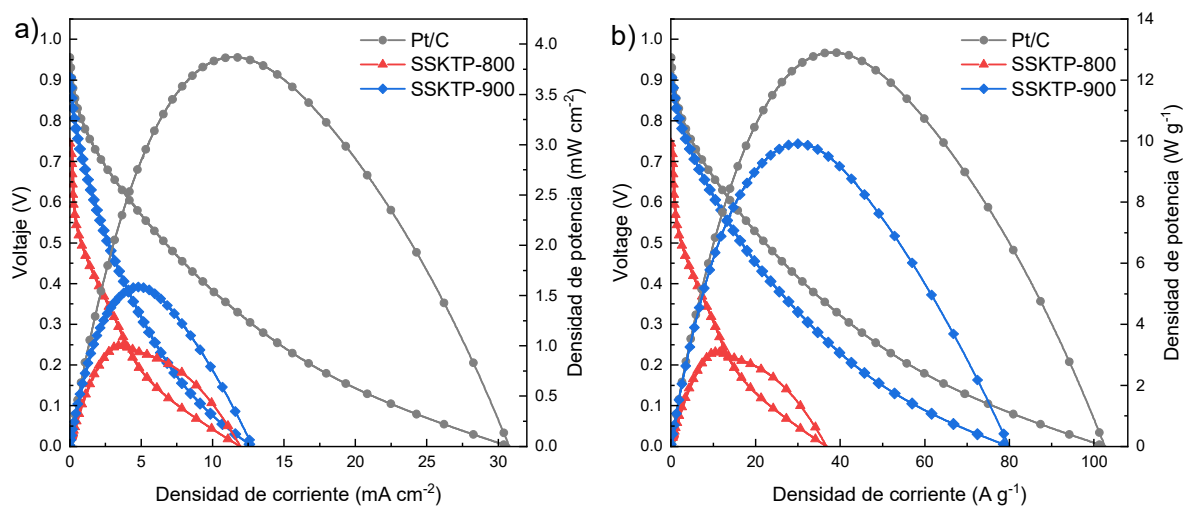
En términos de densidad de corriente, el catalizador comercial de Pt/C presenta la mayor densidad con  $102.3 \text{ A g}^{-1}$ , seguido por el catalizador SSKTP-900 con  $42.7 \text{ A g}^{-1}$ . Esta variación en la densidad de corriente por gramo de catalizador era previsible, dada la diferencia en los análisis de actividad catalítica másica. A pesar de esto, la celda de Pt/C alcanza un pico de potencia de  $12.90 \text{ W g}^{-1}$ , mientras que la celda de SSKTP-900 llega a  $5.28 \text{ W g}^{-1}$ , equivalente al 40.93% de la potencia del catalizador comercial. Este resultado es bastante comparable, especialmente considerando que el biocarbon SSKTP-900 no contiene metales preciosos. La potencia obtenida con el catalizador SSKTP-900 confirma que los enlaces de tipo tiofeno tienen un impacto significativo en la mejora del potencial de inicio y la densidad de corriente.

Las curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas de la AEMFC equipada con cátodos con electrocatalizadores de Pt/C, SSKTP-900 y SSKTP-800, se representan en la Figura 3.35a. En todos los casos, el electrocatalizador del ánodo es Pt/C. Con el cátodo de Pt/C, el potencial de circuito abierto (OCV) de la AEMFC es de 0.955 V. El OCV con el cátodo SSKTP-900 es de 0.906 V, una diferencia mínima de 49 mV. El de la AEMFC con SSKTP-800 disminuye a 0.744 V. En cuanto a la densidad de corriente de la celda, Pt/C proporciona el valor más alto de  $30.53 \text{ mA cm}^{-2}$ , coherente con los resultados para este tipo de celda de combustible de cátodo de abierto [84], seguido por SSKTP-900 ( $12.55 \text{ mA cm}^{-2}$ ) y SSKTP-800 ( $11.88 \text{ mA cm}^{-2}$ ), como se presenta en la Tabla 3.11.

Para evaluar aún más el rendimiento de los electrocatalizadores, se ilustran las curvas de polarización y densidad de potencia normalizadas por masa activa (como se indica en la sección 2.3.4) en la Figura 3.35b. El cátodo de Pt/C alcanza una densidad de potencia

máxima de  $12.90 \text{ W g}^{-1}$ , mientras que con SSKTP-900 es de  $9.91 \text{ W g}^{-1}$  (es decir, este último catalizador entrega el 76.82% de densidad de potencia en comparación con el electrocatalizador comercial). El cátodo SSKTP-800 muestra la densidad de potencia más baja a  $3.09 \text{ W g}^{-1}$ , como se detalla en la Tabla 3.11. El rendimiento del cátodo SSKTP-900 es notable, especialmente teniendo en cuenta la fuente de biomasa y el hecho de que el biocarbón es un electrocatalizador libre de metales.

Los parámetros obtenidos de las pruebas con AEMFC confirman la influencia significativa de los enlaces de azufre tipo tiofeno en la actividad catalítica del cátodo SSKTP-900, lo que conduce a valores mejorados de potencial de inicio, densidad de corriente y densidad de potencia en comparación con SSKTP-800. Este resultado no solo profundiza en la comprensión de los mecanismos catalíticos para la ORR, sino que también contribuye de manera significativa a la tendencia actual en los estudios de AEMFC, donde los investigadores están explorando la viabilidad de implementar electrocatalizadores de cátodo libres de metales del grupo Pt para AEMFCs [85,86].



**Figura 0.35** Curvas de polarización y densidad de potencia en celda alcalina de  $1 \text{ cm}^2$  de las muestras: Pt/C, SSKTP-800 y SSKTP-900.

**Tabla 0.11** Parámetros de la AEMFC para los electrocatalizadores SSKTP-800, SSKTP-900 y Pt/C.

Muestra	Potencial de circuito abierto (V)	Densidad de corriente		Densidad de potencia	
		mA cm <sup>-2</sup>	A g <sup>-1</sup>	mW cm <sup>-2</sup>	W g <sup>-1</sup>
Pt/C	0.955	30.53	102.84	3.87	12.90
SSKTP-900	0.906	12.55	80.18	1.58	9.91
SSKTP-800	0.744	11.88	39.64	1.00	3.09

### 3.3 Resultados análisis de ciclo de vida

La metodología de ACV fue usada como herramienta para medir el perfil medioambiental de los biocarbones sintetizados en este proyecto, considerando todos los aspectos del proceso, desde la recolección del sargazo en Playa del Carmen en el estado de Quintana Roo, México hasta su conversión como catalizador libre de metales dopado con azufre. El estudio incluye el análisis de los flujos de materia y energía que intervienen durante todo el proceso, siguiendo la metodología propuesta por la ISO 14040.

#### 3.3.1 Objetivos y alcance del análisis de ciclo de vida

##### Definición del objetivo

El objetivo de este estudio es evaluar y cuantificar el impacto medioambiental de la producción de un catalizador para celda de combustible alcalina, a partir de la biomasa de desecho proveniente del *Sargassum* spp. obtenida en Quintana Roo, México y su transformación en biocarbón y dopaje con azufre y utilizando la técnica de pirólisis en Yucatán, México. Una vez identificados los impactos se harán propuestas para reducirlos a lo largo del ciclo de vida.

##### Definición de alcance

##### Función del sistema y unidad funcional

La función del sistema es servir como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno en una celda de combustible alcalina. Se eligió como unidad funcional 1 g de biocarbón de sargazo dopado con azufre para el análisis de ciclo de vida, aunque la cuantificación de las

entradas y salidas del sistema se realizaron con referencia a el rendimiento real de la producción del biocarbón (1.5 g) en función a su síntesis, esto sin afectar la unidad funcional ya que se declara el rendimiento dentro del inventario alimentado del software SimaPro. No se considera ningún subproducto de salida en el sistema con algún valor agregado.

### **Sistema estudiado**

El sistema consiste en la producción de un catalizador a través del dopaje in situ del *Sargassum* spp. previamente lavado, secado y molido, utilizando azufre como dopante para posteriormente activar la muestra con KOH en relación 1:2 e.p. y pirolizarla a 900 °C con flujo constante de N<sub>2</sub> y finalmente se realizó un lavado con HCl 2M del catalizador para su futura implementación en celdas de combustible alcalinas.

### **Límites del sistema**

- Límite temporal: el horizonte temporal se comprende desde la recolección del *Sargassum* spp. hasta la elaboración de este análisis, los años 2019-2023.
- Límites del proceso: se considera el traslado de la biomasa hasta el laboratorio de síntesis, en el proceso de síntesis se consideran las cargas eléctricas de equipos y reactivos utilizados, así como las emisiones de gases y desechos químicos.
- Etapas excluidas: para este trabajo no fueron consideradas las cargas ambientales de la infraestructura necesaria para el proceso, así como no fueron consideradas los servicios auxiliares (climatización e iluminación) del laboratorio de síntesis.
- Límite geográfico: en este estudio se considera la recolección del sargazo en playa del Carmen en el estado de Quintana Roo, México, así como su traslado por carreteras federales hasta el laboratorio de síntesis de la unidad de energía renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán ubicado en Sierra Papacal en el estado de Yucatán, México, donde se llevó a cabo el proceso de síntesis.

### **3.3.2 Análisis del inventario**

Para el análisis del inventario se utilizaron los valores de carga descritos en los equipos, también se utilizó un analizador de gases para medir las emisiones al aire. En la figura 3.35 se muestra un diagrama de flujo de las etapas consideradas para el estudio del ACV, mismas que se describen a continuación:

### **Transporte**

En este estudio se incluye la etapa de transporte del sargazo desde la costa de Quintana Roo hasta el laboratorio de síntesis. Se consideró una distancia de 356 km por carretera en una camioneta de carga ligera (<32 ton) de cabina con una carga húmeda de 11.2 kg y en el inventario se cuantifico el transporte en kg km.

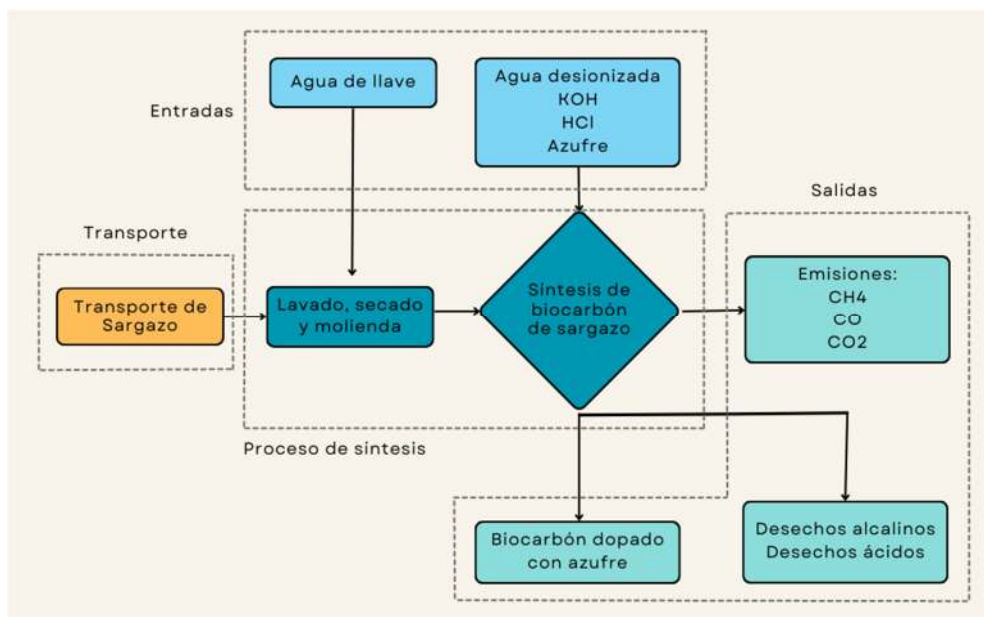
### **Síntesis de carbón de sargazo**

Dentro del proceso de síntesis no se consideró como entrada al sargazo ya que es una biomasa de desecho que se encuentra de manera gratuita en la costa, tampoco se consideró una carga energética para el proceso de secado ya que fue realizado con luz solar directa. Para el proceso de lavado y molienda se consideró el uso agua de llave y la carga energética de una moledora marca Pagani con un motor de 10 hp.

Se consideraron las condiciones de síntesis descritas en el apartado 2.1.1.2 y una temperatura de síntesis de 900°C tomando en cuenta las cargas energéticas del horno para el reactor hidrotérmico, del horno tubular para el proceso de pirólisis, del regulador de flujo de N<sub>2</sub>, del horno de secado, de la bomba de vacío para el filtrado de la muestra y de la placa de calentamiento para el proceso de activación y lavado con ácido.

### **Desechos producidos**

Para este análisis se consideró el residuo alcalino producido después de la activación, así como el residuo ácido después del lavado del catalizador. Ambos se clasificaron en el inventario como residuos químicos regulados por estar en una cadena de manejo de residuos del centro de investigación, adicionalmente se midieron los gases emitidos a la atmosfera durante el proceso de pirólisis con un analizador de gases marca ETG modelo 6900P considerando un flujo de 80 mL min<sup>-1</sup>. Este equipo se encuentra limitado para medir CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, siendo los primeros tres los de interés para el ACV



**Figura 0.36** Diagrama de flujo del ACV de la síntesis del biocarbón de sargazo.

### Análisis del inventario

Los datos que se utilizaron para el inventario en el software SimaPro se presentan en la tabla 3.11, considerando una asignación de energía, recursos y transporte para la producción de 1.5 g de biocarbón de sargazo dopado con azufre

**Tabla 0.12** Análisis de inventario para 1.5 gramo de biocarbon de sargazo dopado con azufre

Rubro	Materia/Energía	
Transporte	Sargazo húmedo 11.2 kg en 356 km (kg km)	0.414
Lavado, secado y molienda	Agua de llave (kg)	0.1
	Electricidad (k Wh)	0.00867
Síntesis del biocarbón dopado con azufre	Hidróxido de potasio (kg)	0.02
	Ácido clorhídrico (kg)	0.098532
	Agua desionizada (kg)	1.575
	Azufre (kg)	0.01

	Electricidad (kWh)	3.0782
Residuos	Residuos químicos regulados (kg)	1.703532
Emisiones	CH <sub>4</sub> (kg)	0.00003797
	CO <sub>2</sub> (kg)	0.00054508
	CO (kg)	0.00103893
Producto obtenido	Biocarbón del sargazo dopado con azufre (kg)	0.0015

### 3.3.3 Evaluación del impacto ambiental

Se empleó la metodología CML-IA V3.08 de punto medio para evaluar los impactos ambientales potenciales en las categorías de línea base. Se presentan: el potencial de calentamiento global a 100 años (GWP100) en equivalencia de CO<sub>2</sub>, potencial de creación de ozono fotoquímico (POCP) en equivalencia de metano y potencial de toxicidad humana (HTP) en equivalencia de 1,4-diclorobenceno. Todas las abreviaturas corresponden a las siglas estándar en inglés. Los factores de impacto de la producción de insumos se obtuvieron de la base de datos Ecoinvent v3.8

En la tabla 3.12 se resumen los valores de los impactos en las categorías GWP, HTP y POCP, para el proceso de síntesis. En la figura 3.36 se presenta la distribución porcentual, donde el 92.4 % del GWP se debe a las emisiones generadas por la energía eléctrica, seguido del uso del KOH y HCl con 2.74% y 4.6%, respectivamente. Este alto consumo energético se deriva principalmente por la pirólisis y otros procesos de calentamiento durante la síntesis del biocarbón.

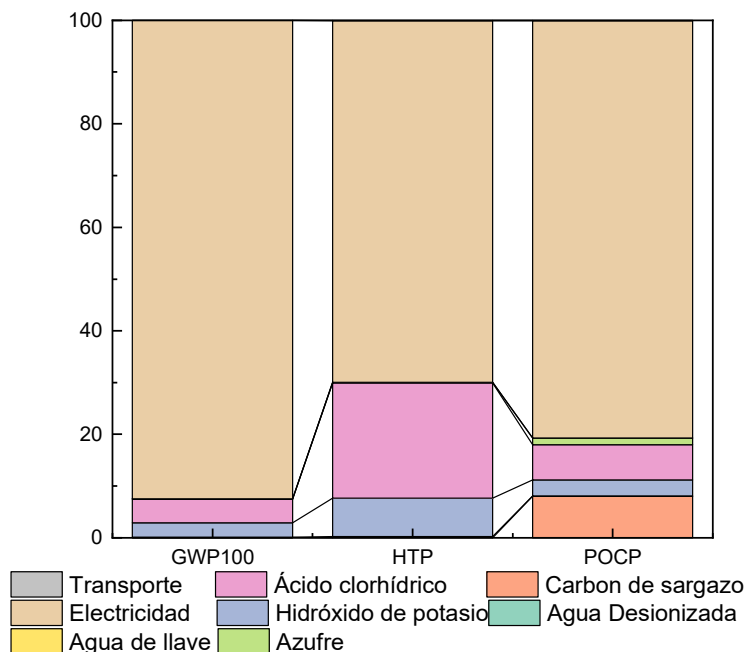
En la categoría HTP la principal contribución con un 69.89 % se debe a la producción de energía eléctrica debido a las emisiones por el tipo de generación de energía comercial, seguido por el uso de KOH y HCl con 7.40 y 22.3 % respectivamente. En esta etapa se observó un aumento en la afectación de la toxicidad humana debido al uso del HCl. Este elemento desempeña un rol importante en el proceso de síntesis debido a que es empleado para la remoción del agente activador y restos de metales pesados que contiene el sargazo.



En la categoría POCP prevalece como principal contribución la generación de energía eléctrica con un 80.64 %, debido a que su consumo se considera de la red comercial que produce la energía en base a la combustión de hidrocarburos, seguido por el biocarbón de sargazo dopado con azufre con un 8.00 % correspondiente a las emisiones producidas durante su síntesis, finalmente seguido por el uso del KOH y HCl con 6.77 y 3.13 % respectivamente.

**Tabla 0.13** Emisiones de los impactos ambientales potenciales en las categorías GWP, HTP y POCP calculados para 1 g de biocarbón obtenido del sargazo y dopado con azufre.

	Categoría de impacto		
	GWP100 (kg CO <sub>2</sub> -eq)	HTP (kg 1,4-DB-eq)	POCP (kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -eq)
biocarbón de sargazo	1.07x10 <sup>-3</sup>	0	1.89x10 <sup>-5</sup>
Agua desionizada	4.87x10 <sup>-4</sup>	1.08x10 <sup>-3</sup>	1.66x10 <sup>-7</sup>
Hidróxido de potasio	3.48x10 <sup>-2</sup>	3.49x10 <sup>-2</sup>	7.38x10 <sup>-6</sup>
Ácido clorhídrico	5.83x10 <sup>-2</sup>	1.05x10 <sup>-1</sup>	1.59x10 <sup>-5</sup>
Azufre	8.58x10 <sup>-4</sup>	3.94x10 <sup>-4</sup>	3.03x10 <sup>-6</sup>
Agua de llave	6.85x10 <sup>-5</sup>	4.83x10 <sup>-5</sup>	2.55x10 <sup>-6</sup>
Electricidad	1.17	0.329	1.67x10 <sup>-8</sup>
Transporte	4.55x10 <sup>-4</sup>	3.20x10 <sup>-4</sup>	1.90x10 <sup>-4</sup>
<b>Total</b>	<b>1.27</b>	<b>0.471</b>	<b>1.69x10<sup>-7</sup></b>



**Figura 0.37** Distribución de los impactos ambientales potenciales en las categorías GWP, HTP y POCP.

### 3.3.4 Interpretación de los resultados

La síntesis de 1 g de biocarbón de sargazo dopado con azufre resulta en una emisión de 1.27 kg CO<sub>2</sub>-eq. Este biocarbón se utiliza como catalizador en celdas de combustible alcalinas para generar energía eléctrica, con el objetivo de reemplazar los catalizadores comerciales que contienen Pt. La extracción y purificación del Pt ha demostrado generar una emisión de 33 kg CO<sub>2</sub>-eq por gramo [87]. Por lo tanto, el biocarbón de sargazo se presenta como una alternativa viable con un menor impacto ambiental de tan solo 3.84 % de CO<sub>2</sub>-eq en comparación con el Pt.

Con respecto al consumo de energía durante el proceso de síntesis de 1 g de biocarbon se utilizaron 2.057 kWh que equivalen al 92.4% del CO<sub>2</sub>-eq en la categoría de GWP100, este consumo se puede mitigar de manera sustancial si tomamos en cuenta que la misma cantidad de biocarbon sintetizado puede producir teóricamente 26.4 kWh en base a los resultados de celda de combustible alcalina de la sección 3.2.5 (5.28 W g<sup>-1</sup>) y considerando

que después de 5000 ciclos la actividad catalítica no tiene una disminución notable conforme a los resultados de actividad catalítica másica de la sección 3.2.4.

De igual manera se podrían mitigar considerablemente los valores de HTP y POCP en un 69.89 y 80.64% respectivamente, teniendo las mismas consideraciones de utilización de energía eléctrica del biocarbón de sargazo.

## CONCLUSIONES

El tratamiento de activación con KOH a 95 °C genera un incremento significativo en el área superficial y promueve la formación de microporosidad tanto para las muestras antes y después del dopaje.

El dopaje previo a la activación (dopaje in situ) propicia un aumento sustancial en el área superficial del electrocatalizador, llegando a alcanzar hasta 2755 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para la muestra SSKTP-1

La inserción de azufre genera un incremento en la actividad catalítica en comparación con la muestra de biocarbon sin dopaje (SKTP) con un número de electrones transferidos superiores a los 3.6 para las muestras dopadas SKTPS-1 y SKTPS-4.

El azufre elemental se percibe como mejor agente dopante que el bisulfuro de bencilo (BSKTP-900) ya que la sinergia del azufre con el KOH durante la pirolisis promueve el incremento en el área superficial incrementando los sitios activos que, a su vez, incrementan la actividad catalítica

El aumento de la temperatura de síntesis a 900 °C promueve un incremento significativo en el porcentaje relativo de enlaces de tipo tiofeno, (94.30% de azufre relativo). Esta mejora en la composición del catalizador conduce a un aumento en su actividad catalítica (SSKTP-900) en varios aspectos. Se observa un incremento en la densidad de corriente, alcanzando los 5.32 mA cm<sup>-2</sup> a 0.2 V vs RHE, así como un potencial de inicio de 0.981 V vs RHE. Además, se incrementa el número de electrones transferidos a 3.90, y se obtiene una alta actividad catalítica másica de 19.64 A g<sup>-1</sup> a 0.8 V vs RHE. Estos resultados son comparables a los obtenidos con el catalizador comercial de Pt/C en pruebas de RRDE.

El catalizador SSKTP-900 puede alcanzar hasta un 40.93% de la potencia del catalizador comercial de Pt/C en una celda de combustible alcalina, bastante comparable considerando que es un catalizador libre de metal.

La síntesis del biocarbon de sargazo dopado con azufre se percibe como una alternativa más amigable con el medio ambiente en comparación con la obtención de Pt, en base a los resultados del ACV.



## REFERENCIAS

1. U.S. Energy Information Administration (2016). International Energy Outlook 2016 [www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf).
2. Al-Hamamre, Z., Saidan, M., Hararah, M., Rawajfeh, K., Alkhasawneh, H.E., and Al-Shannag, M. (2017). Wastes and biomass materials as sustainable-renewable energy resources for Jordan. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **67**, 295–314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.035>.
3. Schell, J.M., and Goodwin, D.S. (2015). Recent Sargassum Inundation in the Caribbean: Shipboard Observations Reveal Dominance of a Previously Rare Form. *Oceanography* **28**, 8–10. <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2015.70>.
4. van Tussenbroek, B.I., Hernández Arana, H.A., Rodríguez-Martínez, R.E., Espinoza-Avalos, J., Canizales-Flores, H.M., González-Godoy, C.E., Barba-Santos, M.G., Vega-Zepeda, A., and Collado-Vides, L. (2017). Severe impacts of brown tides caused by Sargassum spp. on near-shore Caribbean seagrass communities. *Mar. Pollut. Bull.* **122**, 272–281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.057>.
5. Escobar, B., Pérez-Salcedo, K.Y., Alonso-Lemus, I.L., Pacheco, D., and Barbosa, R. (2017). N-doped porous carbon from Sargassum spp. as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1–10. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917326836>.
6. Stratford, J.P., Hutchings, T.R., and de Leij, F.A.A.M. (2014). Intrinsic activation: The relationship between biomass inorganic content and porosity formation during pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **159**, 104–111.
7. Pérez-Salcedo, K.Y., Alonso-Lemus, I.L., Quintana, P., Mena-Durán, C.J., Barbosa, R., and Escobar, B. (2019). Self-doped Sargassum spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 12399–12408.
8. Park, J.E., Jang, Y.J., Kim, Y.J., Song, M.S., Yoon, S., Kim, D.H., and Kim, S.J. (2014). Sulfur-doped graphene as a potential alternative metal-free electrocatalyst and Pt-catalyst supporting material for oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 103–109.
9. Wang, H., Bo, X., Zhang, Y., and Guo, L. (2013). Sulfur-doped ordered mesoporous carbon with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Electrochim. Acta* **108**, 404–411. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.133>.
10. Yang, Z., Yao, Z., Li, G., Fang, G., Nie, H., Liu, Z., Zhou, X., Chen, X., and Huang, S. (2012). Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction. *ACS Nano* **6**, 205–211. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn203393d>.
11. Wang, S., Dai, G., Yang, H., and Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis

- mechanism: A state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 62, 33–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.
12. Sheldon, R.A. (2014). Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chem.* 16, 950–963. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3GC41935E>.
  13. Meng, Z., Li, J., Huo, F., Huang, Y., and Xiang, Z. (2017). Fungi residue derived carbon as highly efficient hydrogen peroxide electrocatalyst. *Chem. Eng. Sci.* <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250917305511>.
  14. Saldarriaga-Hernandez, S., Hernandez-Vargas, G., Iqbal, H.M.N., Barceló, D., and Parra-Saldívar, R. (2020). Bioremediation potential of *Sargassum* sp. biomass to tackle pollution in coastal ecosystems: Circular economy approach. *Sci. Total Environ.* 715, 136978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136978>.
  15. Correa, C.R., and Kruse, A. (2018). Biobased functional carbon materials: Production, characterization, and applications-A review. *Materials (Basel)*. 11.
  16. Gao, Z., Zhang, Y., Song, N., and Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Mater. Res. Lett.* 5, 69–88.
  17. López-González, D., Fernandez-Lopez, M., Valverde, J.L., and Sanchez-Silva, L. (2014). Pyrolysis of three different types of microalgae: Kinetic and evolved gas analysis. *Energy* 73, 33–43.
  18. Yu, Y., Wang, C., Guo, X., and Paul Chen, J. (2015). Modification of carbon derived from *Sargassum* sp. by lanthanum for enhanced adsorption of fluoride. *J. Colloid Interface Sci.* 441, 113–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.039>.
  19. Godavarthi, S., Mohan Kumar, K., Vázquez Vélez, E., Hernandez-Eligio, A., Mahendhiran, M., Hernandez-Como, N., Aleman, M., and Martinez Gomez, L. (2017). Nitrogen doped carbon dots derived from *Sargassum fluitans* as fluorophore for DNA detection. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 172, 36–41.
  20. Ali, I., and Bahadar, A. (2017). Red Sea seaweed (*Sargassum* spp.) pyrolysis and its devolatilization kinetics. *Algal Res.* 21, 89–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2016.11.011>.
  21. Zhang, J. (2013). PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst layers.
  22. Sevilla, M., Gu, W., Falco, C., Titirici, M.M., Fuertes, A.B., and Yushin, G. (2014). Hydrothermal synthesis of microalgae-derived microporous carbons for electrochemical capacitors. *J. Power Sources* 267, 26–32.
  23. Pintor, M.J., Jean-Marius, C., Jeanne-Rose, V., Taberna, P.L., Simon, P., Gamby, J., Gadiou, R., and Gaspard, S. (2013). Preparation of activated carbon from *Turbinaria turbinata* seaweeds and its use as supercapacitor electrode materials. *Comptes Rendus Chim.* 16, 73–79.
  24. Ncibi, M.C., Jeanne-Rose, V., Mahjoub, B., Jean-Marius, C., Lambert, J., Ehrhardt,

- J.J., Bercion, Y., Seffen, M., and Gaspard, S. (2009). Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *J. Hazard. Mater.* *165*, 240–249.
25. Rufford, T.E., Zhu, J., and Hulicova-Jurcakova, D. (2014). *Green carbon materials: advances and applications* (Pan Stanford Publishing).
  26. Bandosz, T.J., and Ren, T.Z. (2017). Porous carbon modified with sulfur in energy related applications. *Carbon N. Y.* *118*, 561–577. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.095>.
  27. Yuan, X.Z., Song, C., Wang, H., and J., Z. (2010). *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*.
  28. Tong, S., Qian, D., and Huo, C. (2018). *Hydrogen-air PEM fuel cell: Integration, modeling, and control* (De Gruyter) <https://books.google.com.mx/books?id=1Qh2DwAAQBAJ>.
  29. Dekel, D.R. (2018). Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* *375*, 158–169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117>.
  30. Cherevko, S., Kulyk, N., and Mayrhofer, K.J.J. (2016). Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum. *Nano Energy* *29*, 275–298. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.005>.
  31. Si, F., Zhang, Y., Yan, L., Zhu, J., Xiao, M., Liu, C., Xing, W., and Zhang, J. (2014). *Electrochemical Oxygen Reduction Reaction* (Elsevier B.V.) <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00004-5>.
  32. Chen, L., Cui, X., Wang, Y., Wang, M., Qiu, R., Shu, Z., Zhang, L., Hua, Z., Cui, F., Wei, C., *et al.* (2014). One-step synthesis of sulfur doped graphene foam for oxygen reduction reactions. *Dalt. Trans.* *43*, 3420–3423.
  33. Su, Y., Yao, Z., Zhang, F., Wang, H., Mics, Z., Cánovas, E., Bonn, M., Zhuang, X., and Feng, X. (2016). Sulfur-Enriched Conjugated Polymer Nanosheet Derived Sulfur and Nitrogen co-Doped Porous Carbon Nanosheets as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction and Zinc–Air Battery. *Adv. Funct. Mater.* *26*, 5893–5902.
  34. Zhang, X., Wang, Y., Du, Y., Qing, M., Yu, F., Tian, Z.Q., and Shen, P.K. (2019). Highly active N,S co-doped hierarchical porous carbon nanospheres from green and template-free method for super capacitors and oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* *318*, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.081>.
  35. Cheng, G.C., Li, G.L., Liu, C. Di, Yuan, L.F., Chen, W.W., and Hao, C. (2017). Efficient synthesis of nitrogen- and sulfur-co-doped ketjenblack with a single-source precursor for enhancing oxygen reduction reaction activity. *Chem. - A Eur. J.* *23*, 3674–3682.
  36. Perazzolo, V., Durante, C., Pilot, R., Paduano, A., Zheng, J., Rizzi, G.A., Martucci, A., Granozzi, G., and Gennaro, A. (2015). Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide.



Carbon N. Y. 95, 949–963. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.002>.

37. Ma, Z., Dou, S., Shen, A., Tao, L., Dai, L., and Wang, S. (2015). Sulfur-doped graphene derived from cycled lithium-sulfur batteries as a metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 54, 1888–1892.
38. Chen, P., Wang, L.-K., Wang, G., Gao, M.-R., Ge, J., Yuan, W.-J., Shen, Y.-H., Xie, A.-J., and Yu, S.-H. (2014). Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* 7, 4095–4103. <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE02531H>.
39. Wang, Q., Li, Y., Wang, K., Zhou, J., Zhu, L., Gu, L., Hu, J., and Cao, X. (2017). Mass production of porous biocarbon self-doped by phosphorus and nitrogen for cost-effective zinc–air batteries. *Electrochim. Acta* 257, 250–258.
40. Shen, Y., Li, Y., Yang, G., Zhang, Q., Liang, H., and Peng, F. (2020). Lignin derived multi-doped (N, S, Cl) carbon materials as excellent electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *J. Energy Chem.* 44, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.09.019>.
41. Zhou, L., Fu, P., Wen, D., Yuan, Y., and Zhou, S. (2016). Self-constructed carbon nanoparticles-coated porous biocarbon from plant moss as advanced oxygen reduction catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 181, 635–643.
42. Guo, C., Liao, W., Li, Z., Sun, L., and Chen, C. (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.
43. Guo, C., Sun, L., Liao, W., and Li, Z. (2016). The use of an edible mushroom-derived renewable carbon material as a highly stable electrocatalyst towards four-electron oxygen reduction. *Materials (Basel)*. 9.
44. Sadegh Hassani, S., Ziaedini, A., Samiee, L., Dehghani, M., Mashayekhi, M., and Faramarzi, M.A. (2019). One Step Synthesis of Tertiary Co-doped Graphene Electrocatalyst Using Microalgae *Synechococcus elangatus* for Applying in Microbial Fuel Cell. *Fuel Cells* 19, 623–634.
45. Song, J., Liu, T.F., Ali, S., Li, B., and Su, D.S. (2017). The synergy effect and reaction pathway in the oxygen reduction reaction on the sulfur and nitrogen dual doped graphene catalyst. *Chem. Phys. Lett.* 677, 65–69.
46. Jeon, I.Y., Zhang, S., Zhang, L., Choi, H.J., Seo, J.M., Xia, Z., Dai, L., and Baek, J.B. (2013). Edge-selectively sulfurized graphene nanoplatelets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction: The electron spin effect. *Adv. Mater.* 25, 6138–6145.
47. Xie, K.-C. (2015). *Structure and Reactivity of Coal* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg) <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-47337-5>.
48. Zhang, S., Li, L., and Kumar, A. (2008). *Materials Characterization Techniques*.

49. Abd Mutalib, M., Rahman, M.A., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., and Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In Membrane Characterization.
50. John, N., and George, S. (2017). Raman Spectroscopy. In Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization.
51. Aziz, M., and Ismail, A.F. (2017). X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In Membrane Characterization.
52. Kocha, S.S., Garsany, Y., and Myers, D. (2013). Testing Oxygen Reduction Reaction Activity with the Rotating Disc Electrode Technique. DOE Webinar. <http://energy.gov/eere/fuelcells/downloads/testing-oxygen-reduction-reaction-activity-rotating-disc-electrode>.
53. Perazzolo, V., Grądzka, E., Durante, C., Pilot, R., Vicentini, N., Rizzi, G.A., Granozzi, G., and Gennaro, A. (2016). Chemical and Electrochemical Stability of Nitrogen and Sulphur Doped Mesoporous Carbons. *Electrochim. Acta* 197, 251–262.
54. García-Romero, A., Escribano, Á., and Tribó, J.A. (2017). The impact of health research on length of stay in Spanish public hospitals. *Res. Policy* 46, 591–604.
55. Kim, D., Kim, G., Oh, S., Park, J., Lee, S., Yoon, S., Lee, J., Lee, W., Jeon, T.-Y., Cho, E., *et al.* (2020). Dual-Doping of Sulfur on Mesoporous Carbon as a Cathode for the Oxygen Reduction Reaction and Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 8537–8548.
56. Sgarbi, R., Kumar, K., Jaouen, F., Zitolo, A., Ticianelli, E.A., and Maillard, F. (2021). Oxygen reduction reaction mechanism and kinetics on M-N<sub>x</sub>C<sub>y</sub> and M@N-C active sites present in model M-N-C catalysts under alkaline and acidic conditions. *J. Solid State Electrochem.* 25, 45–56.
57. Carbone, A., Zignani, S.C., Gatto, I., Trocino, S., and Aricò, A.S. (2020). Assessment of the FAA3-50 polymer electrolyte in combination with a NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode catalyst for anion exchange membrane water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 45, 9285–9292.
58. Sheikholeslami, Z., Ehteshami, M., Nazif, S., and Semiarian, A. (2023). The uncertainty analysis of life cycle assessment for water and wastewater systems: Review of literature. *Alexandria Eng. J.* 73, 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.04.039>.
59. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069.
60. Rodriguez Correa, C., Otto, T., and Kruse, A. (2017). Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. *Biomass and Bioenergy* 97, 53–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.12.017>.

61. Song, M.Y., Park, H.Y., Yang, D.S., Bhattacharjya, D., and Yu, J.S. (2014). Seaweed-derived heteroatom-doped highly porous carbon as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *ChemSusChem* 7, 1755–1763.
62. Shan, J., Huang, J. jie, Li, J. zhou, Li, G., Zhao, J. tao, and Fang, Y. tian (2018). Insight into transformation of sulfur species during KOH activation of high sulfur petroleum coke. *Fuel* 215, 258–265. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.117>.
63. Hao, E., Liu, W., Liu, S., Zhang, Y., Wang, H., Chen, S., Cheng, F., Zhao, S., and Yang, H. (2017). Rich sulfur doped porous carbon materials derived from ginkgo leaves for multiple electrochemical energy storage devices. *J. Mater. Chem. A* 5, 2204–2214.
64. Wajima, T. (2020). Carbonaceous adsorbent derived from sulfur-impregnated heavy oil ash and its lead removal ability from aqueous solution. *Processes* 8, 1–11.
65. Sevilla, M., Fuertes, A.B., and Mokaya, R. (2011). Preparation and hydrogen storage capacity of highly porous activated carbon materials derived from polythiophene. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 15658–15663. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.032>.
66. Shin, Y., Fryxell, G.E., Um, W., Parker, K., Mattigod, S. V., and Skaggs, R. (2007). Sulfur-functionalized mesoporous carbon. *Adv. Funct. Mater.* 17, 2897–2901.
67. Xia, Y., Zhu, Y., and Tang, Y. (2012). Preparation of sulfur-doped microporous carbons for the storage of hydrogen and carbon dioxide. *Carbon N. Y.* 50, 5543–5553. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.044>.
68. Demir, M., Kahveci, Z., Aksoy, B., Palapati, N.K.R., Subramanian, A., Cullinan, H.T., El-Kaderi, H.M., Harris, C.T., and Gupta, R.B. (2015). Graphitic Biocarbon from Metal-Catalyzed Hydrothermal Carbonization of Lignin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 10731–10739.
69. Ma, G., Yang, Q., Sun, K., Peng, H., Ran, F., Zhao, X., and Lei, Z. (2015). Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor. *Bioresour. Technol.* 197, 137–142. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84940025546&partnerID=40&md5=af81b16ed91e482987f24ecf5363042a>.
70. Zeng, G., Lou, S., Ying, H., Wu, X., Dou, X., Ai, N., and Wang, J. (2018). Preparation of Microporous Carbon from *Sargassum horneri* by Hydrothermal Carbonization and KOH Activation for CO<sub>2</sub> Capture. *J. Chem.* 2018.
71. Schonvogel, D., Nowotny, M., Worriescheck, T., Multhaupt, H., Wagner, P., Dyck, A., Agert, C., and Wark, M. (2019). Hydrothermal Carbonization-Derived Carbon from Waste Biomass as Renewable Pt Support for Fuel Cell Applications: Role of Carbon Activation. *Energy Technol.* 7, 1–13.
72. Liu, Y., Su, M., Li, D., Li, S., Li, X., Zhao, J., and Liu, F. (2020). Soybean straw biomass-derived Fe-N co-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction in both alkaline and acidic media. *RSC Adv.* 10, 6763–6771.

73. Feng, P., Wang, W., Wang, K., Cheng, S., and Jiang, K. (2019). A high-performance carbon with sulfur doped between interlayers and its sodium storage mechanism as anode material for sodium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 795, 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.338>.
74. Son, S., Lim, D., Nam, D., Kim, J., Shim, S.E., and Baeck, S.H. (2019). N, S-doped nanocarbon derived from ZIF-8 as a highly efficient and durable electro-catalyst for oxygen reduction reaction. *J. Solid State Chem.* 274, 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.036>.
75. Oliveira, R.C., Hammer, P., Guibal, E., Taulemesse, J., and Garcia, O. (2014). Characterization of metal – biomass interactions in the lanthanum ( III ) biosorption on *Sargassum sp.* using SEM / EDX , FTIR , and XPS : Preliminary studies. *Chem. Eng. J.* 239, 381–391. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.042>.
76. Hao, Y., Zhang, X., Yang, Q., Chen, K., Guo, J., Zhou, D., Feng, L., and Slanina, Z. (2018). Highly porous defective carbons derived from seaweed biomass as efficient electrocatalysts for oxygen reduction in both alkaline and acidic media. *Carbon N. Y.* 137, 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.007>.
77. Borghei, M., Lehtonen, J., Liu, L., and Rojas, O.J. (2018). Advanced Biomass-Derived Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Adv. Mater.* 30, 1–27.
78. Kiciński, W., Szala, M., and Bystrzejewski, M. (2014). Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon N. Y.* 68, 1–32.
79. Liu, H., Li, J., Xu, X., Wang, F., Liu, J., Li, Z., and Ji, J. (2013). Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochim. Acta* 93, 25–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.090>.
80. Fan, T., Zhang, G., Jian, L., Murtaza, I., Meng, H., Liu, Y., and Min, Y. (2019). Facile synthesis of defect-rich nitrogen and sulfur Co-doped graphene quantum dots as metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *J. Alloys Compd.* 792, 844–850. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.097>.
81. Xu, J., Zhao, Y., Shen, C., and Guan, L. (2013). Sulfur- and nitrogen-doped, ferrocene-derived mesoporous carbons with efficient electrochemical reduction of oxygen. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 12594–12601.
82. Li, W., Yang, D., Chen, H., Gao, Y., and Li, H. (2015). Sulfur-doped carbon nanotubes as catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochim. Acta* 165, 191–197.
83. Graphene, S., Catalyst, M.C., and Reduction, O. (2012). Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for. *ACS Nano* 6, 205–211.
84. Pacheco, C., Barbosa, R., Ordoñez, L.C., Sierra, J., and Escobar, B. (2021). Design, simulation and experimental characterization of a high-power density fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 46, 26197–26204.

85. Song, B.Y., Li, M.J., Yang, Y.W., and He, Y.L. (2020). Achievement of a novel porous non-noble-metal catalyst with excellent oxygen reduction reaction activity: Promoting the commercialization of alkaline fuel cells. *J. Clean. Prod.* 249, 119314. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119314>.
86. Ferriday, T.B., and Middleton, P.H. (2021). Alkaline fuel cell technology - A review. *Int. J. Hydrogen Energy* 46, 18489–18510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.203>.
87. Bossi, T., and Gediga, J. (2017). The Environmental Profile of Platinum Group Metals. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 61, 111–121.