



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**NANOCOMPUESTOS ELECTROCATALIZADORES
COBALTO-SELENIO SOPORTADOS SOBRE
GRAFITO DOPADO CON NITRÓGENO PARA LA
REDUCCIÓN DE OXÍGENO**

Tesis que presenta

M.C. Ismael Jesús García Rosado

En opción al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN
MATERIALES POLIMÉRICOS**

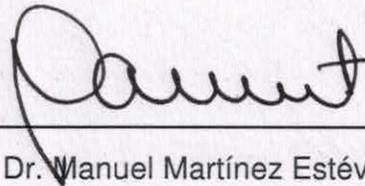
Mérida, Yucatán, México.
Junio de 2017



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Ismael Jesús García Rosado titulado "NANOCOMPUESTOS ELECTROCATALIZADORES COBALTO-SELENIO SOPORTADOS SOBRE GRAFITO DOPADO CON NITRÓGENO PARA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO" fue realizado en la Unidad de Materiales Poliméricos y Unidad de Energía Renovable, dentro de la línea de nanomateriales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón y del Prof. Nicolas Alonso Vante (Universidad de Poitiers, Francia) como Co-Director, dentro de la opción de Doctorado en Ciencias, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos.

Atentamente.



Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 10 de Julio de 2017

A mis padres, por su infinita paciencia y su confianza.

A mis maestros, por el conocimiento transmitido.

Amigos y compañeros, por los buenos y malos momentos.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca nacional otorgada con No. de registro **236156** para cubrir mis gastos de manutención, así como la beca mixta de estancia en el extranjero.

Al proyecto "Fortalecimiento e internacionalización del doctorado en ciencias (materiales poliméricos) del CICY YUC-2014-C17-247046", y al proyecto CONACYT Ciencia Básica 181106, bajo el cargo del Dr. Luis Carlos Ordoñez López, por el apoyo económico.

Al Dr Jorge Alonso Uribe Calderón, Dra. Daniella Pacheco Catalán y a la Dra. Beatriz Escobar por todo su apoyo y consejos que me guiaron durante el desarrollo del trabajo, sin quienes este proyecto no habría salido adelante.

Al Dr. Nicolás Alonso Vante por su infinita paciencia, por recibirme y guiarme durante mi estancia en el laboratorio de electroquímica, Universidad de Poitiers, Francia.

A los tutores y revisores de esta tesis Dr. Manuel Aguilar Vega y Dra. Gonzalo Canché Escamilla, Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, Dr Alonso Gerardo Medina, por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Al Dr. Ysmael Verde Gómez, y al grupo de trabajo en investigación del Instituto Tecnológico de Cancún, por recibirme y guiarme durante el trabajo ahí realizado.

A la Dra. Patricia Quintana y W. J. Cauich Ruiz por el apoyo en las pruebas de XPS en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN, Unidad Mérida.

A la Dra. Karina Cuentas por el apoyo en las mediciones de microscopía SEM de emisión de campo, en el Instituto de Energías Renovables, UNAM.

Al grupo de trabajo de la Unidad de Energía Renovable, del CICY, por su apoyo durante el uso de equipo y materiales en el centro de trabajo. A Tanith Toledano Thompson, por su gran apoyo en la microscopía electrónica de barrido. A Martin Baas por su apoyo en caracterización.

A mi familia, por su apoyo incondicional y motivación para salir adelante.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
ÍNDICE DE TABLAS.....	10
LISTA DE ABREVIATURAS.....	11
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN	14
1.1 INTRODUCCIÓN	14
1.2 JUSTIFICACIÓN	15
Capítulo 2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	18
2.1 HIPÓTESIS	18
2.2 OBJETIVOS.....	18
Capítulo 3 ANTECEDENTES.....	19
3.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE	19
3.2 ELECTROCATALIZADORES	22
3.2.1 Polipirrol.....	23
3.3 SOPORTES CATALÍTICOS.....	28
3.4 CENTROS CATALÍTICOS, ESTADO DEL ARTE.	32
3.4.1 Polipirrol y cobalto	32
3.4.2 Cobalto-selenio.....	34
3.4.3 Polipirrol y platino	35
3.5 MODIFICACIÓN A SOPORTES DE CARBÓN.	36
3.5.1 Grafeno y cobalto	39
3.5.2 Grafeno y platino	41

Capítulo 4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
4.1	CONDICIONES DE SÍNTESIS Y NOMENCLATURA	43
4.1.1	Etapa 1. Preparación y evaluación del polipirrol.....	43
4.1.2	Etapa 2. Síntesis del óxido de grafito y posterior dopado con nitrógeno.	44
4.1.3	Etapa 3. Síntesis de los centros metálicos calcogenuros sobre el grafito dopado con nitrógeno.....	46
4.2	CARACTERIZACIÓN	48
4.2.1	Caracterización fisicoquímica	48
4.2.2	Caracterización Electroquímica	51
Capítulo 5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
5.1	Síntesis del polipirrol (Etapa 1)	55
5.1.1	Conductividad eléctrica.....	55
5.2	Obtención del óxido de grafito y dopado con nitrógeno (Etapa 2).....	56
5.2.1	Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	56
5.2.2	Difracción de rayos X.....	58
5.2.3	Espectroscopía Raman	62
5.2.4	Análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET).	64
5.2.5	Microscopía Electrónica y análisis elemental (EDS).....	65
5.2.6	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	69
5.2.7	Voltamperometría Cíclica (VC) y lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio (EDR)	73
5.2.8	Koutecky-Levich (K-L) y potencial de curvas Tafel	77
5.3	Caracterización del CoSe sobre soportes dopados. Etapa 3.	78
5.3.1	Difracción de rayos X.....	78
5.3.2	Análisis elemental (EDS)	78

5.3.3 Morfología.....	79
5.3.4 Voltamperometría cíclica (VC) y lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio (EDR)	81
5.3.5 VL-EDR a 900rpm y curvas Tafel. Etapas 3.	84
5.3.6 Pruebas en micro celda de combustible de flujo laminar H ₂ /O ₂ (μLFFC).....	86
Capítulo 6 CONCLUSIONES	88
REFERENCIAS	90

ÍNDICE DE FIGURAS	Página
Figura 1. Esquema de una celda de combustible PEM. (Modificado: https://energiaunam.files.wordpress.com/2010/03/celda-de-combustible.jpg)	18
Figura 2. Pérdidas en una celda PEMFC convencional.	20
Figura 3. Reacción general de polimerización electroquímica del PPy	24
Figura 4. Mecanismo de reacción de la formación del polipirrol.	25
Figura 5. Representación esquemática de la relación entre nanotubos y grafeno	28
Figura 6. Diagrama de Pourbaix para el Co en agua (25°C) y regiones de corrosión, posible pasivación e inmunidad para el Co y el Se.	29
Figura 7. Reacción de corrosión para metales cuando existe oxígeno disuelto para diferente pH: a) ácido, y b) alcalino.	30
Figura 8. Representación esquemática del catalizador compuesto Co-PPy. (a) Estructura del PPy. (b) Predicción de la estructura del catalizador Co-PPy	32
Figura 9. Diagrama esquemático de la estructura de la porfirina de cobalto.	32
Figura 10. VC de C-Pt, C/PPy-Pt y PPy-Pt a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C	35
Figura 11. Dopado del óxido de grafito (OG) con nitrógeno (NG).	36
Figura 12.(a) Espectro XPS de C1s para OG y AG. (b) Porcentajes atómicos de nitrógeno y oxígeno calculados con XPS. (c) Espectro XPS de N1s para el AG. (d) Ilustración esquemática de AG, donde los átomos N se presentan en distintas estructuras moleculares en el grafeno.	37
Figura 13. (a) Voltamperograma comparativo de Co/N/rGO(Ar) sin dopar y Co/N/rGO dopado con nitrógeno. (b) Voltamperogramas de electrodo de disco rotatorio a 1,600 rpm, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en un electrolito 0.1M KOH saturado con O_2 .	39
Figura 14. Espectro XPS del pico Co 2p para la muestra Co/N/rGO(NH ₃)	39
Figura 15. Incremento registrado del área de superficie activa del Pt por CO <i>stripping</i> .	40
Figura 16. Comparación de estabilidad electroquímica para la RRO en pruebas de electrodo de disco rotatorio después de 1,000 ciclos.	41
Figura 17. Celdas electroquímicas de tres electrodos.	50
Figura 18. Componentes de ensamble para la μLFFC .	53
Figura 19. Comparativo FTIR para Grafito, OG, PPy, OG/PPy, y NG25(1000).	55
Figura 20. Comparativo FTIR para PPy y sus tratamientos térmicos.	57
Figura 21. Difractogramas XRD para (a) NG25(1000), (b) OG/25PPy, (c) Óxido de Grafito, y (d) Grafito.	58
Figura 22. Difractogramas XRD para (a) PPy, (b) PPy(600), (c) PPy(800), y (d) PPy(1000).	59
Figura 23. Difractogramas XRD para (a) Grafito, (b) OG, (c) RG(800), (d) RG(900), y (e) RG(1000).	60

Figura 24. Comparativo del espectro Raman para Grafito, OG, PPy, OG/PPy y NG25(1000).	62
Figura 25. Comparación de isotermas BET para RG(1000) y NG25(1000).	63
Figura 26. Micrografías SEM para a) Grafito, b) OG y SEM-FE para c,d) Polipirrol y e,f) NG25(1000).	64
Figura 27. Micrografías SEM a 5000x de a) OG/12PPy, b) NG12(1000), c) OG/25PPy, d) NG25(1000), e) OG/50PPy, f) NG50(1000).	66
Figura 28. Micrografías TEM para a,b,c) RG(1000) y d,e,f) NG25(1000)	68
Figura 29. Comparación de la señal del XPS C1s para el OG y NC25(1000).	69
Figura 30. Comparación de la señal N1s de los materiales evaluados con XPS. a) OG/50PPy, b) OG/50PPy, c) NG25(800) y d) NG25(1000).	71
Figura 31. Comparación de VC en atmósferas de O ₂ y N ₂ , 0.1M KOH, 0-1.2 V/RHE, 50mV·s ⁻¹ , para a) PPy(1000), b) RG(1000), c) NG25(1000) y d) VL EDR.	74
Figura 32. Comparación de VC en atmósfera de O ₂ y N ₂ a 50 mVs ⁻¹ en 0.1M KOH para a) NG25(800), b) NG25(900), c) NG25(1000) y d) VL EDR a 900rpm.	75
Figura 33. Comparación de VC en atmósfera de O ₂ y N ₂ a 50 mVs ⁻¹ en 0.1MKOH para a) NG12(1000), b) NG25(1000), c) NG50(1000) y d) VL EDR a 900rpm.	76
Figura 34. a) Gráfico de potencial de RRO a j _k 0.8 mA·cm ⁻² (Tafel) para las condiciones de carga de polímero y temperatura de tratamiento para el grafito dopado y b) Gráfico de K-L comparando las condiciones de síntesis del grafito dopado.	77
Figura 35. Difractogramas XRD para el CoSe soportado.	78
Figura 36. Micrografía SEM-HR para CoSe/NG25(1000), y mapeo elemental.	81
Figura 37. a) VC en O ₂ y N ₂ , 0.1M KOH, 0-1.2 V/RHE, 50mV·s ⁻¹ , para CoSe/NG25(1000) T, VL-EDR a 900rpm para b) CoSe/NG25(1000) nT, CoSe/NG25(1000) T, 20Pt/C y c) NG25(1000), CoSe/NG25(1000), 20Pt/C.	82
Figura 38. Comparación de a) VC en atmósferas de N ₂ , 0.1M KOH, 0-1.2V vs RHE, 50mV·s ⁻¹ y b) VL-EDR a 900rpm, 0.1M KOH, atmósfera de O ₂ , 5mV·s ⁻¹ , para Carbón Vulcan [®] , 25PPy/C y NC25(1000).	83
Figura 39. VC en N ₂ , 0.1M KOH, 0-1.2 V/RHE, 50mV·s ⁻¹ , para a) NC25(1000), CoSe/C y CoSe/NC25(1000). b) Comparación de VL-EDR a 900rpm, 0.1M KOH, atmósfera de O ₂ , 5mV·s ⁻¹ , para NC25(1000), CoSe/C, CoSe/NC25(1000) y 20Pt/C.	84
Figura 40. a) VL-EDR a 900rpm para los materiales de la etapa 3, CoSe observando el efecto del soporte y b) curvas Tafel.	85
Figura 41. Comparación de la curva característica corriente-potencial y densidad de potencia para una μLFFC, 3M KOH (5mL·min ⁻¹), barrido 0.2mA·seg ⁻¹ , así como el potencial de los electrodos para (Ánodo-Cátodo) Pt-Pt y variaciones en el cátodo de soportes solos y CoSe soportado en los diversos soportes.	86

ÍNDICE DE TABLAS	Página
Tabla 1. Condiciones de la síntesis química del polipirrol.	43
Tabla 2. Composición y condiciones de reducción de los materiales de la etapa 2.	45
Tabla 3. Nomenclatura de materiales evaluados en la etapa 3.	46
Tabla 4. Resultados de las prueba de conductividad del polipirrol.	54
Tabla 5. Resultados del análisis BET.	64
Tabla 6. Análisis elemental EDS para OG/PPy tratamientos térmicos.	68
Tabla 7. Concentración atómica de los enlaces específicos para C1s.	70
Tabla 8. Concentración atómica de los enlaces específicos para N1s.	72
Tabla 9. Potencial de media onda ($E_{1/2}$) de los compuestos en la etapa 2.	76
Tabla 10. Comparación del análisis elemental EDS de los compuestos con CoSe.	79
Tabla 11. Mapeo elemental del CoSe con el tratamiento térmico a 600°C.	80
Tabla 12. Valores de $E_{1/2}$ a 900rpm para materiales de la etapa 3.	85

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Idioma	Significado
RRO	Español	Reacción de Reducción de Oxígeno
ORR	Inglés	Oxygen Reduction Reaction
PEM	Inglés	<i>Polymer electrolyte membrane or Proton exchange membrane</i> ; membrana de electrolito polimérico o membrana de intercambio protónico
FC	Inglés	<i>Fuel Cell</i> ; Celda de combustible
GO / OG	Inglés / Español	<i>Graphite Oxide /</i> Óxido de Grafito
%p/p	Español	Porcentaje en peso
C	Español	Carbón, generalmente referido en este trabajo al soporte negro de humo (Vulcan XC-72)
PPy	Inglés	<i>Polypyrrole</i> ; Polipirrol
Pani	Inglés	<i>Polyaniline</i> ; Polianilina
P3MT	Inglés	Poly(3- methylthiophene); Poli(3-metiltiofeno)
CoSe	Español	Selenuro de cobalto
Pt	Español	Platino
CV	Inglés	<i>Cyclic voltammetry</i> ; Voltamperometría cíclica
LSV	Inglés	<i>Linear Sweep Voltammetry</i> ; Voltamperometría lineal de barrido
ECPs	Inglés	<i>Electro conductive polymers</i> ; polímeros electro conductores
RDE	Inglés	<i>Rotating Disk Electrode</i> : Electrodo de disco rotatorio
SCE	Inglés	<i>Saturated Calomel Electrode</i> : Electrodo saturado de calomel.
RHE	Inglés	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> : Electrodo reversible de hidrógeno.

RESUMEN

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) que ocurre en el cátodo de una celda de combustible (FC) representa una gran parte de las pérdidas de voltaje en el sistema, por ser la reacción más lenta. El uso tradicional de materiales catalíticos basados en platino, de alto costo, es uno de los obstáculos para la introducción exitosa de las celdas de combustible PEM en el mercado energético, por lo que existe gran interés en producir materiales alternativos y reducir el uso del platino.

En este proyecto, se depositaron e intercalaron nanopartículas de polipirrol sintetizadas por polimerización oxidativa sobre óxido de grafito (OG) con distintas proporciones en peso. Posteriormente, los materiales se redujeron térmicamente en una atmósfera inerte (pirólisis) lográndose la exfoliación de las láminas del grafito. Dicha exfoliación fue corroborada con distintas técnicas fisicoquímicas como difracción de rayos X (XRD) donde el número de capas calculado de 16, corresponde con lo cuantificado en las observaciones de las micrografías de la microscopía electrónica de transmisión, de 18 capas aproximadamente. Durante el proceso de tratamiento térmico, los grupos funcionales oxidados en la superficie de las láminas del grafito se sustituyeron por nitrógeno pertenecientes a la estructura del polipirrol, consiguiendo un dopado del material, dichos grupos funcionales específicos fueron detectados y cuantificados por la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), observándose que los enlaces grafíticos y piridínicos son los más prominentes. Durante la evaluación electroquímica se observó que los compuestos dopados tuvieron un aumento en su actividad electrocatalítica hacia la RRO, y que al ser usados como soportes también muestran un aumento en la actividad electrocatalítica al depositarles nanopartículas de calcogenuro cobalto y selenio (50 %p/p) tanto en las pruebas de media celda como en las pruebas de micro celdas H_2/O_2 de flujo laminar.

ABSTRACT

The oxygen reduction reaction (ORR) present in a Fuel Cell (FC) cathode represents the largest voltage loss of the system, since it is the slowest reaction. The high cost of traditional platinum based catalysts is one of the obstacles for the successful introduction of PEM Fuel Cells to the energy generation market of. Therefore, there is great interest to produce alternative catalyst materials and reduce the use of platinum.

In the present project, polypyrrole nanoparticles were synthesized by oxidative chemical polymerization using graphite oxide (GO) as support at different weight fractions. The materials were then thermally reduced in an inert atmosphere (pyrolysis) to achieve exfoliation of the layers of graphite in the composite. This exfoliation was validated by different physic-chemical techniques which include X-ray diffraction (XRD) in which the number of layers calculated of 16, corresponds with the quantified by the observations in electronic transmission microscopy (TEM) measurements, which was 18 layers approximately. Furthermore, during the thermal treatment process, the previously oxidized groups over the surface graphitic layers were substituted by the nitrogen groups from the polypyrrole structure, achieving the doping of the material. The specific functional groups formed were evaluated by X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS), in which pyridinic and graphitic nitrogen groups were more prominent for the samples. Nitrogen doping increased the electrocatalytic activity towards ORR. This doping effect on the supports displayed an increase in electrochemical activity towards ORR with the addition of cobalt and selenide nanoparticles (50 wt. %) in both 0.1M KOH half-cell and H₂/O₂ micro laminar flow fuel cells.

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

El alto consumo de combustibles fósiles produce, no sólo el eventual agotamiento de estos recursos, sino también un incremento en la emisión de dióxido de carbono (CO_2), el cual es un factor contribuyente importante al efecto invernadero.^[1]

El calentamiento global está estrechamente relacionado con el consumo de recursos energéticos fósiles y crea efectos adversos en el ambiente; por lo que ha atraído la atención de la comunidad científica hacia el reemplazo de combustibles fósiles por el uso de alternativas tecnológicas más limpias y renovables.^[1]

Las celdas de combustible (FC's por sus siglas en inglés) son candidatas para la sustitución de los motores de combustión interna y otros sistemas de generación de energía lo cual las hace una pieza clave para la transición hacia una economía y uso del hidrógeno. Entre las celdas de hidrógeno, tenemos la celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), que tienen bajo peso y son operables a bajas temperaturas, estas características las hace ideales como fuentes de energía en el transporte y aplicaciones portátiles^[2].

Las FC's producen electricidad por la conversión directa de energía química de un combustible, generalmente hidrógeno, con una alta eficiencia. Los componentes principales de una PEMFC son los electrodos (ánodo y cátodo) donde ocurren las reacciones de oxidación del hidrógeno y la reducción del oxígeno, respectivamente. En estos componentes se encuentra el electrocatalizador, que promueve las reacciones químicas. Otro componente importante es el electrolito, el cual se ubica entre los electrodos como una membrana de intercambio protónico y que está hecha de polímero, generalmente Nafion[®] el cual es el más usado a nivel comercial.

Los materiales susceptibles para ser empleados como electrodos están condicionados por un número de requerimientos específicos: alta conductividad eléctrica, gran área superficial, buenas propiedades electrocatalíticas, resistencia al desgaste mecánico, químico y electroquímico, alta selectividad, disponibilidad y bajo costo. Dentro de estos requerimientos cabe destacar el desarrollo del área de superficie activa y catalizadores de larga duración.^[1]

Para extender el área de superficie del catalizador en contacto con el electrolito y los reactivos, se consideran diferentes configuraciones de electrodo y, recientemente, surge una nueva clase conocidos como electrodos compuestos^[1].

En el presente trabajo se sintetizaron y evaluaron materiales nanocompuestos a base de soportes de grafito dopado con polipirrol y modificación con cobalto-selenio como catalizadores para la reducción de oxígeno en celdas tipo PEM. Se evaluó el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en el dopado con nitrógeno a través del uso de polipirrol como fuente de grupos funcionales, así como el efecto que tiene la proporción de polímero/soporte en su actividad electrocatalítica. Además de las pruebas electroquímicas en media celda para determinar la cinética de reducción de oxígeno en medio alcalino, se realizaron pruebas en micro celdas de flujo laminar (μ LFFC) de H_2/O_2 con electrolito alcanilo, comparados con catalizadores convencionales a base de platino.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La reacción de reducción de oxígeno es la reacción más lenta que ocurre en la celda de combustible y por lo tanto es la que limita el desempeño de la celda. Además, los catalizadores convencionales basados en platino tienen alto costo. Por lo tanto, es de gran interés desarrollar electrocatalizadores para la reducción de oxígeno con mejores propiedades y menor costo.

Además del problema del alto costo de los catalizadores y otros componentes de las celdas de combustible (membrana de electrolito polimérico, placas bipolares, sistema de poder), éstas presentan un insuficiente estabilidad principalmente debido a la aglomeración de catalizador en el cátodo, oxidación, migración de catalizador, pérdida de área de superficie activa en el electrodo, corrosión del soporte de carbón, etc. [2]

Asimismo, existe un problema en los catalizadores con soportes convencionales de carbón: la oxidación electroquímica de los soportes (corrosión). Aunque las bajas temperaturas de operación en una PEMFC limitan este problema, la operación de éstos a mayores temperaturas aumentaría su desempeño. Aún cuando las PEMFC con soportes convencionales no presentan problemas de corrosión por períodos cortos, si lo hacen en un gran número de ciclos de reacción, reduciendo su vida útil [3].

En la búsqueda de catalizadores más resistentes a la corrosión, con desempeño catalítico similar al Pt, sobresalen los metales de transición soportados en grafito expandido los cuales presentan ventajas como su gran área superficial, excelente conductividad, y estabilidad química [4].

Los soportes de carbono tradicionales, que tienen por objetivo establecer contacto eléctrico entre las micro/nanopartículas metálicas, generalmente presentan inconvenientes como ser impermeable a gases (O_2 , H_2 y vapor de agua) y no ser conductor de protones, con lo cual su efectividad como cátodo disminuye. Como alternativa, se ha intentado desarrollar electrodos permeables a gases y agua, con propiedades de conducción iónica y electrónica, generalmente basados en polímeros conductores, como polianilina (pani), polipirrol (PPy), o politiofeno (P3MT) [5].

En artículos recientes, donde se evalúa el desempeño de distintos polímeros conductores en compuestos para reducción de oxígeno, se ha concluido que el

material compuesto C-PPy-Co tiene las mejores características para ser usado potencialmente como cátodo catalítico de celda de combustible, en comparación con C-Pani-Co y C-P3MT-Co, sin embargo, el potencial de RRO necesita mejorarse ^[6].

A su vez, los soportes convencionales de carbón presentan problemas de estabilidad debido a la corrosión electroquímica generada por productos secundarios como el H_2O_2 , por lo que otros soportes de carbón con estructuras más estables como el grafito son adecuados para prolongar la vida útil de los catalizadores. El efecto del dopado con nitrógeno es también de gran importancia para mejorar el desempeño electroquímico del soporte de carbón.

Como alternativa al platino, se han evaluado compuestos con selenuro de cobalto (CoSe) soportados en negro de humo como un catalizador prometedor, con un posible mecanismo de transferencia de cuatro-electrones ^[7].

Capítulo 2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESIS

Con una buena distribución y dispersión de nanopartículas de polipirrol con conductividad electrónica mejorada, soportadas sobre grafito exfoliado dopado con nitrógeno, y la adición de calcogenuros cobalto-selenio como centro catalítico, se obtienen materiales compuestos con mayor área de superficie activa, mejores propiedades electroquímicas y valores de potencial de reducción de oxígeno más positivos, comparados con materiales convencionales y comerciales soportados sobre negro de humo.

2.2 OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar, caracterizar materiales nanocompuestos catalizadores basados en nanopartículas de polipirrol modificadas con cobalto-selenio (CoSe) soportadas sobre grafito dopado con nitrógeno, y evaluar sus características electroquímicas y actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno.

Objetivos Específicos

- Sintetizar y optimizar un soporte de grafito exfoliado y dopado con nitrógeno con un área superficial mayor a los soportes convencionales.
- Sintetizar y optimizar partículas nanométricas de polipirrol mediante polimerización química sobre grafito exfoliado y dopado con nitrógeno.
- Soportar nanopartículas de cobalto-selenio sobre el soporte de carbón.
- Determinar la morfología y propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos
- Caracterizar electroquímicamente los materiales sintetizados para determinar sus propiedades electrocatalíticas, los parámetros cinéticos y potenciales de reacción de reducción de oxígeno.

Las celdas PEM trabajan a relativa baja temperatura (60-90°C); una de las principales aplicaciones potenciales es el sector automotriz (50-75kW) donde es necesaria una configuración híbrida con una batería y un motor eléctrico para satisfacer la demanda dinámica de potencia de la propulsión automotriz, el frenado, la aceleración, así como el arranque inicial [8].

Los electrodos tienen tres funciones esenciales: 1) asegurar una interfaz estable entre el gas reactante y el electrolito, 2) catalizar las reacciones en el electrodo, y 3) conducir los electrones desde y hacia los sitios de reacción [8].

La reacción básica en una celda de combustible H₂-O₂ es:



Las reacciones en los electrodos son las siguientes:



El oxígeno en el cátodo se reduce en una reacción indirecta de dos pasos. El intermediario H₂O₂ estable no es deseable, debido a que reduce el voltaje de la celda y ataca y corroe el material a base de carbón comúnmente usado como soporte en el electrodo. Es necesario el desarrollo de mejores catalizadores para acelerar la descomposición del H₂O₂ y reducir su impacto en la reacción general. Se han empleado platino o aleaciones de platino como catalizadores para acelerar las reacciones en ambos electrodos. Para disminuir la producción de intermediarios (H₂O₂) durante la reducción de oxígeno en el cátodo se debe usar significativamente mayor cantidad de catalizador. Cargas típicas de catalizador son ~0.1mg/cm² de platino o aleación de platino en el ánodo y ~0.5mg/cm² de catalizador en el cátodo [8].

Las celdas de combustible PEM pueden operar a altas eficiencias 60-70%. Si el calor generado por la celda se aprovechara, también se podrían alcanzar eficiencias de hasta 90%. En la Figura 2 se muestra una curva voltaje-corriente la cual define el desempeño de una celda PEM, en la gráfica se muestran los diferentes elementos que reducen el voltaje de operación real en una celda, significativamente menor a los 1.23V teóricos, debido a que las reacciones reales de la celda incluyen H_2 , O_2 , y H_2O así como el peróxido de hidrógeno intermediario, los cuales tiene una influencia en el voltaje de Nernst y el potencial de circuito abierto [8].

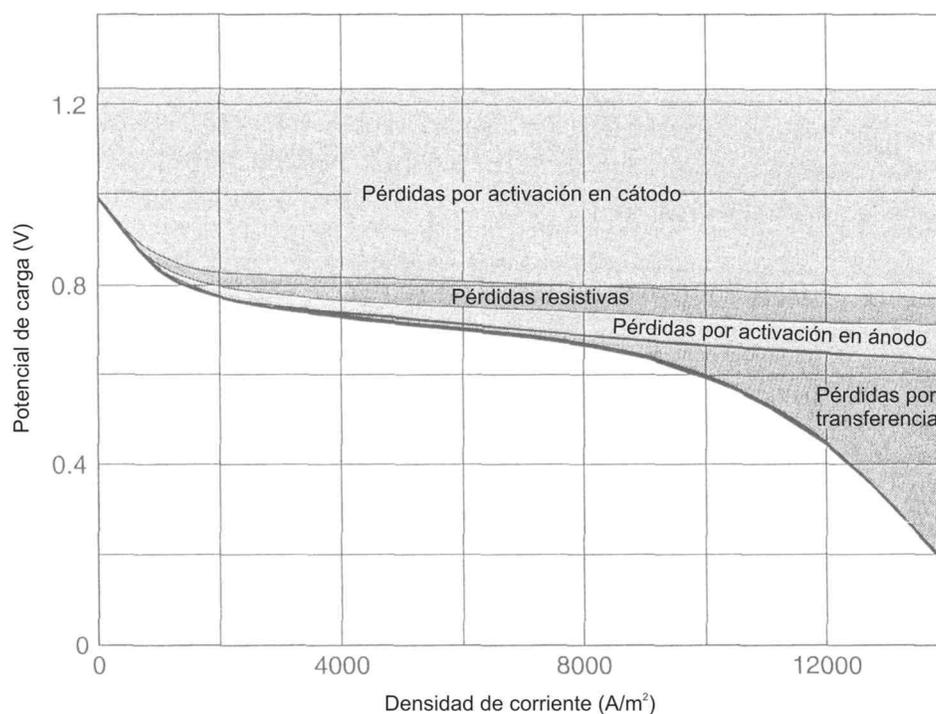


Figura 2. Pérdidas en una celda PEMFC convencional [9].

La resistencia interna causa una caída del voltaje de salida proporcional a la corriente de carga; las velocidades de reacción químicas causan una caída de voltaje aproximadamente proporcional al logaritmo de la misma corriente. Las pérdidas por transferencia de masa se atribuyen a la caída de concentración causada por la difusión del reactante a través de las paredes del electrodo [9].

3.2 ELECTROCATALIZADORES

Los electrocatalizadores juegan un papel importante en las celdas de combustible debido a que determinan su eficiencia. Convencionalmente, se usan materiales a base de platino soportados en carbón, e incluso se pueden incluir otros metales preciosos como Pd, Ag e Ir. Estos materiales tienen alta actividad electrocatalítica y alta eficiencia, pero también un alto costo^[6]. Además, otra desventaja del platino es el efecto de contaminación en su superficie con compuestos orgánicos, especialmente CO, disminuyendo su desempeño por la pérdida de área electroquímicamente activa. La RRO es, generalmente, la reacción más lenta en las FC's y determina su desempeño. Las investigaciones actuales están enfocadas en incrementar la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno con el reemplazo parcial o total del platino por otros metales de menor costo (Fe, Co, Cr, Ni). Sin embargo, aunque se han mejorado las actividades electrocatalíticas con materiales alternativos, los costos y el proceso asociado con los nuevos materiales son aún demasiado altos para tener una aplicación práctica^[10].

Existen numerosas investigaciones en curso para encontrar materiales catalíticos alternativos con bajo costo libres de metales preciosos para el cátodo de una PEMFC. Sin embargo, son pocos los materiales que tienen actividad electrocatalítica suficiente para la reacción de reducción de oxígeno. La clase de catalizadores catalíticos no-preciosos que han atraído más la atención en años recientes son los metales pirolizados como Co y Fe^[6].

Estos metales se tratan a temperaturas de entre 700-900°C en una atmósfera inerte (pirólisis), lo que les proporciona, a través de cambios en sus fases cristalinas, buena actividad catalítica para la RRO. La estabilidad y la actividad electrocatalítica se pueden mejorar optimizando la temperatura del tratamiento de térmico, morfología, método de síntesis, metal precursor, así como el soporte de carbón. El propósito de la optimización del proceso es principalmente el incremento de sitios de actividad catalítica para la RRO.

En años recientes, parte de la atención de la comunidad científica se ha enfocado en el diseño y desarrollo de catalizadores sintetizados con polímeros electroconductores, debido a sus múltiples propiedades y a los bajos costos comparados con los metales preciosos ^[1].

3.2.1 Polipirrol

Los soportes de carbono, que tiene por objetivo establecer contacto eléctrico entre las micro/nanopartículas metálicas, presentan el inconveniente de ser impermeable a gases (O_2 , H_2 y vapor de agua) y no ser conductor de protones, lo cual disminuye considerablemente su efectividad como cátodo. Como alternativa, se ha intentado desarrollar electrodos permeables a gases y agua, con propiedades de conducción iónica y electrónica, generalmente basados en polímeros conductores, como polianilina (pani) o derivados del polipirrol (PPy), politiofeno o polipirrol/sulfonato de poliestireno (PPy/pss). ^[5]

Los polímeros conductores intrínsecos presentan una estructura química capaz de conducir electrones. Para que un polímero pueda conducir electricidad éste debe poseer enlaces conjugados a lo largo de la cadena polimérica que permitan la deslocalización de la carga eléctrica. La conductividad electrónica aumenta varios órdenes de magnitud si el polímero conjugado se encuentre en estado oxidado (también llamado dopado) ^[5].

El origen de la conductividad de muchos polímeros surge de la ganancia o pérdida de electrones de la estructura molecular, quedando una carga negativa o positiva, la cual sería compensada por el contraión del electrólito soporte para alcanzar la electroneutralidad. Se dice entonces que el polímero ha sido dopado. Aquellas especies orgánicas que poseen un sistema conjugado tienen la habilidad de poder deslocalizar cargas eléctricas y electrones libres. Un electrón que se desplaza junto con su carga eléctrica inducida, se conoce como polarón. Un

polarón se comporta como una partícula cargada negativamente que posee una masa mayor a la de un electrón aislado, debido a su interacción con los átomos vecinos en la molécula ^[5].

El polarón podría intercambiar otro electrón en un segmento diferente de la cadena polimérica, generando así un polarón independiente. Podría también intercambiar un electrón en el mismo segmento del polarón original, produciendo una especie di-iónica, la cual conocemos como bipolarón. Puesto que los polarones y bipolarones pueden moverse a lo largo de una cadena polimérica induciendo cambios geométricos, han sido definidos como cuasi-partículas, las cuales son consideradas como portadoras de carga ^[5].

La conductividad electrónica de un polímero electroconductor se debe a sus polarones y bipolarones deslocalizados en la cadena polimérica conjugada, formados por la oxidación de la cadena y la correspondiente modificación de la estructura electrónica. Sin embargo, los defectos en la cadena (interrupciones y torceduras de la conjugación) pueden disminuir su conductividad ^[2].

Dentro del grupo de los polímeros conductores, el polipirrol (PPy) presenta alta estabilidad electroquímica, buena conductividad y robustez mecánica aún en ambientes acuosos ^[11]. El PPy es altamente conductivo si se dopa con aceptores de electrones (dopantes, Fe, Cu, etc) y demuestra buena estabilidad ambiental, también muestra interesantes propiedades fisicoquímicas que le dan el potencial de aplicarlo en baterías, capacitores electroquímicos, sensores, diodos emisores de luz, etc.

La síntesis del PPy es representada de manera simplificada en la Figura 3, donde A⁻ es un contraión (dopante) incorporado durante la polimerización. Un polímero oxidado debe contener un anión (dopante) que de balance a la carga, así como electrones que se muevan a través del material ^[12]. La síntesis electroquímica es un proceso sencillo, pero con mecanismo químico intrínseco complejo, por lo que

el desempeño y calidad del polímero resultante es afectado por varios factores como son el pH, material de electrodos, temperatura, naturaleza y concentración del monómero y contraión, potencial de crecimiento, etc. ^[12].

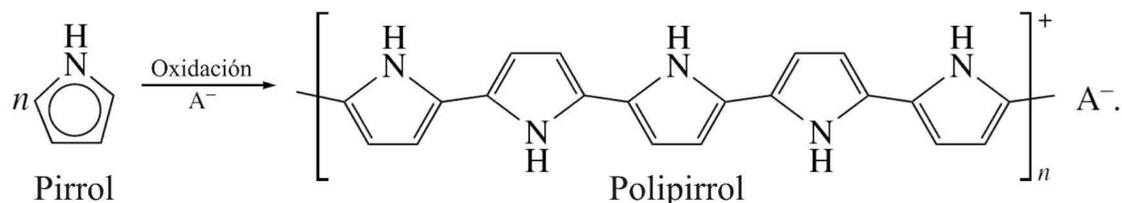


Figura 3. Reacción general de polimerización electroquímica del PPy ^[12].

El desempeño de un electrodo polimérico en una celda de combustible está muy ligado al grosor de la película. Para un electrodo PPy convencional, incrementando el grosor de la película deteriora su desempeño debido al aumento de la difusión de iones. Para mantener la integridad física de la película de PPy disminuyendo el grosor, se pueden agregar superficies rugosas o polimerizar electroquímicamente materiales compuestos como por ejemplo PPy/nanotubo de carbón ^[13].

En el caso de la polimerización química del polipirrol, el intervalo de contraiones dopantes (A^-) que pueden ser incorporados en la cadena principal del polímero durante la polimerización se limita generalmente a los iones asociados con el oxidante. La polimerización química es interesante debido a que es más fácil escalar el proceso y el hecho de que se obtienen polvos o dispersiones coloidales como polímero resultante ^[14].

La polimerización química del polipirrol puede llevarse a cabo en soluciones acuosas neutras (Figura 4); por ejemplo, sin la necesidad de un ácido, la acidez que presente el medio, puede afectar directamente las propiedades eléctricas y mecánicas del polímero. En el caso del oxidante los más comúnmente usados son persulfato de amonio, $(NH_4)_2S_2O_8$ y $FeCl_3$, aunque peróxido de hidrógeno y una serie de sales de metales de transición (ej. Fe^{3+} , Ce^{4+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{7+}) también han sido empleadas ^[14].

Para oxidantes de un electrón, como el FeCl_3 , se emplea una razón molar [oxidante]/[pirrol] de 2.3. Se requieren dos electrones para la oxidación de cada unidad de pirrol, y con el remanente de 0.3 electrones usados para el 30% de dopado oxidativo del PPy neutral hacia su forma conductiva. Por lo general la polimerización química se lleva a cabo a temperatura ambiente. Durante la polimerización, el primer paso (oxidación del monómero) es lento; sin embargo el acoplamiento radical-radical, la desprotonación y oxidación subsecuente son rápidos (figura 4) ^[14].

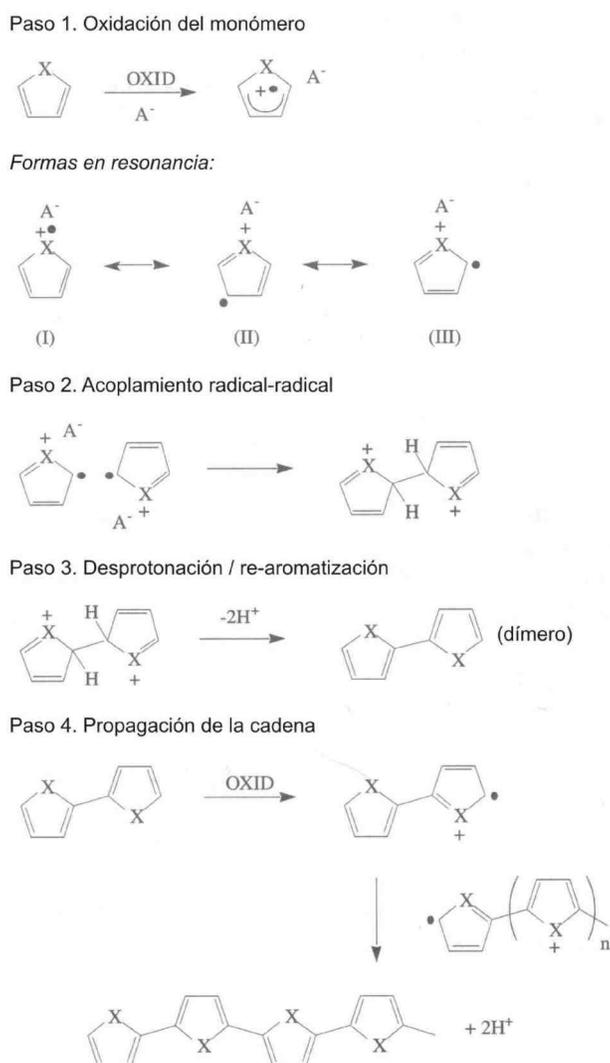


Figura 4. Mecanismo de reacción de la formación del polipirrol ^[14].

Debido a la inusual estabilidad ambiental y alta conductividad del polipirrol (PPy), se explora la posibilidad de que este polímero pueda ser usado para modificar electrodos en PEMFC como catalizador, o soportar electrocatalizadores ^[15]. Electrodo recubierto con polímero, o en otras palabras, con inmovilización de polímero sólido conductor en la superficie del electrodo, son una opción atractiva para la reducción electrocatalítica ^[16].

La conductividad eléctrica en el polipirrol involucra el movimiento de cargas positivas o electrones a través de las cadenas poliméricas y el salto de estas cargas entre las cadenas ^[14].

3.3 SOPORTES CATALÍTICOS

Debido a que el área superficial del catalizador es importante, sus partículas deben ser finamente dispersadas sobre un soporte catalítico, típicamente polvos a base de negro de humo (*ca.* 40nm) con gran área mesoporosa ($>75m^2 \cdot g^{-1}$). Típicamente, el material de soporte es el Vulcan XC72 de Cabot, pero otros materiales a base de carbón como BP 2000, Ketjen Black Intl., o Shawinigan de Chevron también son usados ^[17].

En el estado actual de las PEMFC, el negro de humo (XC-72) se usa normalmente como material de soporte catalítico; sin embargo, se sabe que este material está sometido a oxidación electroquímica (corrosión) generando óxidos superficiales, y eventualmente CO₂ en el cátodo de una celda de combustible, donde enfrenta altos niveles de acidez, potencial, humedad y temperatura ($\sim 80^{\circ}C$) ^[18].

Además, durante el encendido y apagado de la celda de combustible, el potencial de cátodo localizado puede alcanzar altos niveles, lo que acelera la corrosión del carbón. La oxidación del soporte de carbón puede también llevar a cambios en la hidrofobicidad de la superficie y causar dificultades en la transportación de gases. También, se ha encontrado que el platino como catalizador acelera el efecto de corrosión del negro de humo. ^[19].

Una estrategia para reducir la degradación de desempeño debido a la corrosión del carbón es usar soportes alternativos de carbón más estables ^[19]. Por ejemplo, el grafeno es una capa transparente de átomos, con un arreglo en forma de “panal de abeja” la cual, desde su descubrimiento, atrae un gran interés en el campo de la investigación por sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas únicas. Las hojas de grafeno poseen alta conductividad, gran área superficial y buenas propiedades mecánicas comparables o incluso mejores a las de los nanotubos de carbón ^[20]. El término grafeno se refiere a una monocapa de átomos de carbón

enlazados- sp^2 . Algunas posibilidades de la formación de nanotubos a partir de la capa de grafeno se muestran en la figura 5 [21].

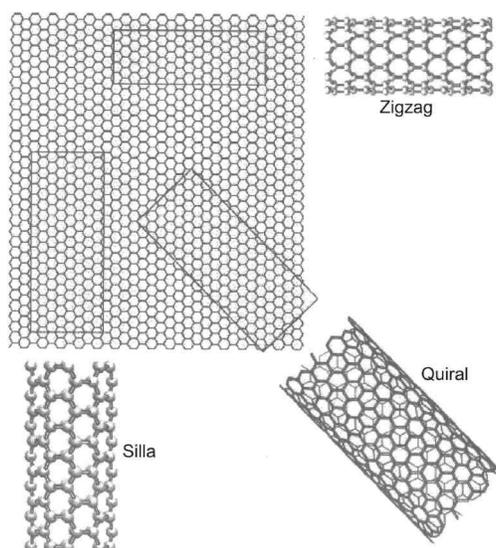


Figura 5. Representación esquemática de la relación entre nanotubos y grafeno [21].

El reciente surgimiento de nanoelectrónicos basados en grafeno ha abierto una nueva oportunidad de usar material de carbón de 2-dimensiones como soporte para celdas PEM. Se pretende emplear dichas hojas 2-D como alfombras conductoras tanto para anclar electrocatalizadores así como modular las reacciones electroquímicas de manera más controlada. El grafeno puede ser exfoliado a partir del grafito, pasando por un estado de oxidación con la posibilidad de ser reducido posteriormente, usando distintas técnicas térmicas y químicas. La propiedad de las hojas de grafeno de soportar nanopartículas abre nuevos caminos para desarrollar electrocatalizadores en aplicaciones de celdas de combustible [22].

Para entender el efecto de la corrosión en las condiciones de prueba, el diagrama de Pourbaix (Figura 6) muestra una representación del equilibrio termodinámico entre fases de un elemento sólido en solución acuosa usando coordenadas de potencial de media-celda, E , y pH . Este diagrama se puede usar para realizar predicciones de la corrosión de metales en función del potencial de electrodo y pH de la solución o electrolito. En la Figura 6, también se muestran los diagramas de

Pourbaix para el cobalto^[23, 24] y el selenio^[23], así como sus zonas de inmunidad, corrosión y pasivación. Asimismo, en el diagrama de Pourbaix del cobalto, se muestra la ventana de potencial convencionalmente usada para las mediciones electroquímicas durante la evaluación de los materiales, tanto para medio ácido (0.5M H₂SO₄) como medio alcalino (0.1M KOH).

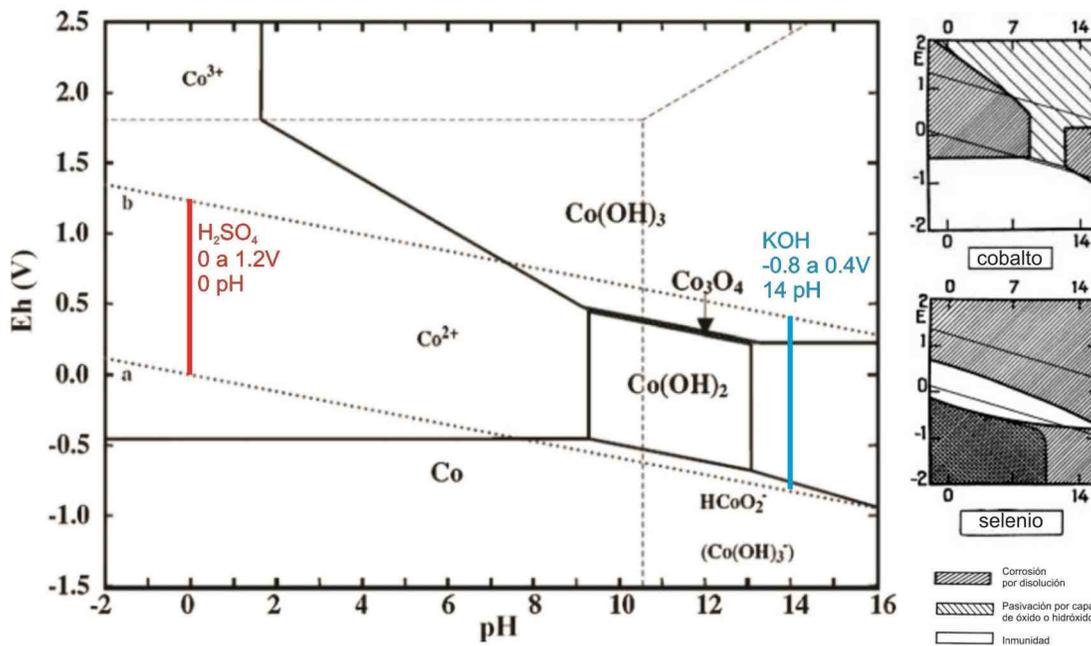


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para el Co en agua (25°C) y regiones de corrosión, posible pasivación e inmunidad para el Co y el Se. ^[23-25]

El diagrama consiste en varias regiones:

Inmunidad: El metal en esta región es termodinámicamente estable y por lo tanto inmune a la corrosión bajo condiciones específicas de pH y potencial.

Corrosión: Esta región el metal se ioniza y presenta corrosión; en el caso de una solución electroquímica, esta corrosión puede presentarse por disolución.

Pasivación: En esta región, existe un equilibrio entre los estados oxidados del material. Se forma una capa de óxido en la superficie del metal; en caso de que el

óxido sea adherente, no poroso y resistente a la transferencia de iones o electrones, este disminuirá significativamente la tasa de corrosión. Esta región en el diagrama de Pourbaix se define más adecuadamente como "posible pasivación".

Cuando se considera oxígeno disuelto en la solución (Figura 7), son posibles las siguientes reacciones que representan la corrosión para metales (M):

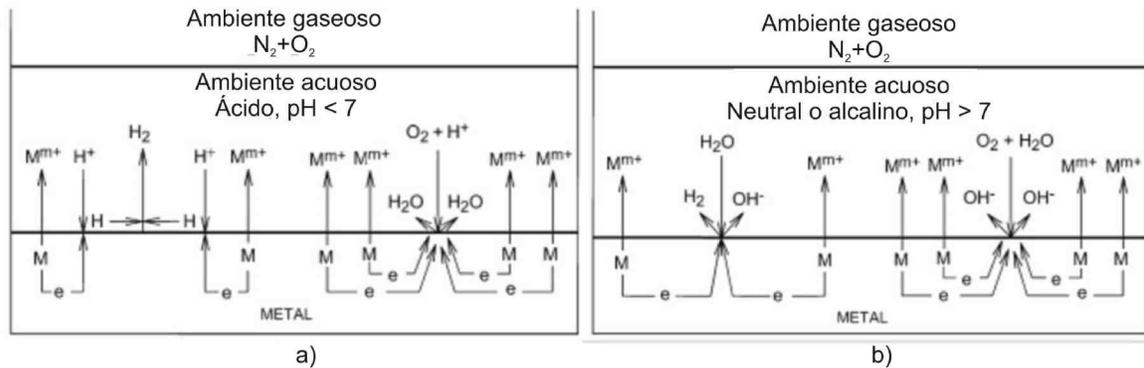


Figura 7. Reacción de corrosión para metales cuando existe oxígeno disuelto para diferente pH: **a)** ácido, y **b)** alcalino. [23]

El estado metálico M pasa a estados de valencia *m* en la solución con la evolución de hidrógeno. Se considera que la reacción es únicamente con iones de hidrógeno en soluciones ácidas, y consecutivamente con el incremento del pH la reacción se lleva a cabo con agua, y posteriormente en ambiente alcalino. Dos procesos se incluyen en esta reacción: M genera M^{m+}, y H⁺ genera *m*/2 H₂ (soluciones ácidas). En el caso del oxígeno disuelto, debido a que los electrones ahora son consumidos por dos reacciones, la tasa de corrosión en el metal aumenta [23]

3.4 CENTROS CATALÍTICOS, ESTADO DEL ARTE.

3.4.1 Polipirrol y cobalto

Se han realizados varios estudios con compuestos catalíticos polipirrol-cobalto soportados sobre negro de humo Vulcan (XC-72) obteniendo densidades energéticas pico de $0.15 W \cdot cm^{-2}$ en celdas de combustible H_2-O_2 (carga de Co $0.6 mg \cdot cm^{-2}$, temperatura de celda $80^\circ C$) y sin evidencias de degradación de desempeño por más de 100 horas ^[26]. Este material fue preparado por síntesis química oxidativa, usando una solución de ácido acético glacial y H_2O_2 como oxidante, posteriormente la modificación con cobalto por reducción de la sal $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

En un trabajo realizado por Leela *et al* ^[27] se soportó polipirrol-cobalto sobre nanotubos de carbón, se obtuvo una densidad de potencia de $0.12 W \cdot cm^{-2}$ en pruebas PEMFC (carga de Co $0.5 mg \cdot cm^{-2}$, temperatura de celda $80^\circ C$). En este caso el material fue preparado también por síntesis química oxidativa en una solución de ácido sulfúrico y $FeCl_3$ como oxidante, y posteriormente también modificado con cobalto por reducción de la sal precursora $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. En ambos trabajos se resaltó el hecho de que en las pruebas realizadas con los compuestos preparados sin polipirrol se observó mucho menor desempeño.

Una de las razones para usar polipirrol en el catalizador compuesto C-PPy-Co es la de intentar copiar la configuración atómica que ocurre en porfirinas de cobalto, donde el átomo de Co es enlazado a las unidades de pirrol, logrando la formación de sitios Co-N ^[6]. La Figura 8 muestra una representación esquemática de la estructura para el PPy y del material compuesto PPy-cobalto. La Figura 8.a muestra la estructura de polipirrol usado para atrapar los átomos de cobalto y la Figura 8.b muestra la importancia de los enlaces entre el polipirrol y los átomos de Co con posibles enlaces a través de los átomos de nitrógeno en las unidades de pirrol ^[26].

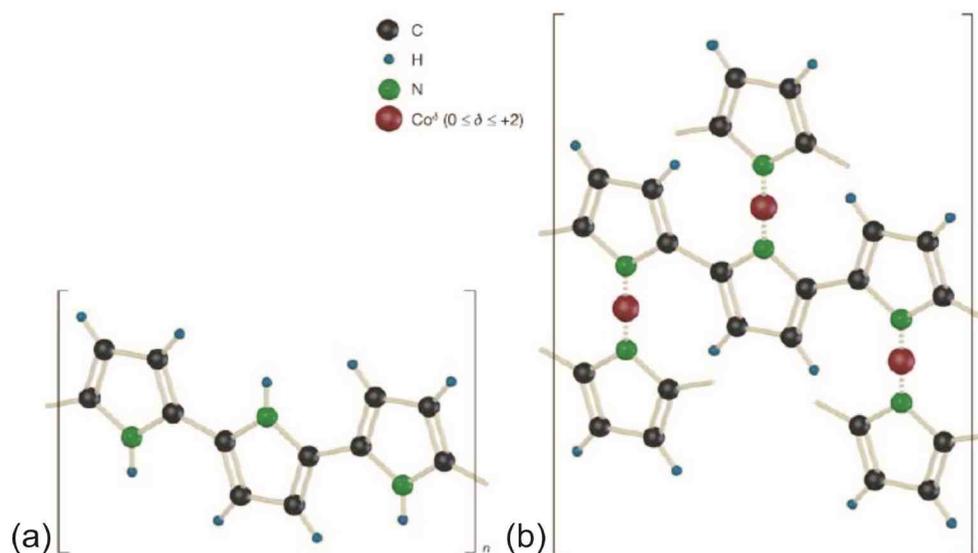


Figura 8. Representación esquemática del catalizador compuesto Co-PPy.
(a) Estructura del Ppy. **(b)** Predicción de la estructura del catalizador Co-PPy ^[26].

Se ha evaluado el uso de porfirinas de cobalto (Figura 9) como catalizador para la RRO soportado sobre un compuesto de grafeno-carbón por Cheng *et al.* ^[28], en este trabajo se destaca que este material es una alternativa eficiente para la reducción de oxígeno sin la necesidad de tratamientos con altas temperaturas (Pirólisis).

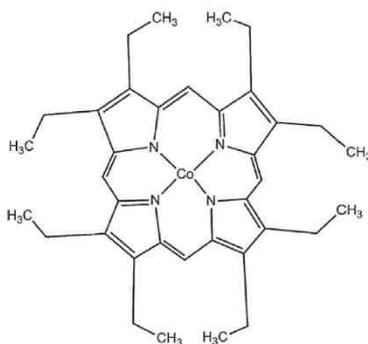


Figura 9. Diagrama esquemático de la estructura de la porfirina de cobalto. ^[28]

3.4.2 Cobalto-selenio

En el trabajo realizado por Feng *et al* ^[7], se añadieron partículas de CoSe₂ con diferente carga en peso (20, 35 y 50 %p/p) a un soporte de negro de humo Vulcan[®] XC-72 y se evaluó su actividad para la RRO en medio ácido. Se detectó un potencial de circuito abierto (OCP) de 0.81V en un intervalo de 0.1 a 0.44 V/RHE en los resultados de voltamperometría de disco rotatorio en 0.5M H₂SO₄, 25°C y saturado con oxígeno.

Al analizar la formación de H₂O₂ en el electrodo de anillo, se observó una disminución significativa de 20 %p/p de CoSe₂ a 35 %p/p, pero similar a la de 50 %p/p, sin embargo la cinética de RRO fue mayor para 50 %p/p. El material es un candidato prometedor para la RRO con un posible mecanismo de transferencia de cuatro electrones, determinado con el análisis de Koutecky–Levich ^[7].

Chao *et al.* ^[29] reportaron la elaboración de un compuesto CoSe₂ soportado sobre negro de humo(XC72R, Cabot)-dopado con nitrógeno y sintetizado mediante un proceso sol-gel. Las pruebas preliminares sin dopante de nitrógeno mostraron actividades del catalizador inferiores. En este trabajo se evaluó el potencial de los materiales para la reducción de oxígeno con pruebas en electrodo de disco rotatorio en una celda de tres electrodos a 27°C, atmósfera de oxígeno, 0.5M H₂SO₄, de 0.1V a 1V a 10 *mV·s*⁻¹ electrodo de trabajo de carbón vítreo, con un contra electrodo de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl saturado. A 1,600 rpm el catalizador CoSe₂/N-carbón sintetizado a 400°C mostró el mejor desempeño; aunque en las pruebas de estabilidad se reporta una pérdida en su desempeño de 0.067V (caída de potencial de media-onda) después de 1,000 ciclos, siendo el N-carbón por sí solo el más estable (0.031 V), pero con menor actividad para la RRO.

En otro trabajo con calcogenuros CoSe como catalizadores reportado por *Zhao et al.*^[30] se evaluó el efecto y la proporción molar de Se:Co sobre el desempeño del compuesto. En las pruebas de disco rotatorio realizadas para determinar la actividad de reducción de oxígeno (0.5M H₂SO₄, a 25°C con carbón vítreo como electrodo de trabajo, alambre de platino como contra electrodo y Hg/Hg₂SO₄/0.5 M H₂SO₄ como referencia, a 1,600rpm), el material con 67.1 mol% (~ Co:2Se) presentó el mejor desempeño con un potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) de 0.79V, presentando también un mecanismo de transferencia de 4 electrones, calculado con un gráfico de Koutecky–Levich. El material mostró la mejor estabilidad en una ventana de potencial de 0.05-0.80 V/RHE en las pruebas de voltamperometría cíclica, a 25 mV·s⁻¹ con un potencial máximo de reducción de oxígeno cercano a los 0.43 V/RHE.

3.4.3 Polipirrol y platino

En los trabajos realizados por Mokrane *et al.*^[31] se soportó el depósito de nanopartículas de platino en negro de humo Vulcan[®] XC-72 con diferentes contenidos de polipirrol en el compuesto. El polímero se sintetizó sobre la base de carbón en una solución de ácido acético glacial con Fe₂(SO₄)₃ como agente oxidante. Las nanopartículas de platino fueron depositadas posteriormente mediante la reducción de la sal Na₂PtCl₆·6H₂O. Se observó que mientras se incrementa el contenido del polipirrol, la huella del platino en las pruebas de voltamperometría cíclica (VC) se pierde y el comportamiento del polipirrol es dominante, como se observa en la Figura 10^[31]. Este comportamiento fue relacionado con la pérdida de superficie activa del platino analizada en el mismo trabajo, la cual disminuye drásticamente a partir de contenidos de polipirrol del 25 %p/p^[31].

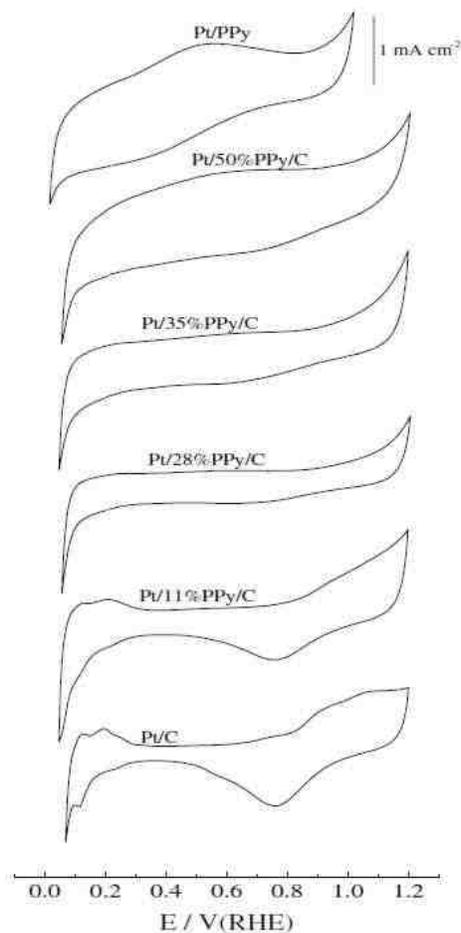


Figura 10. VC de C-Pt, C/PPy-Pt y PPy-Pt a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C [31].

3.5 MODIFICACIÓN A SOPORTES DE CARBÓN.

El dopado con nitrógeno mejora en gran medida la actividad para la reducción de oxígeno en soportes de carbón, y se puede obtener, por ejemplo, a partir del óxido de grafito con distintas fuentes de nitrógeno, en solución, sólido, o en forma gaseosa. En el método reportado por Lai *et al.*[32] Con un tratamiento térmico a 550°C con un flujo de argón 5% NH_3 , se dopa el soporte de carbón donde, a esta temperatura, los grupos funcionales del óxido se reducen y son sustituidos por grupos con base en nitrógeno (Figura 11). Posteriormente, dichos grupos funcionales permitieron la síntesis de polipirrol en la superficie del grafito con mayor uniformidad en las capas con lo que se logró una mayor densidad de

corriente (+275%) comparada con la síntesis de PPy sobre óxido de grafito sin dopar.

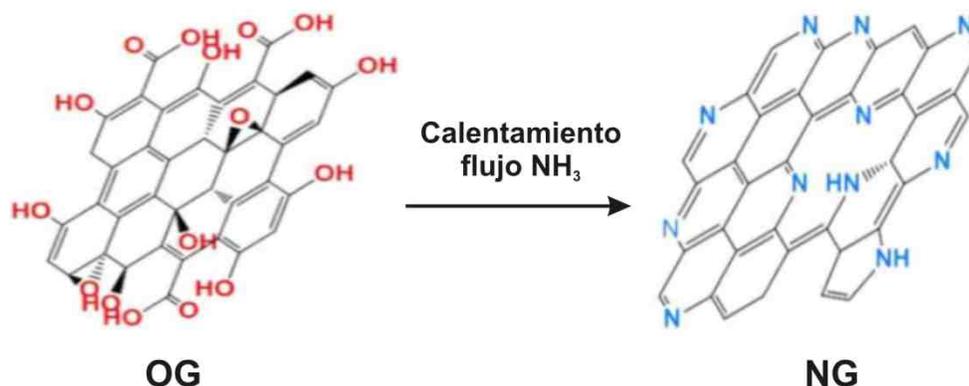


Figura 11. Dopado del óxido de grafito (OG) con nitrógeno (NG).^[32]

La concentración de nitrógeno y su distribución de grupos funcionales específicos puede cuantificarse mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS por sus siglas en inglés), como se reporta en el trabajo realizado por Zhang *et al.*^[33]. En la Figura 12 se observa cómo los grupos funcionales en el óxido de grafito (denominado GO) son reemplazados por grupos a base de nitrógeno, los denominados N-grafítico, N-piridínico, N-pirrólico y grupos amino-N localizados principalmente en los bordes de la monocapa. La concentración de estos grupos se identifica con la deconvolución del pico registrado en XPS entre 406 a 396 eV.

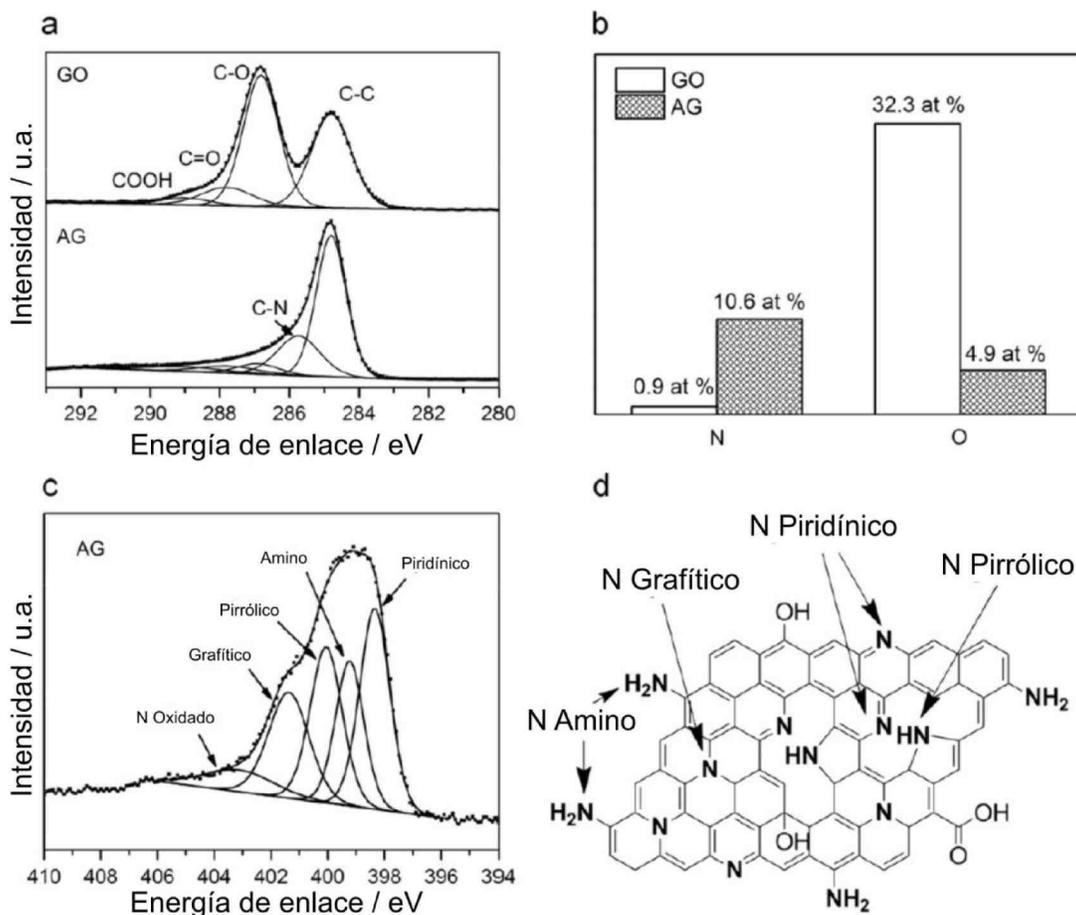


Figura 12.(a) Espectro XPS de C1s para GO y AG. (b) Porcentajes atómicos de nitrógeno y oxígeno calculados con XPS. (c) Espectro XPS de N1s para el AG. (d) Ilustración esquemática de AG, donde los átomos N se presentan en distintas estructuras moleculares en el grafeno. ^[33]

En ese trabajo ^[33], la actividad hacia la reducción de oxígeno del grafeno dopado con nitrógeno (AG) fue comparada con otros materiales similares sin otra modificación superficial ni catalizadores metálicos, usando una celda de tres electrodos con un electrolito 0.1M KOH con voltamperometría cíclica en atmósfera de N₂ y su comparación con atmósfera de O₂. En el voltamperograma se puede observar un pico bien definido indicador de actividad para la RRO a potencial máximo de -0.35 V / Ag/AgCl (-0.15 V/RHE).

3.5.1 Grafeno y cobalto

En este tipo de materiales se ha observado que una interfaz con transferencia de carga que puede ser la razón principal por la que ciertas nanopartículas soportadas en la superficie del grafeno presentan actividad catalítica mejorada [7]. Estudios en las interacciones grafeno-metal revelaron que la dependencia en el espaciado de las láminas grafeno-metal y la diferencia en el nivel de Fermi son la razón para el mejoramiento de esta propiedad.

Existen varios trabajos que reportan la preparación de este tipo de materiales; por ejemplo, Guo *et al.*^[4] reportaron el depósito de nanopartículas de Co/CoO (cobalto/óxido de cobalto) sobre una superficie de grafeno, encontrando que la actividad catalítica mejoró debido al control en las dimensiones de las nanopartículas. Se comparó la actividad para la reducción de oxígeno del material sintetizado con un material comercial C/Pt (en una solución alcalina saturada de oxígeno de 0.1M KOH) observando sorprendentemente un desempeño similar en las pruebas de electrodo de disco rotatorio, con una diferencia de potencial de reducción de oxígeno de 25 mV.

Niu *et al.*^[34] prepararon un catalizador soportado sobre grafeno dopado con nitrógeno reduciendo una sal de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en una solución de Polietilenimina (PEI), ésta última fue usada como fuente de nitrógeno para el dopado a 850°C. El compuesto denominado Co/N/rGO fue evaluado para la reducción de oxígeno con voltamperometría cíclica y de disco rotatorio en una celda de tres electrodos, usando carbón vítreo modificado con Co/N/rGO como electrodo de trabajo, alambre de platino como contra electrodo y Ag/AgCl saturado como referencia en un medio alcalino de 0.1M KOH. Se observó que el cobalto proporciona una actividad para RRO mejorada (Figura 13).

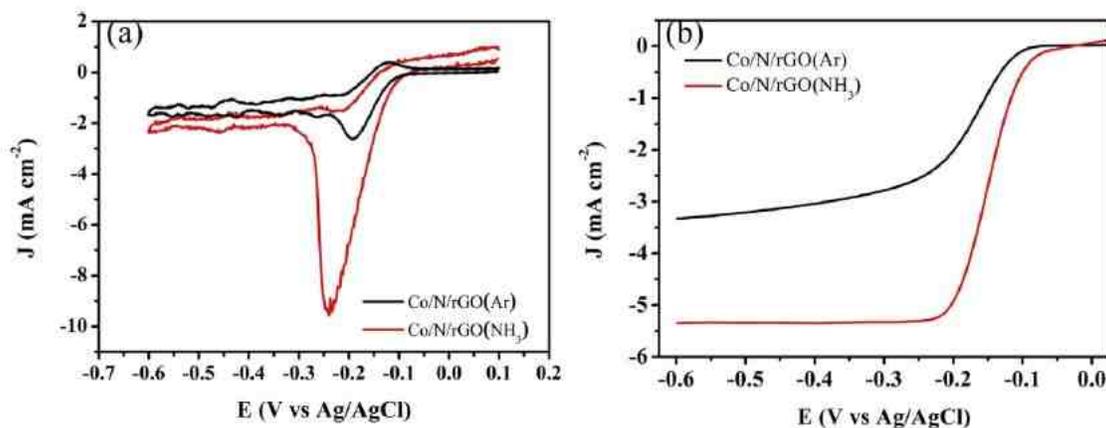


Figura 13. (a) Voltamperograma comparativo de Co/N/rGO(Ar) sin dopar y Co/N/rGO dopado con nitrógeno. (b) Voltamperogramas de electrodo de disco rotatorio a 1,600 rpm, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en un electrolito 0.1M KOH saturado con O₂. [34]

Otro aspecto importante en este trabajo [34] es la identificación de funcionalidades de cobalto y sus enlaces con el soporte de grafeno dopado detectados en las pruebas de XPS entre 792-776 eV del pico Co2p (Figura 14). El reporte menciona que ambas funcionalidades N piridínico y N pirrólico se coordinan bien con el cobalto. La deconvolución del pico en la Figura 14 muestra tres picos principales para Co-N y un pico para cobalto metálico (778 eV). El pico a 781.8 eV es debido al cobalto asociado con nitrógeno en estructuras Co-N_x. Los picos a 780.4 eV y 779 eV corresponden a una mezcla de óxidos de cobalto.

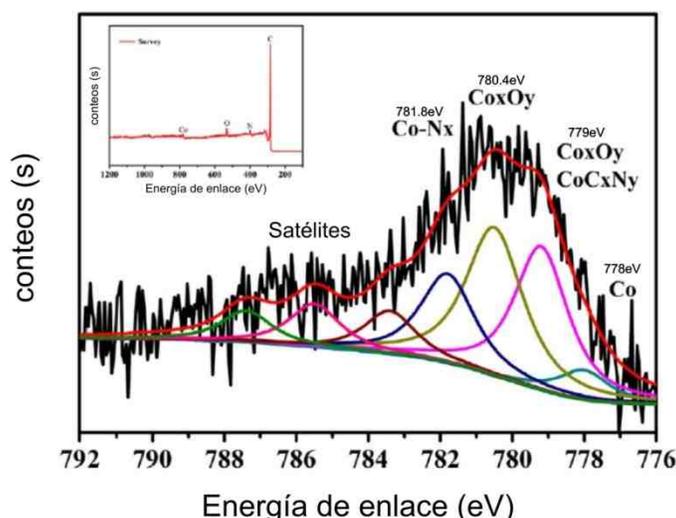


Figura 14. Espectro XPS del pico Co 2p para la muestra Co/N/rGO(NH₃). [34]

3.5.2 Grafeno y platino

El grafeno dopado con nitrógeno no sólo muestra actividad para la reducción de oxígeno por sí solo, además puede mejorar la actividad de catalizadores metálicos (platino) si es usado como soporte; según el trabajo realizado por Xin *et al.*^[35], donde se hizo un dopado al grafeno asistido por microondas (denominado NG) y comparado con grafeno sin dopar (G). El contenido de nitrógeno detectado con XPS fue de 5.05 %p/p, y en su compuesto con platino (Pt/NG) registró un incremento en el área superficial activa con la prueba de remoción de monocapa de CO (*CO stripping*), como se observa en la Figura 15. La corriente máxima de adsorción de CO es un indicador que el material Pt/NG tiene también una mayor tolerancia al envenenamiento por CO.

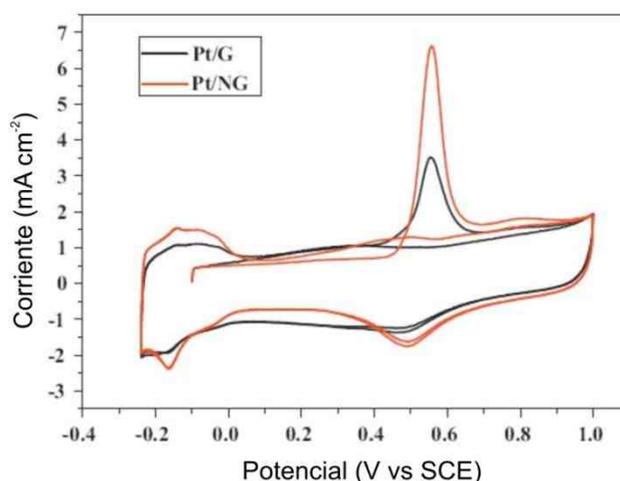


Figura 15. Incremento registrado del área de superficie activa del Pt por CO *stripping*.^[35]

En el trabajo realizado por He *et al.*^[36] se reporta el uso de un soporte de grafeno dopado con nitrógeno por calentamiento a 600°C, previa dispersión de urea en solución con el óxido de grafito. Se detectó un contenido de nitrógeno de 5.06 %p/p por medio de XPS. Su compuesto con platino, denominado Pt/NRGO, mostró una excelente estabilidad en la actividad para la RRO después de 1,000 ciclos sin mostrar una variación significativa de potencial (Figura 16).

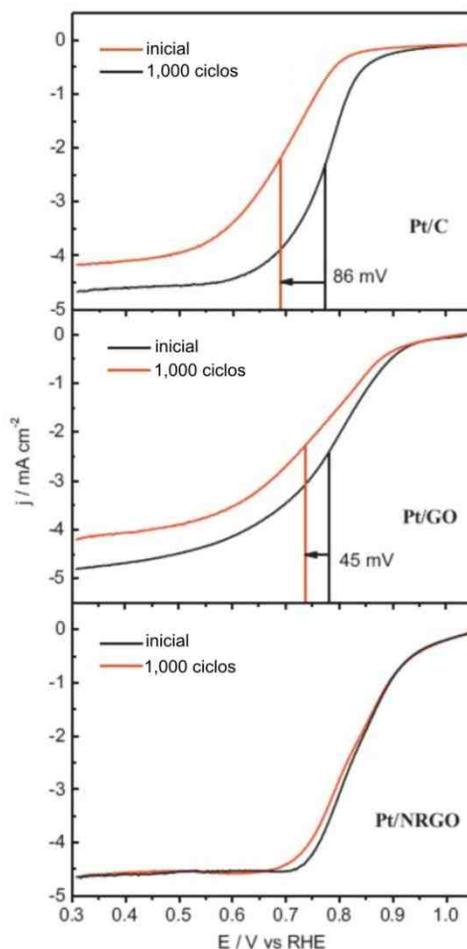


Figura 16. Comparación de estabilidad electroquímica para la RRO en pruebas de electrodo de disco rotatorio después de 1,000 ciclos. ^[36]

El estado del arte nos muestra que el dopado con nitrógeno de los soportes de carbón, a través de la sustitución de los grupos funcionales en el óxido de grafito durante tratamientos térmicos es una técnica eficaz para incrementar el desempeño tanto de los soportes como de los centros catalíticos hacia la reacción de reducción de oxígeno, tanto en medio ácido, pero más eficazmente en medios alcalinos. Es importante destacar que el tipo de enlaces específicos con nitrógeno que se obtienen con diferentes técnicas de dopado son de igual importancia en el grado que estos materiales se desempeñan hacia la RRO.

4.1 CONDICIONES DE SÍNTESIS Y NOMENCLATURA

La síntesis y caracterización de los compuestos en este proyecto se realizó en tres etapas, evaluando y optimizando los materiales a lo largo de las mismas con base en los resultados obtenidos. Estas etapas se describen a continuación:

4.1.1 Etapa 1. Preparación y evaluación del polipirrol.

En esta etapa se utilizaron diferentes condiciones con el objetivo principal de ajustar los parámetros de la síntesis química del polipirrol hasta mejorar su conductividad eléctrica. La síntesis del PPy se realizó adaptando los procedimientos documentados por síntesis química ^[26] con modificaciones ^[37, 38] para optimizarlo:

Antes de usar el pirrol para la síntesis de polimerización, el monómero (Sigma-Aldrich, 98%) se destila para asegurar que esté libre de inhibidores e impurezas.

El soporte de carbón se agita por 1 hora a temperatura ambiente y con atmósfera de nitrógeno en agua desionizada, en una proporción de 200mL por cada 100mg de soporte, junto con una cantidad de FeCl₃, correspondiente a una proporción molar de 2.38 = [Oxidante]/[Pirrol]. Posteriormente, se añade el pirrol (Sigma-Aldrich 99%) previamente destilado, lentamente por microgoteo y de acuerdo al porcentaje en peso deseado en relación al soporte, manteniendo una fuerte agitación y atmósfera de nitrógeno por 30 minutos. El FeCl₃ funciona como oxidante (iniciador) y dopante del polipirrol lo que brinda su conductividad electrónica. El compuesto polímero-carbón se filtra, lava con agua destilada, etanol, y seca en vacío a 70°C por 12 horas. Para realizar el dopado con nitrógeno, el compuesto resultante se somete a un tratamiento térmico a altas temperaturas en atmósfera inerte, previo a la modificación con los centros metálicos.

Para la evaluación del PPy por sí solo, se emplean variaciones a la condiciones mencionadas anteriormente, sin el soporte de carbón, como se muestra a continuación:

Tabla 1. Condiciones de la síntesis química del polipirrol.

Nomenclatura	Concentración		Disolvente	Atmósfera	Tiempo de polimerización
	[Oxidante] FeCl ₃	[Pirrol] Py			
PPy0	0.14 M	0.14 M	HCl 0.1M	Ambiente	3 h
PPy1	0.14 M	0.14 M	HCl 0.1M	Nitrógeno	3 h
PPy2	0.17 M	0.07 M	Agua	Nitrógeno	1 h

4.1.2 Etapa 2. Síntesis del óxido de grafito y posterior dopado con nitrógeno.

En esta etapa se sintetizó inicialmente el óxido de grafito con base en el método reportado por Brodie ^[39] modificando ciertas condiciones ^[40]: Inicialmente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0°C, empleando un recirculador debido a que esta reacción es muy exotérmica. En el reactor se agregan 10 g de grafito en polvo (Alfa Aesar, 99.9%, Mesh 300) y de manera muy cuidadosa se agregaron 200 mL de ácido nítrico fumante (Sigma Aldrich, 99.5% grado reactivo); en toda la reacción se empleó agitación y se cuidó que la temperatura no rebase los 5°C en la solución.

Una vez que se estabilizó la temperatura a 0°C nuevamente, se agregaron 80 g de clorato de potasio (Fluka, 99.0% grado reactivo) con cuidado y lentamente vigilando que no haya un aumento en la temperatura. Una vez terminada la adición del clorato de potasio se dejó reaccionar la solución durante 21 h con agitación continua y a temperatura de 0°C.

Para extraer la solución del reactor se emplea un vaso de precipitado con un 1 L de agua destilada, el cual se coloca en un baño de hielo. La solución se extrae del reactor con una pipeta y con precaución se coloca en el agua destilada fría. Una

vez que la reacción exotérmica se estabilizó, se agregó más agua fría y se dejó reposar durante 36 h para posteriormente realizar un filtrado y lavado de los restos de la reacción y neutralizar la masa de óxido; esto se llevó a cabo con la ayuda de una bomba de vacío y empleando una membrana de Nylon® resistente al ataque ácido hasta obtener un pH de 7 (este proceso puede tomar varios días). Finalmente, se secó el material a una temperatura de 80°C en vacío durante 12 h.

Para realizar el dopado con nitrógeno a partir del óxido de grafito, se siguió un procedimiento modificado al planteado por Lin, et al. ^[41], donde se sintetizó polipirrol *in-situ* con la finalidad de proveer una fuente de nitrógeno para el dopado del soporte a través de un proceso térmico en atmósfera inerte (pirolizado). En dicho trabajo se realizó una comparación de diferentes temperaturas de tratamiento, pero no se estableció una relación con la proporción en peso entre el polipirrol y el soporte, por lo que en el presente trabajo se investiga este parámetro.

Se usaron entonces, un conjunto de variaciones a las condiciones establecidas por Lin *et al.* ^[41] sintetizando diversos materiales compuestos en la etapa 2 denominados OG/12PPy, OG/25PPy y OG/50PPy con 12 %p/p, 25 %p/p y 50 %p/p de polipirrol vs. soporte de carbón respectivamente, usando las condiciones de síntesis para el polímero establecidas en la etapa 1 para PPy2. Se realizó entonces la pirólisis de los materiales compuestos a 800°C, 900°C y 1000°C en atmósfera de Argón, con un flujo de 100 sccm, en un horno tubular, con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹, manteniendo la temperatura por 30 min.

En la tabla 2, se muestra la nomenclatura de los materiales sintetizados y dopados de la etapa 2.

Tabla 2. Composición y condiciones de reducción de los materiales de la etapa 2.

Composición	Nomenclatura
Óxido de grafito sin PPy	OG
OG reducido a 800°C	RG(800)
OG reducido a 900°C	RG(900)
OG reducido a 1000°C	RG(1000)
PPy reducido a 600°C	PPy(600)
Ppy reducido a 800°C	PPy(800)
Ppy reducido a 1000°C	PPy(1000)
OG con 12 %p/p Ppy	OG/12PPy
OG/25PPy reducido a 800°C	NG25(800)
OG/25PPy reducido a 900°C	NG25(900)
OG/25PPy reducido a 1000°C	NG25(1000)
OG con 25 %p/p PPy	OG/25PPy
OG/25PPy reducido a 800°C	NG25(800)
OG/25PPy reducido a 900°C	NG25(900)
OG/25PPy reducido a 1000°C	NG25(1000)
OG con 50 %p/p PPy	OG/50PPy
OG/50PPy reducido a 800°C	NG50(800)
OG/50PPy reducido a 900°C	NG50(900)
OG/50PPy reducido a 1000°C	NG50(1000)

4.1.3 Etapa 3. Síntesis de los centros metálicos calcogenuros sobre el grafito dopado con nitrógeno.

En esta etapa se sintetizó el centro catalítico, se utilizaron condiciones para la síntesis del calcogenuro CoSe con la metodología de síntesis química con agente reductor (AR), basada en el método publicado por L. Zhu, *et al* ^[42], el cual se adaptó para producir un material compuesto al 50 %p/p del centro catalítico, en

una muestra de 100mg de soporte. El procedimiento empleado se describe a continuación:

100mg del soporte fueron dispersados en 100mL de agua desionizada (18.2 M , Milli-Q) con 5mL de 2-propanol (Alfa Aesar, 99%), este último se emplea para mejorar el mojado del soporte, en baño ultrasónico por 30 min. A la dispersión, se le agregaron 130.1mg de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99%) y 102.6mg de SeO_2 (Aldrich, 99.9%) (relación molar Co:Se 1:2) y se mantuvo la solución en agitación por 1 h en una placa de agitación. Entonces, se agregó el agente reductor (193 mg de NaBH_4 /50mL de agua desionizada) por goteo a la mezcla y se mantuvo en agitación constante por 1 h adicional. Finalmente, el material se filtró hasta alcanzar un pH neutro con agua y etanol, y se seca 60°C por 12 h. El material es posteriormente sometido a un tratamiento térmico en atmósfera inerte (argón) a 600°C ($10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) por 4 h.

Una vez establecida la condición de la síntesis del calcogenuro, se realiza una comparación en los diversos soportes de carbón dopados, como se muestra a continuación:

Tabla 3. Nomenclatura de materiales evaluados en la etapa 3.

Composición	Nomenclatura
CoSe soportado en C	CoSe/C
CoSe soportado en NC25(1000)	CoSe/NC
CoSe soportado en NG25(1000)	CoSe/NG

Para determinar si el material fue tratado térmicamente se indica en la nomenclatura como "T" y las no tratadas como "nT".

En todas las etapas se realizó la evaluación fisicoquímica para evaluar la composición química y elemental; morfología, distribución y tamaño de partículas; estabilidad térmica; así como el estado de los metales CoSe, esenciales para

determinar que la metodología de síntesis fue llevada a cabo correctamente, y que son adecuadas para la formación de nanocompuestos. La comparación en la evaluación electroquímica de los materiales aporta un parámetro cuantitativo para determinar el material con el mejor desempeño y compararlo con otros trabajos en la literatura para la RRO.

4.2 CARACTERIZACIÓN

4.2.1 Caracterización fisicoquímica

4.2.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier.

La composición química elemental y confirmación de la obtención de los compuestos sintetizados se verificó a través de los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se realizaron 2 repeticiones para cada muestra entre 3700 y 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , y una a una razón de escaneo de 0.63 $cm^{-1}s^{-1}$. Las muestras en forma de polvo fueron evaluadas con pastilla de KBr en un espectrofotómetro ThermoScientific modelo Nicolet-8700. Con esta técnica se evaluó principalmente el polipirrol, el óxido de grafito, sus compuestos y los tratamientos térmicos.

4.2.1.1 Espectroscopía Raman

Se utilizó espectroscopía Raman para caracterizar la estructura cristalina de los materiales. Inicialmente, para el grafito precursor se utilizó un equipo Renishaw inVia con un láser con longitud de onda de 785 nm a 320 mW. Posteriormente, para las muestras de óxido de grafito (OG) y OG/PPy, se utilizó un equipo HoloSpec, VPT de Kaiser Optical Systems, Inc. con una longitud de onda de 632.8nm, laser helio-neón a 35 mW. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 200 a 3500 cm^{-1} , 100 exposiciones a 2 segundos, una apertura de 50 μm , y una resolución de 1.9 cm^{-1} de desplazamiento Raman. Con esta técnica se evaluó principalmente el polipirrol, los compuestos con óxido de grafito y los materiales pirolizados.

4.2.1.2 Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X (XRD) se llevó a cabo en muestras en polvo de 50mg en un equipo Bruker modelo D8 Advance, entre 10°-90° 2 θ utilizando 2s tamaño de paso de 0.02°, para evaluar la distancia interlamina de las placas de grafito, y la estructura cristalina del calcogenuro en los nancompuestos.

4.2.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizó TEM a muestras seleccionadas para evaluar la exfoliación de las láminas de óxido de grafito después de los tratamientos de pirolizado, con y sin el polímero, con microscopio de transmisión Titán 80-300 k.

4.2.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM), de emisión de campo (FE) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) en las muestras sobre cinta de cobre sin recubrimiento, para observar el tamaño y morfología del polipirrol, óxido de grafito, y grafito reducido. También, se utilizó el análisis elemental EDS para observar el contenido, distribución y mapeo de las partículas de Co, Se, Pt, y Nitrógeno en un equipo Bruker, Tescan para SEM, y un equipo Hitachi modelo S-5000 para SEM de emisión de campo (FE).

4.2.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La espectroscopia XPS fue empleada para detectar los grupos funcionales de oxígeno en el pico de carbón (C1, 294-282 eV) en el óxido de grafito, para su comparación posterior con el dopado con nitrógeno. A su vez, se pueden evaluar las especies dopadas en el pico de nitrógeno (N1, 408-396 eV). Esta prueba es de gran importancia para evaluar la composición de los materiales por sintetizar y el grado de dopado con nitrógeno logrado con las diferentes técnicas. El equipo utilizado para estas pruebas es un ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, con 12 escaneos, 400 μ m, a 0.10 eV, en las zonas de interés.

4.2.1.6 Pruebas de conductividad eléctrica.

Se determinó la conductividad eléctrica ($S \cdot cm^{-1}$) de los materiales en pastillas preparadas con 60 mg del material en un pastillador aplicando una presión de 1300 *psi* durante 90 min. Posteriormente las pastillas, en forma de disco de 1 cm de diámetro y una distancia entre los puntos de contacto aproximada de 1 mm, fueron evaluadas en celda con medición a dos puntos en un equipo de kit universal de pruebas de carga marca Keithley Instruments, Inc. modelo 1754. La carga aplicada fue de 2.1 V con una corriente de 10.00 μA durante un tiempo de 10 min para estabilizar la lectura. Para calcular la conductividad se usó la ecuación (8) como sigue:

$$k = \frac{\ell}{R \cdot A} \quad (8)$$

Donde:

k = conductividad ($S m^{-1}$)

R = resistencia medida con el equipo ()

A = área de contacto de las pastillas (cm^2)

ℓ = longitud entre los electrodos de la celda = espesor de la pastilla (cm)

4.2.1.7 Análisis de superficie BET.

Se evaluó el área superficial diferentes compuestos después del pirolizado, con y sin polímero, por medio del análisis BET, mediante el análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K en un intervalo de presión relativa de 0.05-0.95 P/P_o. Preparando la muestra previamente mediante una desgasificación a 250°C durante 4 horas. Se utilizó un equipo analizador de área superficial y tamaño de poro Nova 2200e, Quantachrome Instruments.

4.2.2 Caracterización Electroquímica

Para realizar las pruebas electroquímicas se usó una celda de tres electrodos (Figura 17) con las siguientes propiedades:

- Electrolito: 0.1M KOH.
- Electrodo de trabajo de carbón vítreo 5mm o 3mm de diámetro
- Carbón vítreo como electrodo auxiliar
- Electrodo de referencia saturado de calomel (SCE) o electrodo reversible de hidrógeno (RHE).



Figura 17. Celdas electroquímicas de tres electrodos.

4.2.2.1 Preparación de la tinta electrocatalítica

Las tintas usadas para la caracterización electroquímica fueron preparadas con 10mg del compuesto respectivo, 1250 μ L de agua desionizada y 250 μ L de Nafion solución al 5%. La tinta fue mezclada en un baño ultrasónico por al menos 1 h.

4.2.1.2 Voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio (EDR)

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos con camisa de agua a 25°C, donde el electrodo de trabajo es un cilindro de carbón vítreo embebido en teflón, con un diámetro de 3mm, y con la posibilidad de realizar rotación con un equipo marca Radiometer Analytical modelo EDI101. El equipo utilizado para realizar las mediciones es un potencióstato/galvanostato Autolab Type II.

3 μL de tinta con los materiales a evaluar fueron depositados, con una micropipeta, sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (previamente pulido y secado al aire) a 300 rpm durante 20 min para mejorar la distribución y acelerar el secado.

El procedimiento general para medir la reacción de reducción de oxígeno comienza con 15 min de burbujeo de la solución con nitrógeno, procediendo con 25 ciclos de voltamperometría cíclica (VC) entre 0 y 1.2 V/RHE, a $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Posteriormente, para medir la cinética de la RRO con el electrodo de disco rotatorio (EDR), se burbujea la celda con oxígeno por 15 min o hasta que el potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) se estabilice, para luego realizar dos barridos de voltamperometría lineal (VL) de 1 a 0 V/RHE, $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a 400, 900, 1600 y 2500 rpm, saturando la solución con O_2 previo a cada medición por 10 minutos. Finalmente, se realizó un barrido en VC con 6 ciclos en oxígeno para observar el pico característico en la zona de reducción atribuido al potencial máximo de reducción de oxígeno.

4.2.2.2 Gráficas Koutecky-Levich (K-L) y número de electrones transferidos

Las pendientes teóricas para 4e⁻ (generación de agua) y 2e⁻ (generación de peróxido de hidrógeno) fueron calculadas con la ecuación de Koutecky-Levich (Ec.6) a partir de los datos cinéticos obtenidos durante la prueba en EDR:

$$i^{-1} = i_k^{-1} + (B^{-1/2})^{-1} \quad (6)$$

Donde:

i_k = Corriente cinética, y

$$(B^{-1/2})^{-1} = i_d^{-1} = (0.62nFAC^*D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6})^{-1} \quad (7)$$

Donde:

B^{-1} = Pendiente K-L,

n = Número de electrones intercambiados durante la reacción,

D_{O_2} = Coeficiente de difusión del oxígeno,

F = Constante de Faraday,

A = Área geométrica del electrodo,

v = Viscosidad cinemática de la solución, y

C^* = Concentración del oxígeno.

Usando una solubilidad de O_2 de 1.15×10^{-6} mol cm^{-3} , un coeficiente de difusión de 1.90×10^{-5} $cm^2 s^{-1}$ y una viscosidad cinemática de 1.10×10^{-2} $cm^2 s^{-1}$ en solución 0.1M KOH [31] fueron calculadas las pendientes K-L correspondientes para los diferentes compuestos, así como el número teórico de electrones transferidos.

4.2.2.3 Pruebas en celda de combustible de flujo laminar (μ LFFC).

Inicialmente los experimentos en la microcelda de combustible H_2/O_2 de flujo laminar (μ LFFC por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo empleando Pt como catalizador tanto en el ánodo como en el cátodo. Como electrolito se usó una disolución alcalina de KOH 3.0 M a un flujo de 5 ml min^{-1} . Posteriormente, el

material de interés se evaluó como catalizador en el cátodo de la celda, dejando el ánodo de platino constante.

La preparación de los electrodos para las pruebas en μ LFFC empieza con la preparación de la tinta usando 5 mg del material, 533 μ L de agua desionizada (18.2M , Milli-Q), 177 μ L de 2-propanol y 40 μ L de *Nafion*[®] (solución 5%, Aldrich). Se dispersó la tinta en un área cuadrada, delimitada de 1 cm², manteniendo la temperatura a 60°C para ayudar al secado, con un aerógrafo (usando nitrógeno), sobre un cuadro de papel de fibra de carbón (Fuel Cell Store, Ballard AV Carb P75T) con un área total de 2.5 cm², el cual también realiza la función de capa difusora de gas por su tratamiento con teflón (hidrofóbico). Se usan láminas de cobre como colectores para realizar la conexión de los electrodos con los equipos de medición. Los componentes para el ensamble de la μ LFFC se muestran en la Figura 18.

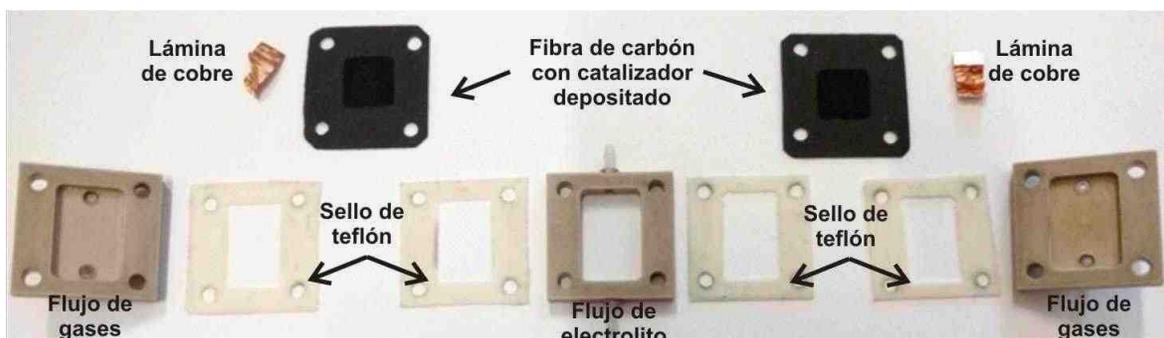


Figura 18. Componentes de ensamblaje para la μ LFFC.

Las mediciones se realizaron con los gases H_2 y O_2 a presión constante. Inicialmente se activaron los electrodos con VC con ayuda de un potenciostato para limpiar la superficie del catalizador. Posteriormente, se realizó una medición galvanostática, con un generador (Keithley 2611A) produciendo un barrido de corriente ($0.2 \text{ mA}\cdot\text{s}^{-1}$) y registrando el potencial de la celda y el potencial del cátodo, con ayuda de un electrodo de referencia en el electrolito y un segundo equipo de medición (Keithley 2100).

 Capítulo 5 **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**
5.1 Síntesis del polipirrol (Etapa 1)**5.1.1 Conductividad eléctrica**

Las pruebas de conductividad se llevaron a cabo para todas las formulaciones de polipirrol con el método de síntesis química oxidativa. Los resultados de la resistencia medida para las síntesis de polipirrol se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de las prueba de conductividad del polipirrol.

Nomenclatura Material	Área (cm²)	Espesor (cm)	Resistencia ()	k (S·cm⁻¹)
PPy0	1.3872	0.1152	113.06	0.00073
PPy1	1.3872	0.1057	104.39	0.00073
PPy2	1.3872	0.1063	68.93	0.00111

Se logró obtener un material con una mayor conductividad, con la modificación del proceso de síntesis del polipirrol en atmósfera inerte, con nitrógeno, usando la proporción molar de $2.38 = [\text{Oxidante}] / [\text{Pirrol}]$ reportada por Steven P. Armes, *et al* [38] y reduciendo el tiempo de reacción [37] usando agua, sin ácidos, como medio de síntesis. [38]

Sin embargo, con el valor de conductividad alcanzado de $0.00111 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, el material aún se encuentra por debajo de las conductividades reportadas de $0.07 - 0.190 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [43, 44] para algunos casos de polipirrol sintetizado con síntesis química oxidativa y FeCl_3 como oxidante. Estas diferencias pueden explicarse debido a la variación entre la metodología y el equipo de medición utilizados en este trabajo, así como la preparación de la muestra (nivel de compresión) a las reportadas en la literatura. Sin embargo debido a que la función del polipirrol en los compuestos, para este trabajo, es la de ser usado como fuente de nitrógeno, su conductividad eléctrica no es un factor determinante. Sin embargo al observar una mejora en la conductividad, se selecciona el PPy2 para todas las síntesis en las siguientes etapas, y su nomenclatura se manejará como PPy.

5.2 Obtención del óxido de grafito y dopado con nitrógeno (Etapa 2)

5.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Se evaluó la incorporación y pérdida de grupos funcionales de oxígeno con la técnica de FTIR para algunos materiales seleccionados de la etapa 2, con la finalidad de observar el comportamiento de los enlaces químicos a lo largo del proceso de obtención de los compuestos, con el posterior tratamiento térmico y dopado. Un análisis más profundo de los enlaces de los grupos funcionales se realizó por medio de XPS. En la Figura 19 se realiza una comparación entre el Grafito y el OG. Primero, en el espectro del Grafito, no se observan grupos funcionales aparentes. Luego, una vez realizada la oxidación, el espectro del OG muestra la aparición de grupos funcionales, primero con una banda en 1611 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de C=O, otra banda ancha centrada en 1365 cm^{-1} , correspondiente a deformaciones de O-H por vibraciones de flexión y vibraciones por estiramiento de C-OH; luego, en 1051 cm^{-1} , se observan las vibraciones de estiramiento C-O, correspondientes a grupos epóxidos y, finalmente, la banda ancha centrada en 3415 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de estiramiento O-H; estos grupos funcionales normalmente se encuentran en los bordes de las estructuras laminares del OG [40, 43].

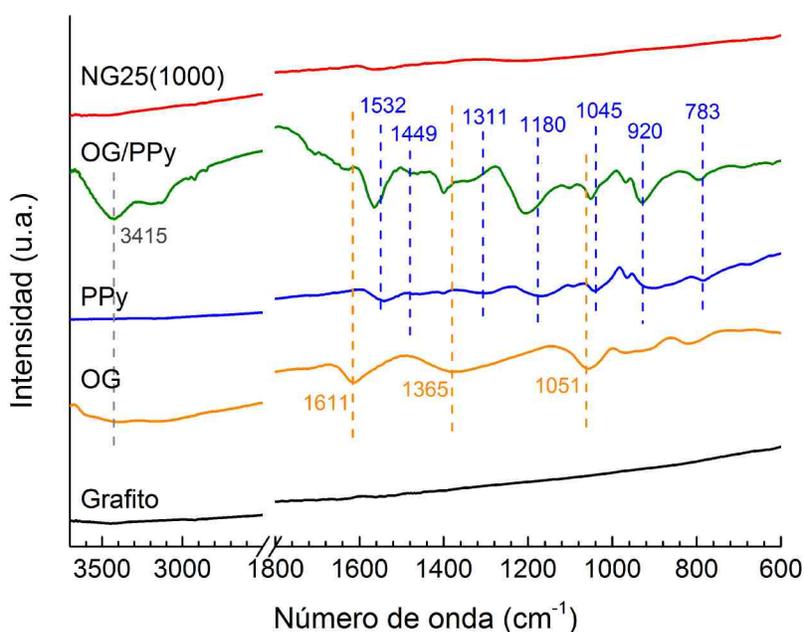


Figura 19. Comparativo FTIR para Grafito, OG, PPy, OG/PPy, y NG25(1000).

El polipirrol, por su parte, presenta bandas en el intervalo de $1600\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ donde se observan los picos característicos de los grupos aromáticos en 1532cm^{-1} y 1449cm^{-1} , atribuidos a vibraciones C=C del anillo ^[45]. La banda en 1311cm^{-1} es atribuida al estiramiento del enlace C-N en el anillo ^[46]. A 1180 cm^{-1} se tiene un pico correspondiente a vibraciones C-H dentro del plano, y a 1045cm^{-1} las vibraciones de deformación N-H dentro del plano ^[46]. A 920cm^{-1} se encuentra una banda atribuible a vibraciones C-H fuera del plano, indicador de la polimerización del polipirrol ^[47]. Por último, la banda 783cm^{-1} corresponde a vibraciones de deformación C-H fuera del plano ^[46]. Una vez realizada la síntesis del polipirrol sobre el OG, los compuestos OG/PPy muestran las bandas características del polímero, con algunos desplazamientos menores.

Al realizar los tratamientos térmicos del PPy (Figura 20) se puede observar en los espectros de FTIR que desde los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ cambia radicalmente la estructura química del polipirrol quedando principalmente una banda ancha en 1532 cm^{-1} correspondiente a los anillos aromáticos; sin embargo, con el aumento de la temperatura hasta los 800 y 1000°C los residuos de polipirrol (aproximadamente 50 \% p/p) aparentemente ya no se tiene una estructura definida, pudiendo ser, posiblemente, carbón grafitizado.

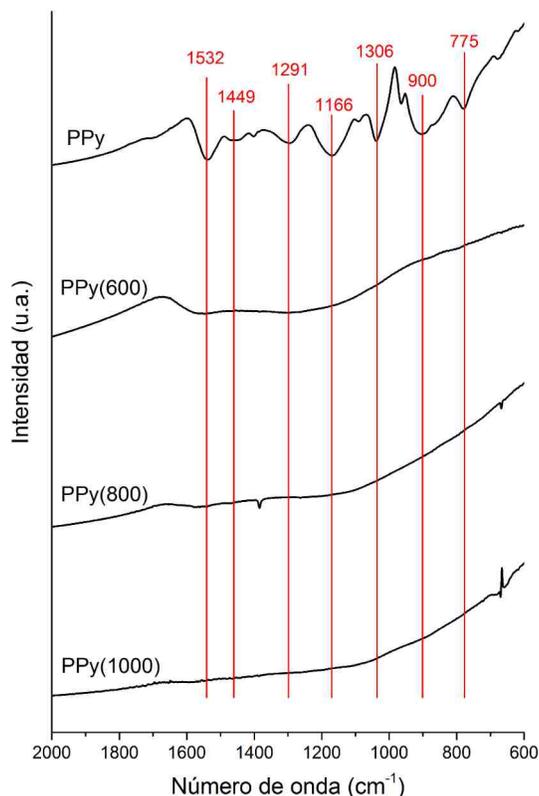


Figura 20. Comparativo FTIR para PPy y sus tratamientos térmicos.

Por último, las bandas en los materiales dopados se deben principalmente a los remanentes de los grupos funcionales con oxígeno que no fueron reducidos (del OG). Este efecto se menciona en el trabajo realizado por Botas, *et al*^[40], donde los grupos funcionales con oxígeno en materiales preparados por el método de Brodie presentan una mucho mayor estabilidad térmica, principalmente de grupos hidroxilo, aún después de los 1000°C.

5.2.2 Difracción de rayos X

En el análisis de XRD realizado para las muestras sintetizadas en la etapa 2 sobre el OG, se analiza principalmente el pico de la estructura cristalina del carbón. En el difractograma del grafito se observa el plano (002) ubicado en $2\theta = 26.40^\circ$ (Figura 21.d) correspondiente a una distancia interplanar de 0.337 nm, calculado con la ley de Bragg y las condiciones del equipo. Posterior a la oxidación, ocurre un cambio de la fase cristalina hasta $2\theta = 14.70^\circ$ (Figura 21.c) indicando un aumento

en la distancia interplanar de 0.602 nm. Este aumento en la distancia interplanar se atribuye a la incorporación de agua y grupos funcionales de oxígeno entre las capas del grafito.^[40]

Al realizar la síntesis del polipirrol sobre el OG, el pico (001) se desplaza aún más hacia la izquierda hasta $2\theta = 11.02^\circ$ (Figura 21.b), indicando un incremento en la distancia interplanar hasta 0.802 nm, pudiendo atribuirse a la intercalación de polipirrol entre las capas del grafito; a su vez, se observa un pico ancho alrededor de $2\theta = 25^\circ$ correspondiente al polímero y marcado en la figura con un círculo.

Una vez realizado el tratamiento térmico, el pico (002) se desplaza nuevamente hacia la derecha (Figura 21.a) hasta $2\theta = 26.30^\circ$, representando una distancia interplanar menor (0.336 nm) entre los laminados del NG exfoliado, lo que indica que la mayor parte del material recupera una estructura más ordenada (más enlaces sp^2) debido a la grafitización del carbón y por ende la reducción de defectos^[40].

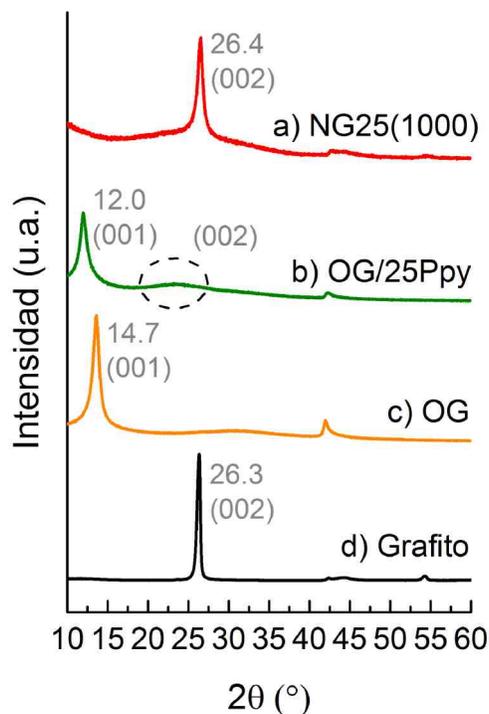


Figura 21. Difractogramas XRD para **(a)** NG25(1000), **(b)** OG/25PPy, **(c)** Óxido de Grafito, y **(d)** Grafito.

Se realizó también análisis de XRD para los tratamientos térmicos de polipirrol con los que se intenta entender el comportamiento del polímero durante la pirólisis de los compuestos con OG. En la Figura 22, se hace una comparación del polipirrol a 3 temperaturas de tratamiento térmico. Durante dichos tratamientos térmicos se registró una pérdida de masa de alrededor de 60%, determinado gravimétricamente. Se observa un pico ancho del polímero en su fase (002) a $2\theta = 26.0^\circ$ dentro de la cadena del polipirrol. A 1000°C se empiezan a notar otras fases del carbón, atribuidas a la fase (100), pudiendo atribuirse a una grafitización del polímero.

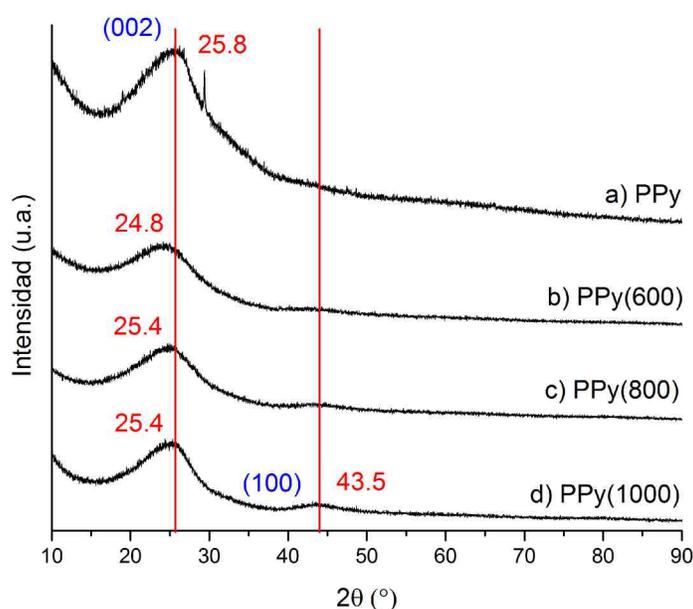


Figura 22. Difractogramas XRD para **(a)** PPy, **(b)** PPy(600), **(c)** PPy(800), y **(d)** PPy(1000).

En la Figura 23 se comparan los difractogramas del grafito, OG y sus distintos tratamientos térmicos. Se observa un desplazamiento hacia la izquierda de la fase (100) a (002) indicando que la mayor parte del agua y grupos funcionales se ha reducido de OG. Con los tratamientos térmicos posteriores se observa una mayor reducción a 800°C , aunque no es completa. Finalmente, a 900 y 1000°C el pico a $2\theta = 26.5^\circ$, similar al del grafito es un indicador de la casi completa reducción de los grupos funcionales de oxígeno y re-estructuración (cristalina, sp^2) del material.

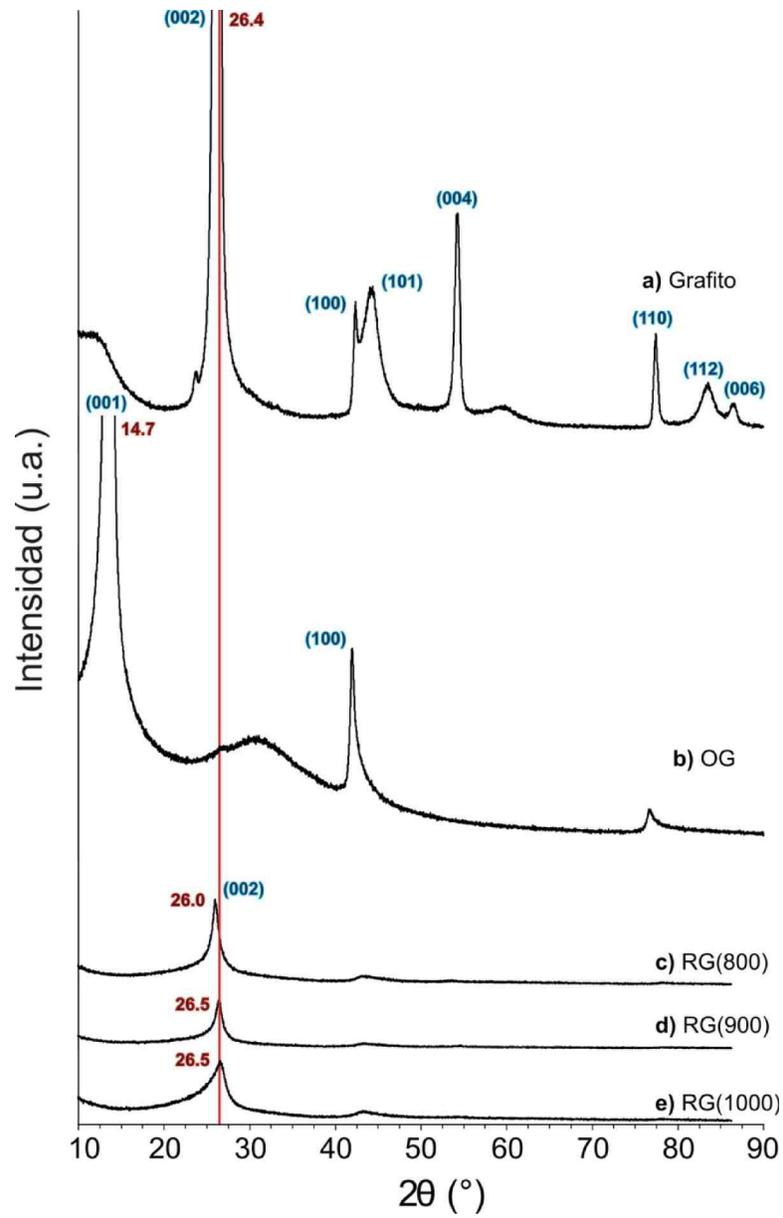


Figura 23. Difractogramas XRD para **(a)** Grafito, **(b)** OG, **(c)** RG(800), **(d)** RG(900), y **(e)** RG(1000).

5.2.3 Espectroscopía Raman

Se realiza un análisis Raman para los compuestos con OG/PPy y su comparación con los materiales reducidos y el polipirrol para observar el cambio en los enlaces sp^2 y sp^3 por el efecto de la temperatura ya la presencia del polímero.

Se realizó la deconvolución de las señales Raman como se describe en el trabajo realizado por Ma, *et al* [48]. Entre 1190 y 1200 cm^{-1} se encuentra la región con fases sp^3 , en ca. 1350 cm^{-1} se localiza la banda-D descrita como una consecuencia de la ruptura simétrica de los átomos de carbón localizados en los bordes de las hojas de grafito, la banda centrada en 1500 cm^{-1} representa las fases sp^2 , entre 1570 y 1580 cm^{-1} se encuentra la banda-G que contiene las vibraciones dentro del plano de átomos de carbono con enlaces sp^2 , y finalmente en 1620 cm^{-1} la banda-D' representa los defectos inducidos; las razones I_D/I_G se calculan en este trabajo con el valor máximo de las bandas, indicadas en el gráfico en color rojo para la banda D y en verde para la banda G.

En la Figura 24, se muestra la comparación de los espectros Raman, donde el grafito presenta una alta concentración de sitios sp^2 en la banda G en 1576 cm^{-1} comparada con la banda D a 1327 cm^{-1} asociada con los sitios sp^3 con un índice I_D/I_G de 0.48, el cual es un valor relativamente alto comparado con otras morfologías de grafito (más cercanas a cero, ej. I_D/I_G 0.3 [48]), posiblemente debido a que éste se encuentra en forma de polvo. Cuando el grafito se oxida (OG) la concentración de sitios sp^3 aumenta, incrementando el índice I_D/I_G a 1.88 debido a la adición de defectos en su superficie por la adición de los grupos funcionales, con el incremento también de D'. Con la síntesis del polipirrol el índice aumenta a I_D/I_G 3.11 con aún más defectos y un incremento de D' mayor. Finalmente, con el tratamiento térmico, el índice se reduce hasta I_D/I_G 1.63 con una reducción de D', el valor es mayor que el grafito lo cual puede ser un efecto por la presencia del carbón amorfo del polímero después del tratamiento térmico. El polipirrol por si solo presenta bandas interesantes que describen su estructura molecular como se

observó en el trabajo realizado por Li *et al* [49] en el cual la banda localizada en ca. 1607 cm^{-1} se asocia con el estiramiento C=C de la cadena del polímero. Las bandas en 1394 y 1323 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento anti-simétrico C-N y a 1257 cm^{-1} se asigna el estiramiento C-H del anillo dentro del plano. Finalmente, a 929 y 982 cm^{-1} las bandas se asocian a las deformaciones del anillo y en 1046 - 1076 cm^{-1} la deformación simétrica dentro del plano C-H. Sin embargo, cuando el polímero se sintetiza sobre el OG, la intensidad de estas señales es menor.

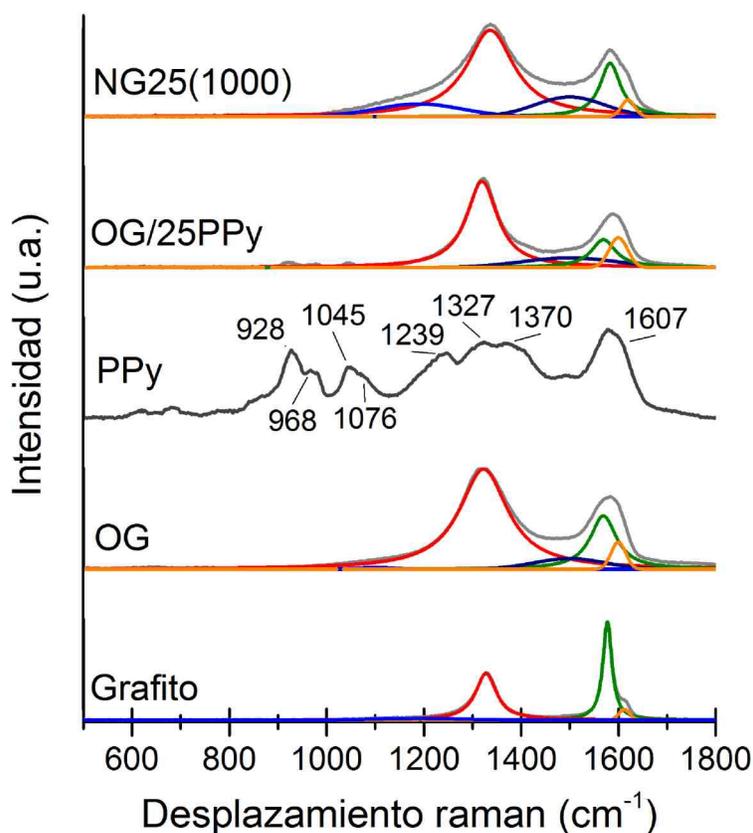


Figura 24. Comparativo del espectro Raman para Grafito, OG, PPy, OG/PPy y NG25(1000).

5.2.4 Análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Con la técnica de BET, se evaluó el área superficial y porosidad de algunos materiales de la etapa 2. La Figura 25 muestra la comparación de los isothermas para RG(1000) con un área superficial de $357.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y NG25(1000) para el cual su área se reduce a $139.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Observando los datos del análisis BET en la Tabla 5, el volumen del poro disminuye en gran medida, mientras que el radio de poro promedio se incrementan ligeramente con la adición del polímero en el compuesto. El mismo caso se da con el dopado del carbón Vulcan[®] (XC-72) por lo que, en ambos soportes, el cambio en sus propiedades morfológicas se debe a las estructuras grafitizadas remanentes del polímero posterior al pirolizado.

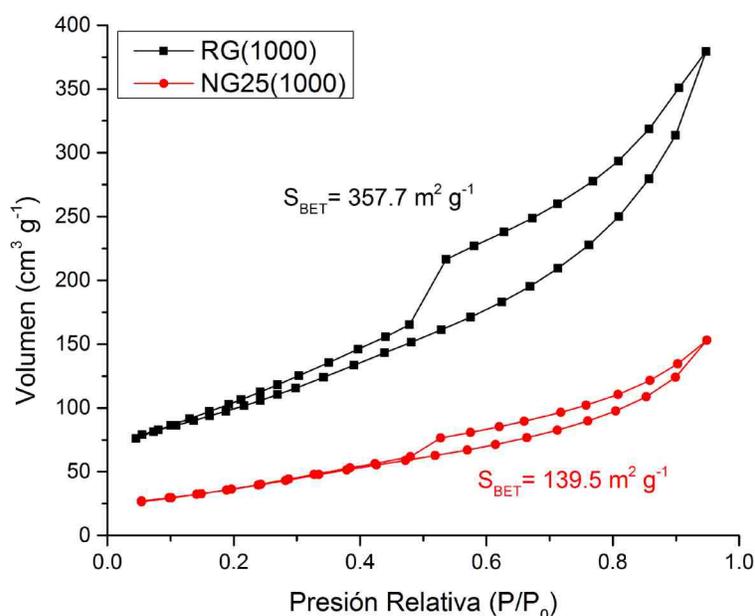


Figura 25. Comparación de isothermas BET para RG(1000) y NG25(1000).

Tabla 5. Resultados del análisis BET.

Muestra	Área de superficie $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Volumen de poro en $P/P_0 = 0.95$ cc g^{-1}	Radio de poro promedio nm
Carbón Vulcan XC-72	301.0	0.3336	2.217
NC25(1000)	103.4	0.1342	2.596
RG(1000)	357.7	0.5870	3.282
NG25(1000)	139.5	0.2367	3.394

5.2.5 Microscopía Electrónica y análisis elemental (EDS)

Se realizó el análisis de la morfología de los materiales con microscopía electrónica de barrido (SEM) primero, para el grafito y el OG (Figura 26a,b), y con SEM de emisión de campo (FE) para el óxido de grafito, polipirrol y el compuesto pirolizado NG25(1000) (Figura c,d,e,f).

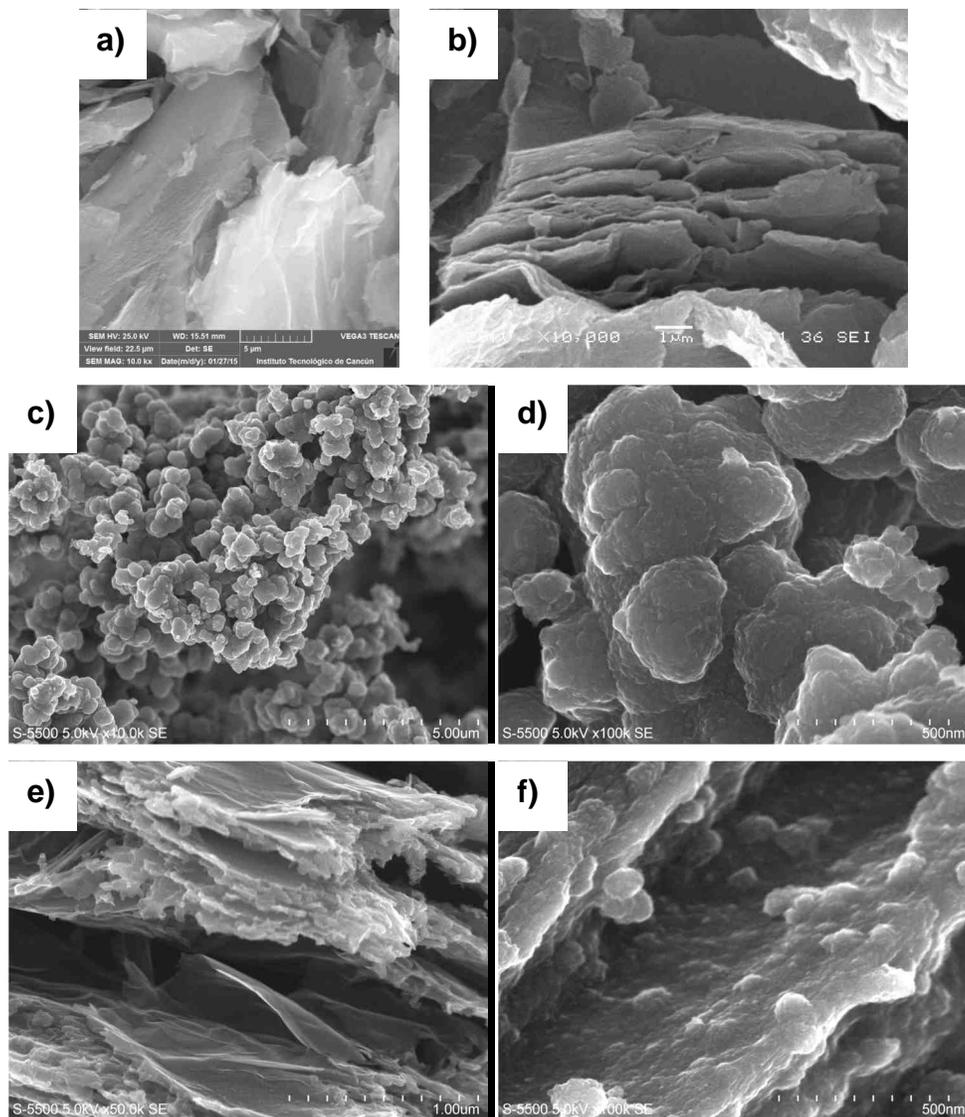


Figura 26. Micrografías SEM para **a)** Grafito, **b)** OG y SEM-FE para **c,d)** Polipirrol y **e,f)** NG25(1000).

Primero, en la Figura 26.a, se observan los empaquetamientos compactos de los laminados del grafito. Con la oxidación del grafito (Figura 26.n) se observa cierto grado de separación entre las láminas, fenómeno observado también en las pruebas de DRX. Luego, en la Figura 26.c se puede observar que el polipirrol forma aglomerados; sin embargo, al usar un zoom a 100kx (Figura 26.d) podemos ver que los aglomerados están a su vez formados por estructuras más pequeñas de polímero. Cuando se utiliza el grafito para soportar el polímero (Figura 25.f) se observa que el polipirrol actúa como un recubrimiento de la lámina exfoliada de grafito pero, a su vez, formando también aglomerados en ciertas zonas. En la Figura 25.e se observa también que existen zonas exfoliadas donde no hay presencia del polímero.

Luego, en la Figura 27, se muestra una comparación de la morfología de los compuestos PPy/OG con diferente proporción en peso y su posterior expansión térmica a 1000°C con SEM. Los aglomerados del polipirrol se muestran distribuidos sobre las capas externas del grafito (marcado con rojo), y posterior a su expansión también pueden observarse dichas estructuras, aunque en menor medida. Como se ha observado con la caracterización de FTIR y DRX, los enlaces de polipirrol, y su estructura química, se pierden con el tratamiento térmico de pirolizado, teniendo como resultado estructuras de carbón grafitizado por las altas temperaturas.

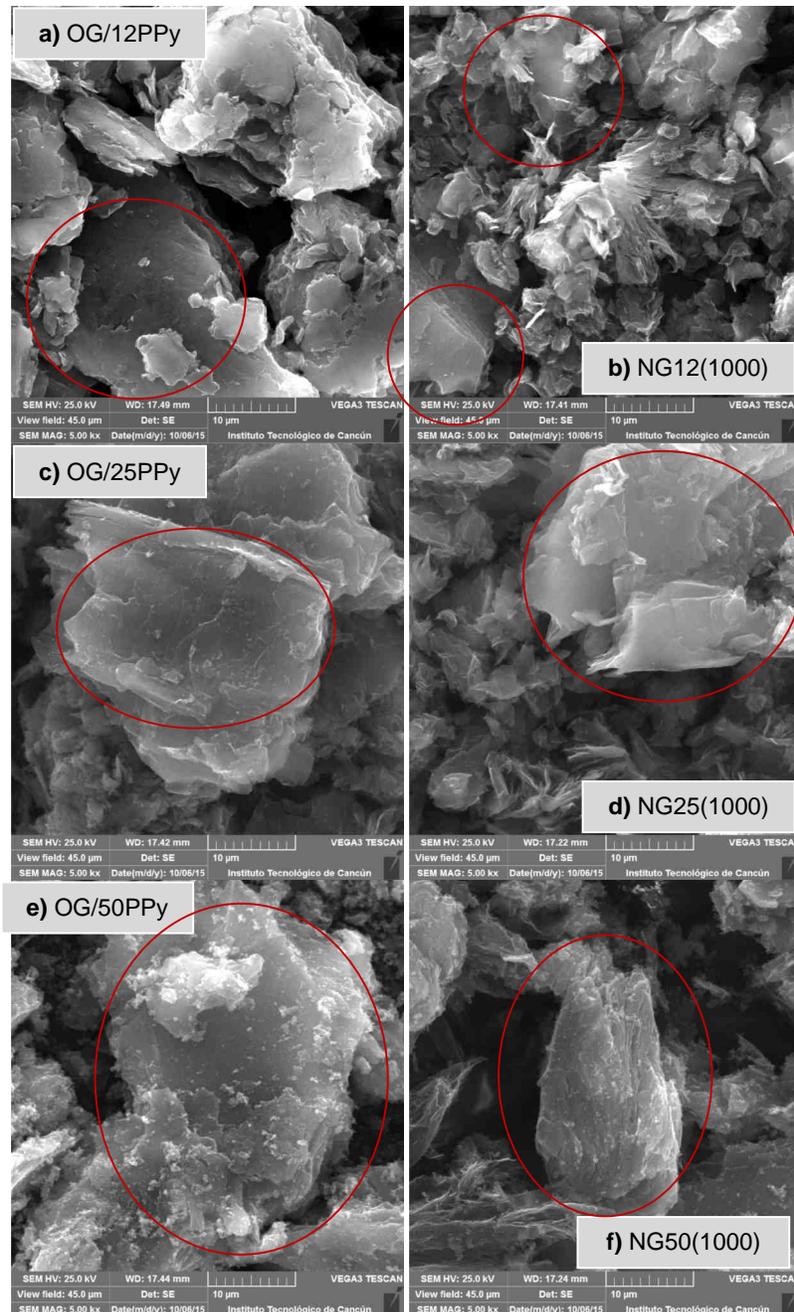


Figura 27. Micrografías SEM a 5000x de **a) OG/12PPy**, **b) NG12(1000)**, **c) OG/25PPy**, **d) NG25(1000)**, **e) OG/50PPy**, **f) NG50(1000)**.

La cuantificación del análisis elemental EDS realizada con el microscopio electrónico de barrido (SEM) para los compuestos sintetizados OG/PPy y sus posteriores tratamientos térmicos, se muestran en la Tabla 6. Se observa en los compuestos con OG sin expandir que con el incremento de la proporción de

polipirrol disminuye la cantidad de oxígeno. También, el contenido de oxígeno disminuye con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico para una concentración fija de PPy (NG25). Así mismo, el oxígeno residual aumenta en los tratamientos de 1000°C mientras menor sea la cantidad del polímero en el compuesto.

Tabla 6. Análisis elemental EDS para OG/PPy tratamientos térmicos.

Muestra	Elemento [%p/p]		Muestra	Elemento [%p/p]		Muestra	Elemento [%p/p]	
	C	O		C	O		C	O
12PPy/OG	69.2	30.8	NG25(800)	93.5	6.5	NG12(1000)	93.2	6.8
25PPy/OG	70.8	29.2	NG25(900)	94.7	5.3	NG25(1000)	95.8	4.2
50PPy/OG	73.1	26.9	NG25(1000)	95.8	4.2	NG50(1000)	94.9	5.1

Finalmente, se realiza una comparación de la morfología en microscopía electrónica de transmisión (TEM) para RG(1000) y NG25(1000) en la Figura 28.

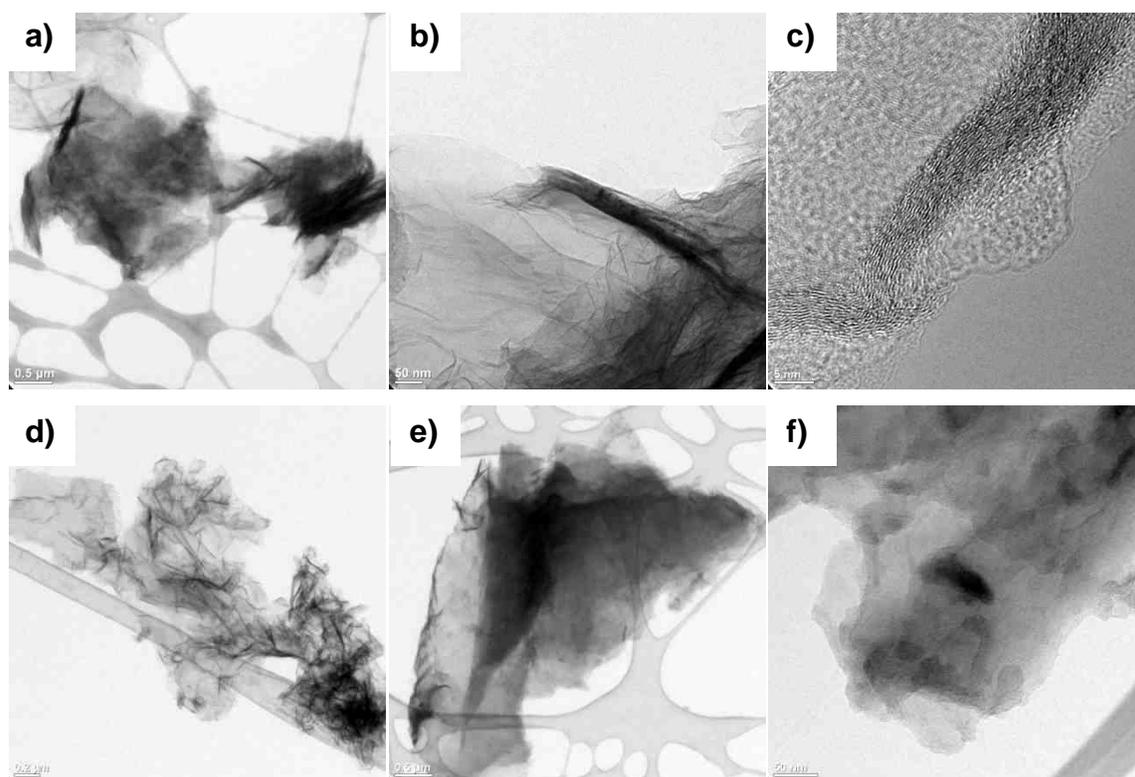


Figura 28. Micrografías TEM para **a,b,c)** RG(1000) y **d,e,f)** NG25(1000).

En la Figura 28.a Se observa primero una lámina de grafito expandido del RG(1000), con pliegues y secciones las cuales, debido a su transparencia, se puede determinar cuentan con un número bajo de capas, como se puede apreciar en la Figura 28.b. Luego, al cuantificar el número de capas en el acercamiento de la Figura 28.d, se obtiene un aproximado de 18 capas, valor cercano al cálculo teórico de 16, utilizando la ecuación de Scherrer y los datos experimentales de XRD para RG(1000). Después, en la micrografía de la Figura 28.d se observa primero la hoja estirada y con pliegues del NG25(1000) para luego, al realizar un acercamiento en las Figuras 28 e y f, observar secciones más oscuras sobre la capas externas del grafito expandido que pertenecen a los aglomerados de polímero grafitizado, tal como se observó en el SEM de emisión de campo.

5.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se evaluaron los materiales compuestos OG/PPy y sus tratamientos térmicos con XPS para verificar el contenido y la naturaleza de los enlaces formados con nitrógeno (N1s) a través del proceso de dopado así como los enlaces con carbón (C1s). La deconvolución en este caso se realizó con el software integrado del equipo de medición, bajo la condición de que todos los picos fueron adaptados para tener el mismo ancho, y con la energía de enlace reportada en la literatura ^[32, 33]. En la Figura 29 se realiza la comparación de los resultados la señal C1s para el OG y para los materiales dopados con nitrógeno. En la Tabla 7 se presenta la cuantificación de los enlaces específicos.

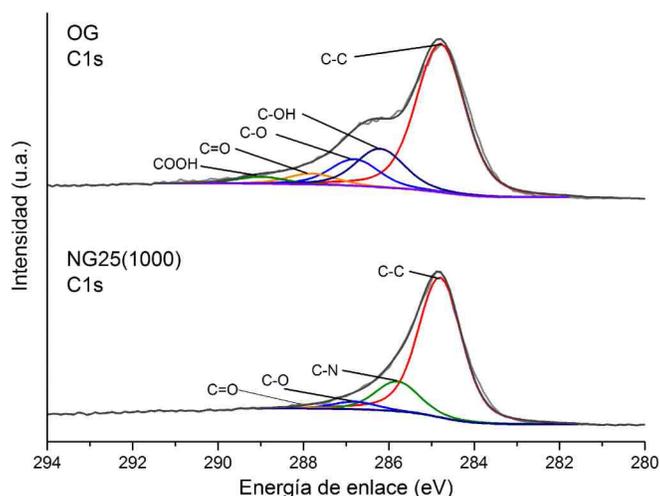


Figura 29. Comparación de la señal del XPS C1s para el OG y NC25(1000).

Tabla 7. Concentración atómica de los enlaces específicos para C1s.

Muestra	C [%At]	C [%At]						N [%At]	O [%At]
		C-C	C-O	C=O	C-OH	COOH	C-N		
OG	87.24	55.99	10.05	4.10	14.50	2.60	-	-	12.76
NG25(800)	92.02	64.24	4.86	1.59	-	-	21.33	5.58	2.39
NG25(1000)	95.02	74.49	4.01	0.63	-	-	15.89	3.13	1.85

Por lo general, los materiales obtenidos registraron una pérdida en peso de alrededor del 40 %p/p atribuida a la pérdida de H₂O y CO₂ en las etapas iniciales del calentamiento entre 150-300 °C, y CO y H₂ entre 350-800 °C en correspondencia a los resultados reportados por Botas *et al.*^[40].

Durante el proceso de calentamiento, los grupos funcionales de oxígeno se descomponen y producen gases que generan un aumento de presión entre capas adyacentes de los laminados del OG, como resultado de la pérdida abrupta de agua y grupos oxidados en la forma de CO y CO₂. La exfoliación térmica (*expansión*) ocurre entonces cuando la presión acumulada de los gases excede la atracción interlaminar por fuerzas de Van der Waals ^[40].

Por otro lado, el dopado con nitrógeno sobre la superficie del óxido de grafito se lleva a cabo durante la re-estructuración del polipirrol con el tratamiento térmico. El nitrógeno ocupa las vacancias en los defectos superficiales antes generados por los grupos funcionales de oxígeno que evolucionan en forma de gas, abandonando la superficie del grafito ya reducido ^[41].

Además del enlace predominante C-C (284.8 eV), el enlace con mayor concentración en el OG es el C-OH (286.2 eV) el cual desaparece completamente incluso en el tratamiento a 800 °C. Con los tratamientos térmicos y de dopado con nitrógeno se observa también la formación de enlaces C-N (285.8 eV). Los

enlaces C-O (286.8 eV) y C=O (287.8 eV) se encuentran presentes aún con el tratamiento a la mayor temperatura de 1000°C, sin embargo también se observa que la concentración atómica de nitrógeno disminuye entre los 800 y 1000°C.

Para analizar los enlaces con nitrógeno, en la Figura 30 se analiza la señal N1s para los compuestos con 25 %p/p y 50 %p/p de Ppy soportado en OG, con tratamiento de dopado a 800°C y 1000°C para observar tanto el efecto de la cantidad de polímero como el efecto de la temperatura. En la Tabla 8 se presenta la cuantificación de los enlaces específicos.

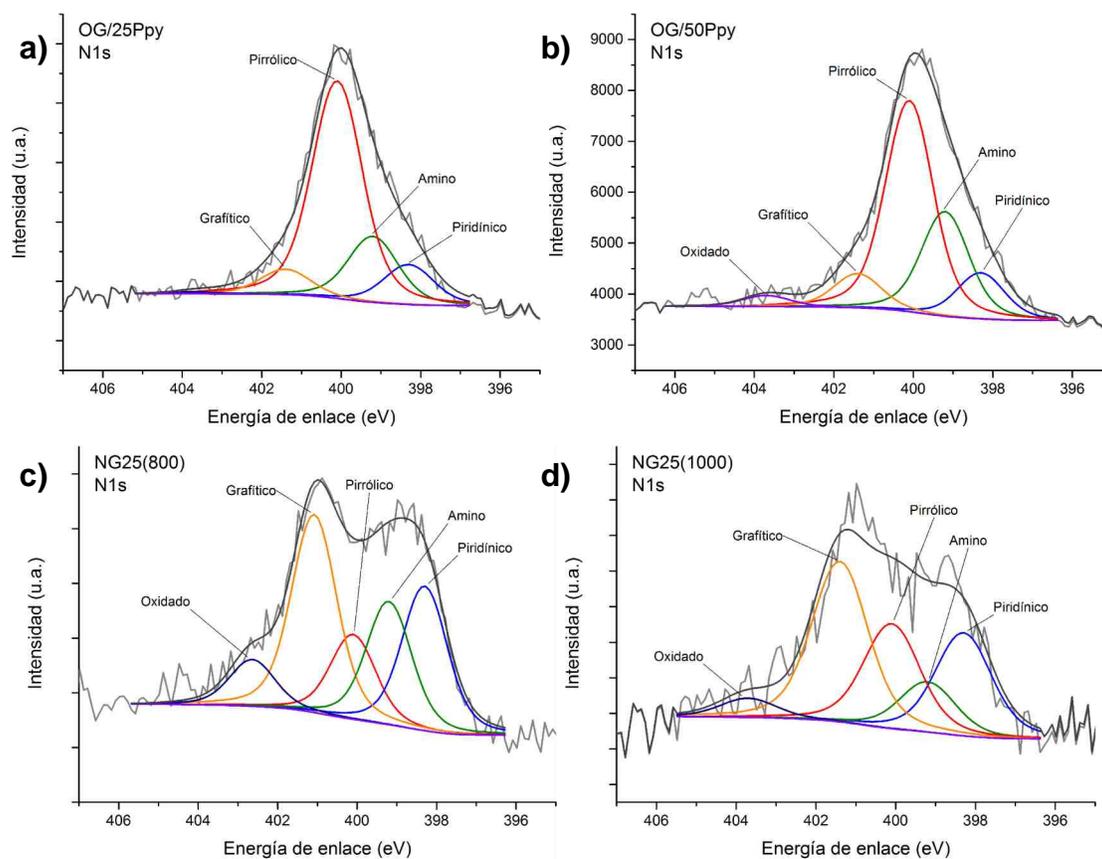


Figura 30. Comparación de la señal N1s de los materiales evaluados con XPS.
a) OG/50PPy, b) OG/50PPy, c) NG25(800) y d) NG25(1000).

Tabla 8. Concentración atómica de los enlaces específicos para N1s.

	C [%At]	O [%At]	N [%At]					N [%At]
			Pirrólico	Piridínico	Grafítico	Amino	Oxidado	
OG/25PPy	81.40	10.04	5.34	0.98	0.62	1.62	-	8.56
NG25(800)	92.02	2.39	0.79	1.35	1.85	1.15	0.44	5.58
NG25(1000)	95.02	1.85	0.78	0.77	1.20	0.38	-	3.13
OG/50PPy	78.25	9.43	6.40	1.39	1.03	3.17	0.33	12.32
NG50(800)	93.93	2.94	0.84	0.81	1.21	0.13	0.14	3.13

El enlace con mayor concentración en los compuestos con PPy previo a los tratamientos térmicos del dopado son los Pirrólicos (400.1 eV) correspondientes a la cadena del polímero. Posterior a la reducción térmica y dopado con nitrógeno, los enlaces importantes formados son los grafíticos (401.4 eV), los cuales se plantea son uno de los principales contribuyentes para la RRO en el catalizador [32]. En ambos casos los enlaces piridínicos (398.3 eV) tienen el segundo mayor aporte a la concentración atómica de nitrógeno en los compuestos.

La reducción significativa del grupo pirrólico posterior a los tratamientos térmicos indica de que la estructura del PPy no tiene buena estabilidad térmica y las cadenas se rompen, por lo que los enlaces previos con nitrógeno pueden ocupar las vacancias de los enlaces con oxígeno reducidos durante el tratamiento térmico (pirólisis). El análisis de FTIR también muestra que aún desde los 600°C los enlaces indicadores de la estructura del polipirrol se pierden por completo. Finalmente, los nitrógenos que son liberados son anclados en la superficie funcionalizada del grafito exfoliado formando distintos tipos de enlaces nuevos (Tabla 8).

5.2.7 Voltamperometría Cíclica (VC) y lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio (EDR)

Con la evaluación electroquímica se observa el desempeño de los materiales hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Primero, con VC, se compara el potencial máximo de RRO con el valor máximo del pico en la zona de reducción. Después, con el EDR se compara directamente la cinética de la reacción, tanto con el valor de la corriente límite (i_l), que nos indica la rapidez de la reacción, como con el potencial de media onda ($E_{1/2}$).

En la Figura 31 se presenta una comparación de los últimos ciclos en VC de las atmósferas de N_2 y de O_2 para los materiales que forman del compuesto NG25(1000), donde se observa cómo sus partes por separado, y bajo las mismas condiciones de tratamiento a $1000^\circ C$, no tienen el mismo desempeño que el material compuesto.

El máximo potencial de reducción de oxígeno, representado por el pico en la zona de reducción en la atmósfera de O_2 , es de 0.608V para el PPy(1000), de 0.644V para RG(1000) y de 0.780 para NG25(1000), mostrando que el desempeño del compuesto es mejor que el de sus componentes por sí solos. Esta mejora en el desempeño hacia la RRO se observa mejor en las pruebas de electrodo de disco rotatorio (EDR, Figura 31.d), donde se agregan líneas teóricas de cinética de reacción de $2e^-$ y $4e^-$, de acuerdo a la corriente límite de difusión a 900rpm. El compuesto NG25(1000) tiene un potencial de media onda ($E_{1/2}$) más positivo, así como también una corriente límite (de difusión, i_d) mayor, es decir, tiene una mayor cinética hacia la RRO. Es interesante destacar que los compuestos por sí solos no tienen el mismo desempeño del material compuesto, por lo que las condiciones de síntesis y dopado, así como el cambio de la morfología del polipirrol y su buena distribución sobre el soporte observada en SEM pueden ser los promotores del aumento en el desempeño electroquímico hacia la RRO.

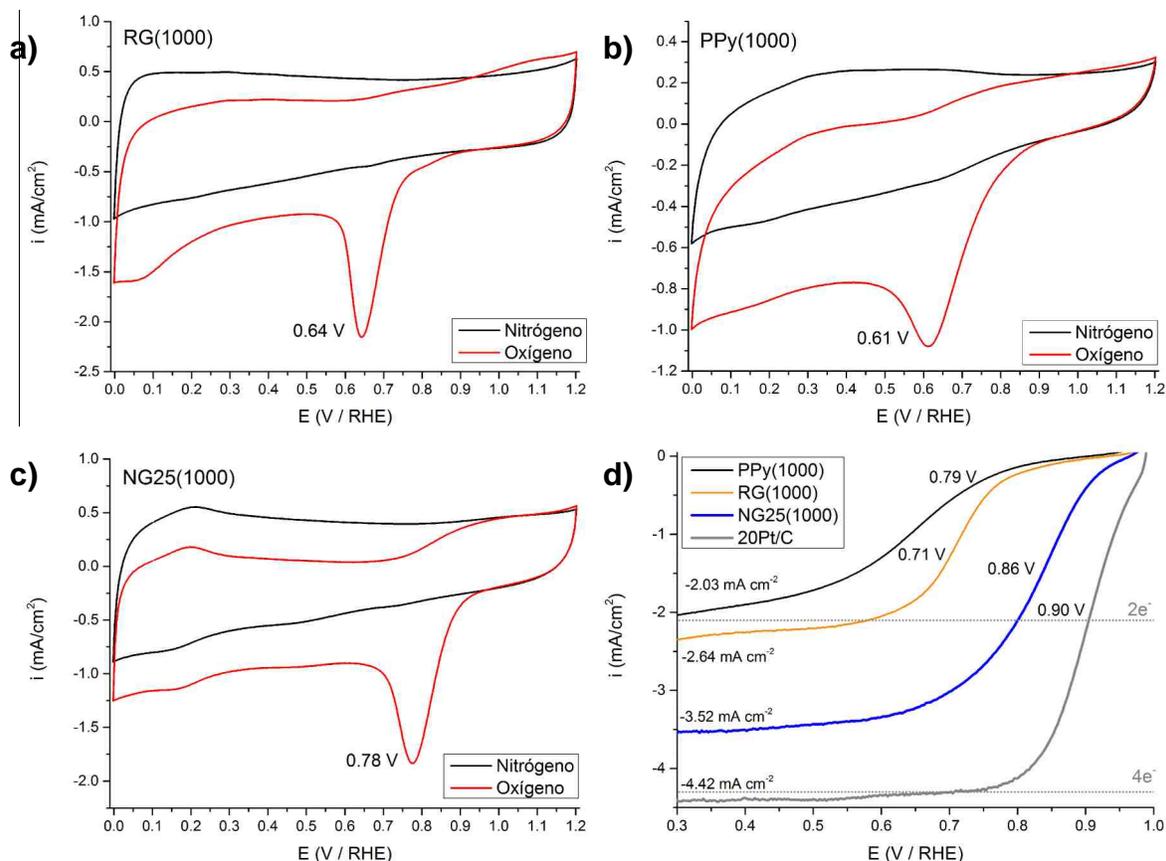


Figura 31. Comparación de VC en atmósferas de O_2 y N_2 , 0.1M KOH, 0-1.2 V/RHE, $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para **a)** PPy(1000), **b)** RG(1000), **c)** NG25(1000) y **d)** VL EDR.

En la Figura 32 se compara el efecto que tiene la temperatura del tratamiento térmico (dopado con nitrógeno) en el desempeño electroquímico de los compuestos. El potencial máximo de reducción de oxígeno para los materiales fue de 0.764 V para NG25(800), 0.781 V para NG25(900) y 0.812 V para NG25(1000). En este se observa una tendencia donde el potencial de reducción de oxígeno aumenta con el incremento de la temperatura de tratamiento durante el pirolizado, posiblemente debido a la formación de enlaces de nitrógeno más específicamente activos hacia la ORR, o puede estar relacionado a la conductividad eléctrica.

En la comparación de la voltamperometría lineal con EDR (Figura 32.d), es importante destacar el cambio del comportamiento de la cinética con la temperatura de 1000°C , tanto en el potencial de inicio de reacción, como en la

estabilidad de la corriente límite, que de nuevo se puede relacionar con los cambios importantes de los enlaces de nitrógeno detectados en XPS, donde se conservan los grupos gráfiticos como los de mayor concentración.

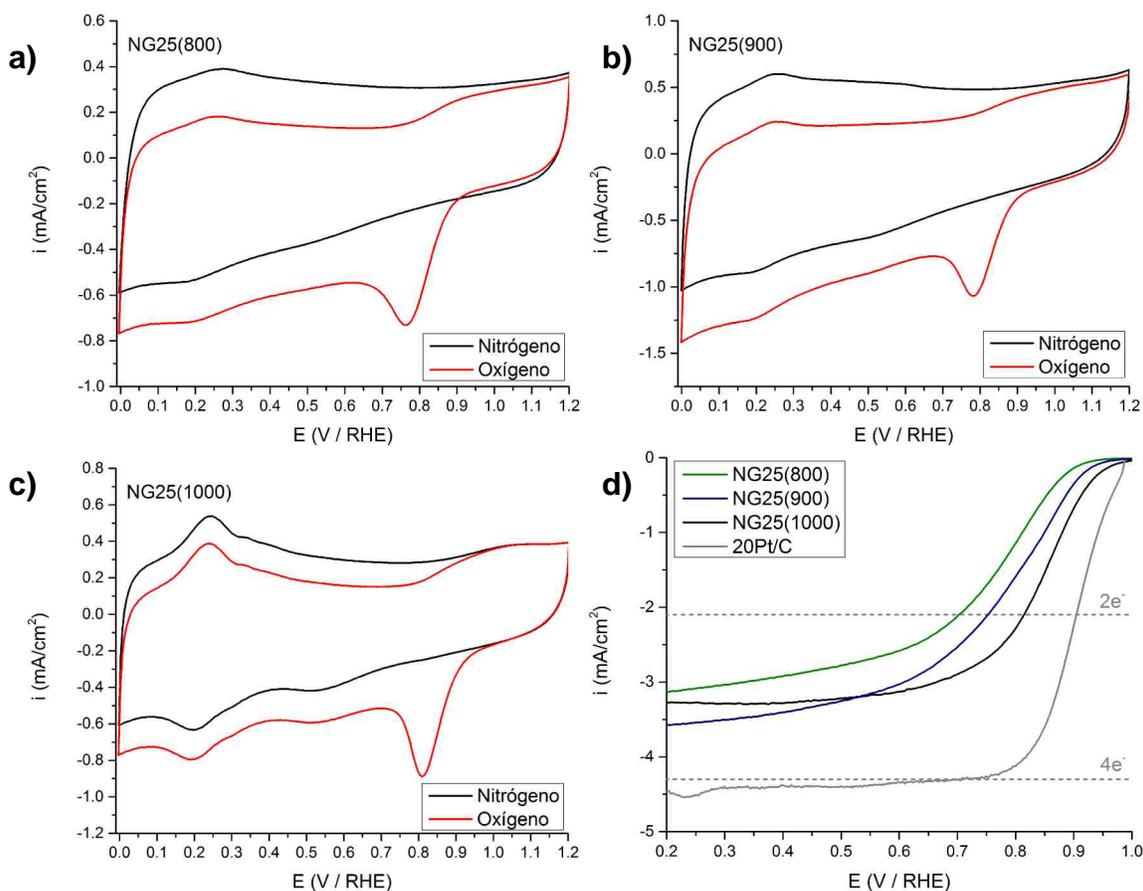


Figura 32. Comparación de VC en atmósfera de O_2 y N_2 a 50 mVs^{-1} en 0.1 M KOH para **a)** NG25(800), **b)** NG25(900), **c)** NG25(1000) y **d)** VL EDR a 900rpm.

En la Figura 33 se compara el efecto que tiene el contenido de polipirrol (%p/p), a 1000°C , sobre el desempeño hacia la RRO. El potencial máximo de reducción de oxígeno para los materiales fue de 0.783 V para NG12(1000), 0.812 V para NG25(1000) y 0.777 V para NG50(1000). El material con las condiciones a 25 %p/p de polipirrol y 1000°C de tratamiento térmico muestra el mejor potencial de reducción de oxígeno en medio alcalino en VC y al observar la cinética en la Figura 33.d se confirma que el NG25(1000) tiene tanto el mejor potencial de

reducción de oxígeno, como el mejor potencial de media onda y corriente límite de los materiales obtenidos hasta el momento.

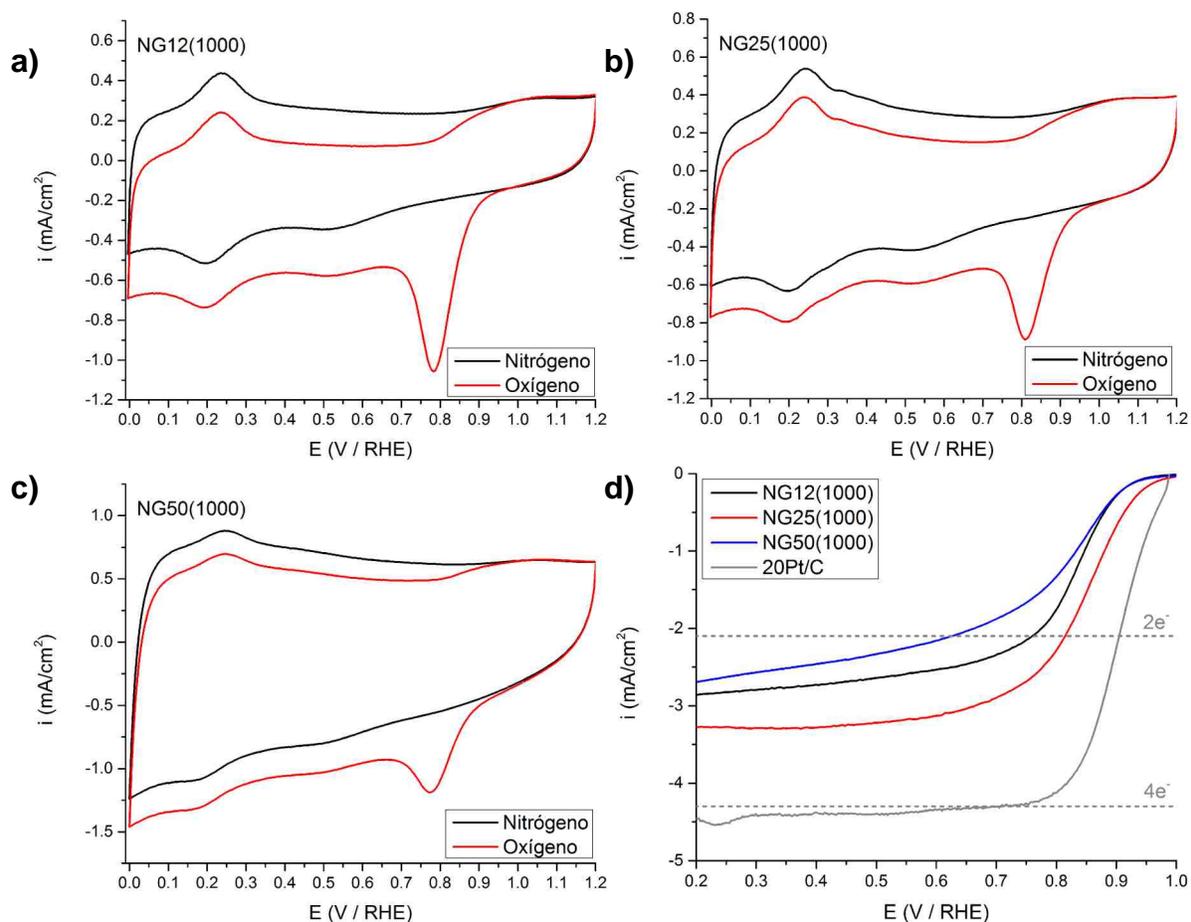


Figura 33. Comparación de VC en atmósfera de O₂ y N₂ a 50 mVs⁻¹ en 0.1MKOH para **a)** NG12(1000), **b)** NG25(1000), **c)** NG50(1000) y **d)** VL EDR a 900rpm.

De la misma forma, al observar los valores de Tabla 9, el NG25(1000) tiene el potencial de media onda (tomado del análisis EDR) más positivo.

Tabla 9. Potencial de media onda ($E_{1/2}$) de los compuestos en la etapa 2.

Material	NG12(1000)	NG25(800)	NG25(900)	NG25(1000)	NG50(1000)	20Pt/C
$E_{1/2}$, V/RHE	0.83	0.81	0.84	0.86	0.85	0.90

5.2.8 Koutecky-Levich (K-L) y potencial de curvas Tafel

Al graficar el potencial de las curvas Tafel a una corriente fija, podemos observar la diferencia en el desempeño de los materiales dopados hacia la RRO en la Figura 34.a sin los fenómenos de transporte de carga. Para ambas variables, tanto la carga del polímero como la variación de la temperatura de tratamiento térmico, el NG25(1000) muestra el potencial más positivo.

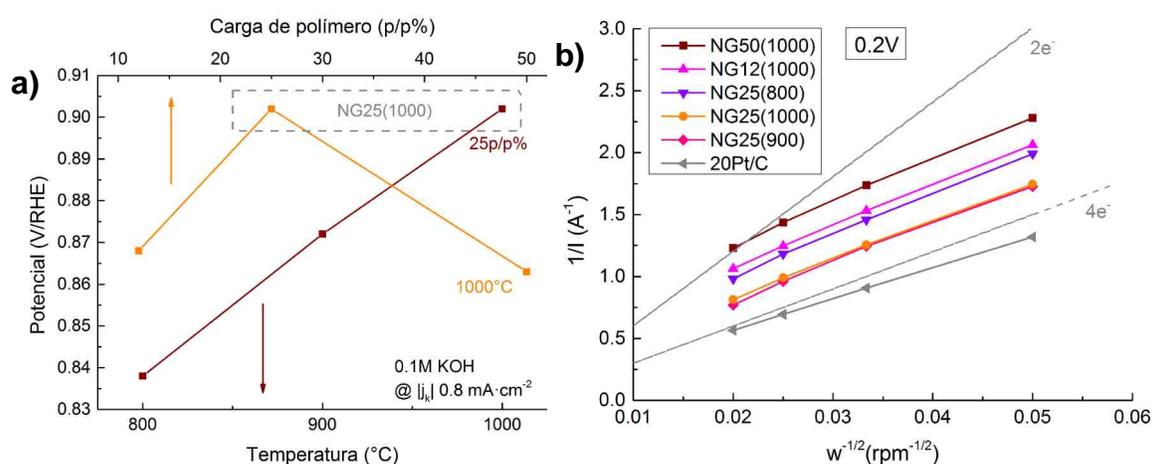


Figura 34. a) Gráfico de potencial de RRO a j_k $0.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tafel) para las condiciones de carga de polímero y temperatura de tratamiento para el grafito dopado y **b)** Gráfico de K-L comparando las condiciones de síntesis del grafito dopado con nitrógeno.

En el análisis de Koutecky-Levich de la misma forma, el NG25(1000) junto con el NG25(900) muestran una cinética de reacción cercana a los $4e^-$ sobre los demás materiales, sin embargo, como vimos en la Figura 34.a, el NG25(1000) tiene mejores propiedades de potencial.

5.3 Caracterización del CoSe sobre soportes dopados. **Etapa 3.**

5.3.1 Difracción de rayos X

La síntesis de los centros metálicos fue evaluada mediante XRD. En la Figura 35 se comparan los XRD de los compuestos con CoSe soportado en, negro de humo Vulcan[®] XC-72 y NG25(1000). El PDF 96-900-8887 correspondiente a CoSe (Freboldita) ^[50], definido como una estructura cristalina hexagonal, se ajusta a los espectros experimentales. Podemos observar también el pico de la fase (002) del carbón presente en el compuesto con NG25(1000). Algunas diferencias en la estructura cristalina del centro metálico puede observarse al cambiar el soporte, en las intensidades de las fases (002) y (012), junto con la región entre $2\theta = 60-65^\circ$ donde las 4 fases son más definidas en el soporte dopado con nitrógeno a diferencia del negro de humo.

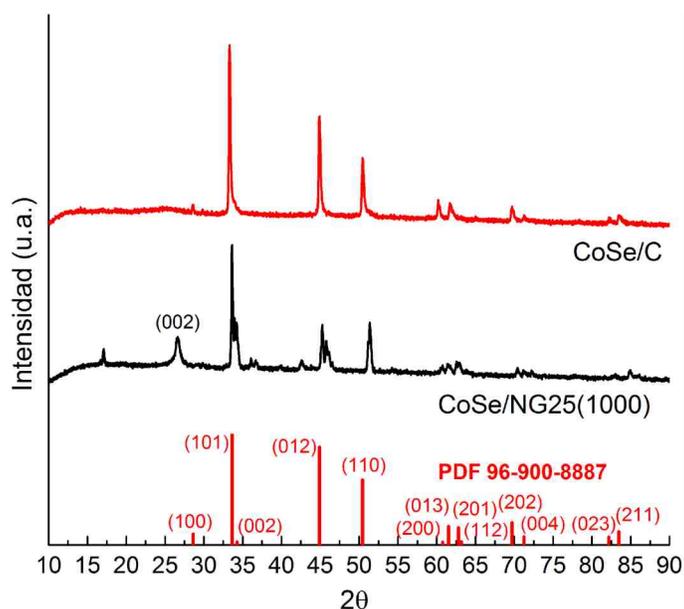


Figura 35. Difractogramas XRD para el CoSe soportado.

5.3.2 Análisis elemental (EDS)

La cuantificación elemental de los compuestos con CoSe, tratados (T) y no tratados (nT), se muestra en la Tabla 10. Aunque se plantea una síntesis de 50 %p/p de CoSe en proporción al soporte en los compuestos, las mediciones con

EDS varían entre 10-18 %p/p. Puede existir variación debido a la inestabilidad del selenio (sublimación) durante el tratamiento térmico.

Tabla 10. Comparación del análisis elemental EDS de los compuestos con CoSe.

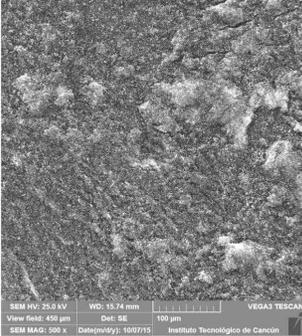
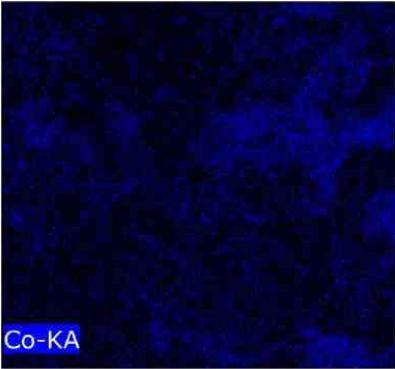
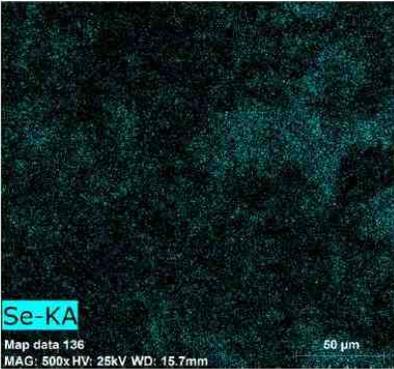
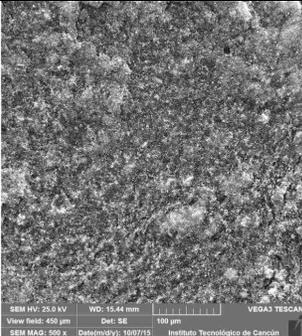
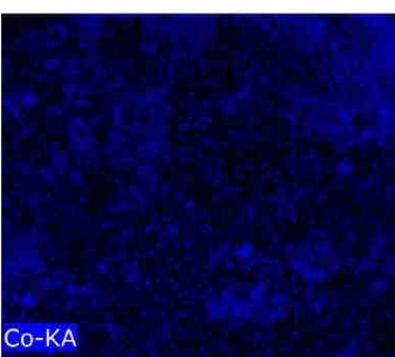
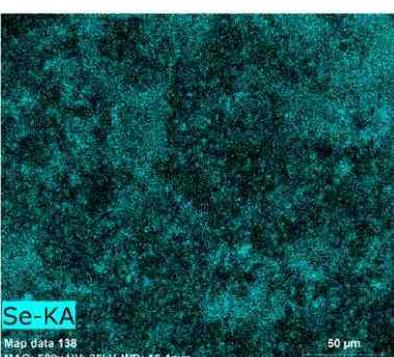
Muestra	Elemento [%p/p]			
	C	O	Co	Se
CoSe/C nT	71.3	19.0	3.4	6.3
CoSe/C T	75.4	7.7	6.7	10.2
CoSe/NC nT	67.8	17.5	5.0	9.7
CoSe/NC T	73.5	7.9	6.9	11.7

El dopado con nitrógeno del soporte de carbón parece tener un efecto positivo en la proporción de CoSe evaluado con EDS, con un aumento en la proporción del centro metálico del 8.9 %p/p antes del tratamiento térmico; sin embargo, sólo existe una pequeña diferencia posterior a la pirólisis del 1.7 %p/p. Adicionalmente, también es interesante observar el aumento en la concentración del oxígeno debido a la síntesis del CoSe, posiblemente resultado de los reactivos usados durante el depósito del calcógeno, la cual se reduce con el tratamiento a 600°C en atmosfera inerte.

5.3.3 Morfología

La morfología de los compuestos con negro de humo Vulcan[®] XC-72 y CoSe también se observaron con microscopia electrónica de barrido (SEM); sin embargo, al no poder observar directamente las partículas metálicas, sólo se pudo realizar un mapeo elemental para evaluar la dispersión y distribución del calcógeno, como se muestra en la Tabla 11. En general, no se observaron aglomerados y la distribución tanto del cobalto y del selenio parece ser homogénea, así como es posible apreciar, de manera cualitativa, una mayor concentración de puntos cuando el soporte es dopado con nitrógeno NC25(1000).

Tabla 11. Mapeo elemental del CoSe con el tratamiento térmico a 600°C.

Micrografía / Material	Mapeo de Co y Se	
 <p data-bbox="235 630 537 667">SEM HV: 25.0 kV WD: 15.74 mm VEGA3 TESCAN View field: 450 µm Det: SE SEM MAG: 500 x Date(m/d/y): 10/07/15 Instituto Tecnológico de Cancún</p> <p data-bbox="324 682 446 714">CoSe/C</p>	 <p data-bbox="581 667 657 699">Co-KA</p>	 <p data-bbox="997 640 1073 672">Se-KA</p> <p data-bbox="997 676 1209 709">Map data 136 MAG: 500x HV: 25kV WD: 15.7mm</p> <p data-bbox="1315 676 1356 693">50 µm</p>
 <p data-bbox="235 1035 537 1073">SEM HV: 25.0 kV WD: 15.44 mm VEGA3 TESCAN View field: 450 µm Det: SE SEM MAG: 500 x Date(m/d/y): 10/07/15 Instituto Tecnológico de Cancún</p> <p data-bbox="251 1087 519 1119">CoSe/NC25(1000)</p>	 <p data-bbox="581 1060 657 1092">Co-KA</p>	 <p data-bbox="997 1039 1073 1071">Se-KA</p> <p data-bbox="997 1075 1193 1108">Map data 138 MAG: 500x HV: 25kV WD: 15.4mm</p> <p data-bbox="1315 1075 1356 1092">50 µm</p>

Se realizó, de la misma manera, evaluación de la morfología con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM-FE), así como mapeo elemental del calcogenuro CoSe soportado en NG25(1000), como se muestra en la Figura 36.

Con la microscopía de alta resolución es posible observar que las partículas de Co (rojo) y Se (verde) están bien distribuidas, en el mapeo, sobre la superficie de las hojas de grafito expandido, con un tamaño de partícula entre 20 y 50nm. De la misma manera, en las Figuras 36c y d, es posible apreciar estructuras hexagonales de las partículas del calcogenuro CoSe, correspondientes a la morfología hexagonal de la asignación Freboldita en el análisis previo de XRD.

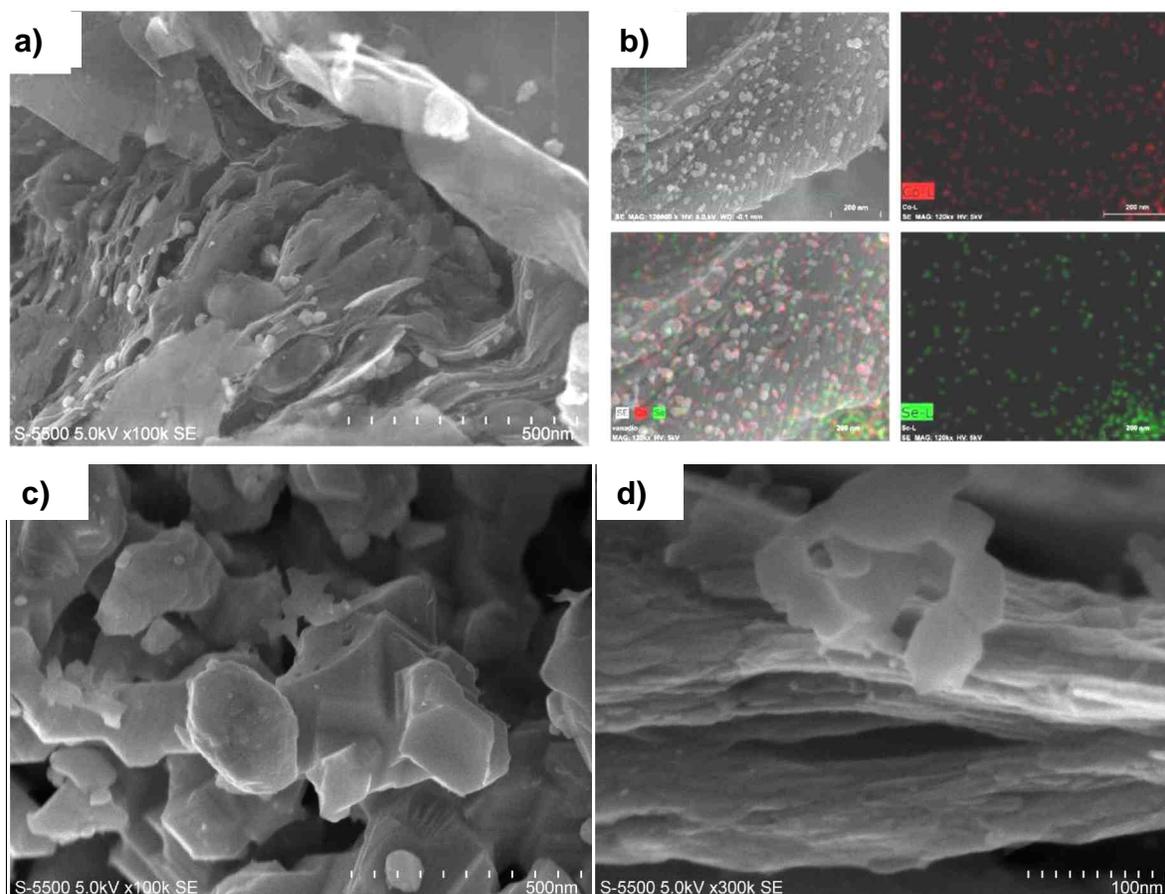


Figura 36. Micrografía SEM-HR para CoSe/NG25(1000), y mapeo elemental.

5.3.4 Voltamperometría cíclica (VC) y lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio (EDR)

En la Figura 37.a se comparan las atmósferas de oxígeno y nitrógeno en VC, para el calcogenuro CoSe (50 %p/p) soportado en NG25(1000), donde se puede apreciar la actividad específica del catalizador en oxígeno, a través del potencial máximo de RRO en el pico de la zona de reducción, con valor de 0.799V, es mayor comparado con el soporte NG25(1000) por si solo.

Observando la cinética de la RRO en la Figura 37.b, se aprecia que el tratamiento térmico (600°C, 4h, Ar) es muy importante para el desempeño del centro catalítico, no solo para remover el selenio inestable (por sublimación), si no que también

ayuda en la formación del complejo CoSe (recristalización), como se ha evaluado también en XRD. Cuando se compara la muestra tratada CoSe/NG25(1000)T600 con el soporte NG25(1000) se observa que no hay mucha diferencia en el potencial de media onda, pero si hay un aumento significativo en la corriente límite (F33.c).

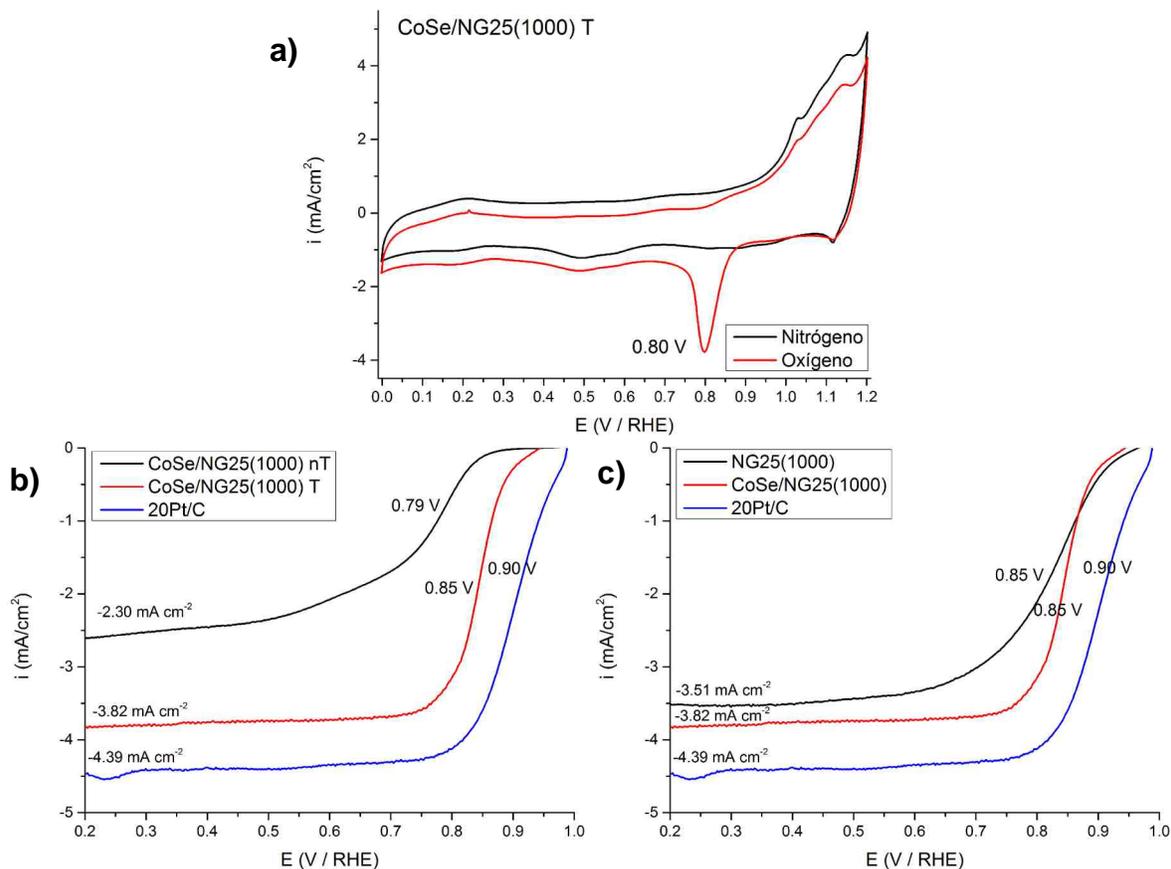


Figura 37. a) VC en O_2 y N_2 , 0.1M KOH, 0-1.2 V/RHE, $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para CoSe/NG25(1000) T, VL-EDR a 900rpm para **b)** CoSe/NG25(1000) nT, CoSe/NG25(1000) T, 20Pt/C y **c)** NG25(1000), CoSe/NG25(1000), 20Pt/C.

Durante las etapas preliminares de síntesis con el calcogenuro CoSe, también se utilizó el negro de humo Vulcan[®] (XC-72) dopado con nitrógeno y sin dopar como soportes. En la Figura 38 se realiza una comparación del carbono Vulcan[®] dopado con nitrógeno usando las mismas condiciones de síntesis del NG25(1000), con 25 %p/p de polipirrol y tratado a 1000°C en Ar, denominado NC25(1000) y de sus componentes.

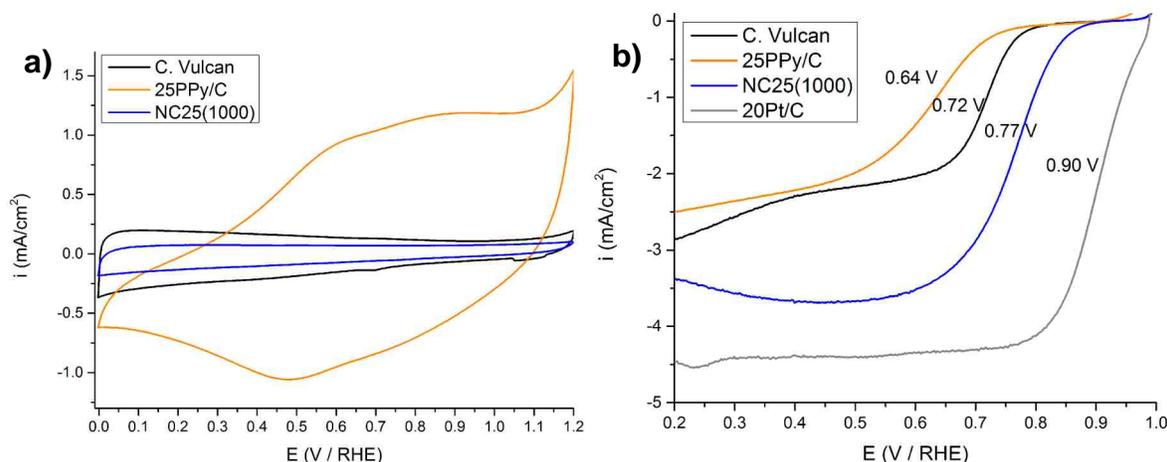


Figura 38. Comparación de **a)** VC en atmósferas de N₂, 0.1M KOH, 0-1.2V vs RHE, 50mV·s⁻¹ y **b)** VL-EDR a 900rpm, 0.1M KOH, atmósfera de O₂, 5mV·s⁻¹, para carbón Vulcan[®], 25PPy/C y NC25(1000).

Con la síntesis del polipirrol, se observa que el compuesto 25PPy/C tiene un incremento en su área de densidad de corriente; sin embargo, dada la forma de la curva en la región de oxidación podemos determinar, de manera cualitativa, que el material tiene una alta resistencia óhmica y que, después del tratamiento térmico, éste regresa de nuevo a un comportamiento similar al del carbón Vulcan[®], menos resistivo y, aunque el área de la densidad de corriente es menor en VC, su comportamiento para la ORR en VL-EDR es mucho mejor, como se observa en la Figura 38b, con desplazamiento de $E_{1/2}$ de 50 mV hasta los 0.77V / RHE. Es necesario destacar que la corriente límite de difusión del NC25(1000) no es estable por debajo de los 400mV, por lo que es posible exista una generación de H₂O₂ asociada, u otras reacciones que afecten la difusión.

Posteriormente, en el CoSe soportado, en la Figura 39.a se observa la comparación en VC de la densidad de corriente del último ciclo en nitrógeno comparando ambos soportes con el CoSe posterior al tratamiento térmico (600°C, 4h, Ar). Se usa una ventana más pequeña (hasta 0.7 V/RHE) para los materiales con CoSe ya que la corrosión electroquímica a mayores potenciales (principalmente del selenio) afecta el desempeño del compuesto. La cinética de la RRO, se muestra en la Figura 39.b además de su comparación con 20 %p/p

platino en carbón (Alfa Aesar, HiSpec3000) y graficando las líneas teóricas de la cinética para $2e^-$ y $4e^-$, mientras la corriente límite se acerca a la línea de $4e^-$, se interpreta como una reacción más rápida y por lo tanto con menor generación de intermediarios (H_2O_2). Se puede apreciar el efecto del dopado con nitrógeno del soporte en el desempeño del CoSe con un desplazamiento positivo del potencial de media onda, además es interesante notar que la corriente límite del CoSe/NC25(1000)T600 se estabiliza a comparación del soporte NC25(1000) por sí solo, por lo que el centro catalítico parece tener el efecto de estabiliza la corriente límite.

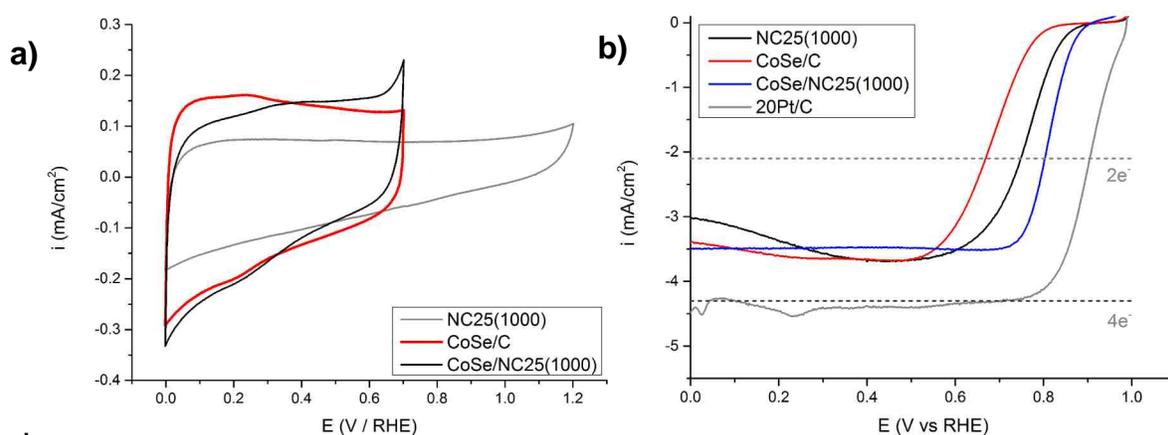


Figura 39. VC en N_2 , 0.1M KOH, 0-1.2 V/RHE, $50mV \cdot s^{-1}$, para **a)** NC25(1000), CoSe/C y CoSe/NC25(1000). **b)** Comparación de VL-EDR a 900rpm, 0.1M KOH, atmósfera de O_2 , $5mV \cdot s^{-1}$, para NC25(1000), CoSe/C, CoSe/NC25(1000) y 20Pt/C.

5.3.5 VL-EDR a 900rpm y curvas Tafel. Etapa 3.

El potencial de media onda en la Figura 40.a indica que, aunque el valor del NC25(1000) es similar al de CoSe/NC25(1000) con 0.85 y 0.86 V / RHE, respectivamente, la corriente límite es mayor con la adición del centro metálico, por lo que la cinética de la reacción mejora con el calcogenuro. La pendiente Tafel (Figura 40.b) de $56.32 mV \cdot dec^{-1}$ es de igual manera mejor que el soporte dopado por sí solo, aunque el potencial, comparado con el platino, aún es menor. El

soporte de carbón dopado NC representa el efecto positivo que tiene usar los enlaces con nitrógeno en la reacción de reducción de oxígeno, y de la misma forma la morfología específica del grafito exfoliado presenta una buena funcionalidad tanto para ser un catalizador sin metales como un buen soporte para centros catalíticos específicos.

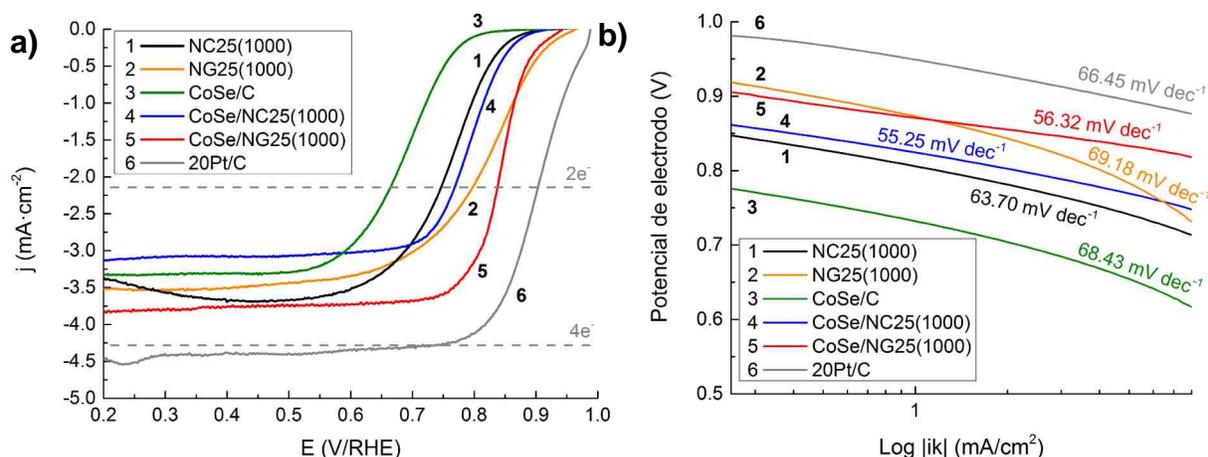


Figura 40. a) VL-EDR a 900rpm para los materiales de la etapa 3, CoSe observando el efecto del soporte y b) curvas Tafel.

Tabla 12. Valores de $E_{1/2}$ a 900rpm para materiales de la etapa 3.

Material	NC25(1000)	NG25(1000)	CoSe/C	CoSe/NC25(1000)	CoSe/NG25(1000)	20Pt/C
$E_{1/2}$, V/RHE	0.77	0.85	0.70	0.80	0.86	0.90

El compuesto CoSe/NG25(1000) muestra la corriente límite más alta en 0.4 V / RHE ($j_l = 3.8 \text{ mA cm}^{-2}$), con $E_{1/2} = 0.86 \text{ V}$, y el mayor potencial de inicio de reacción de 0.92 V, cercano al del platino comercial (20 %p/p Pt/C) con 0.98 V. Comparado con otros trabajos de la literatura en medio alcalino, el trabajo por Unni, *et al*,^[51] reporta 40 %p/p CoSe₂ (fase cúbica) soportado en estructuras de carbón nanométricas denominadas *nanohorns*, (CoSe₂/NCNH) presentan un $E_{1/2}$ of 0.81V / RHE (0.77V / RHE para NCNH), y un potencial de inicio de reacción de 0.9 V / RHE así como una pendiente Tafel de 25 mV dec⁻¹ con una alta tolerancia al metanol, comparado con catalizadores a base de platino. En otro trabajo, por Feng *et al*.^[52] 20 %p/p CoSe₂ soportado en negro de humo no dopado, denominado CoSe₂/C, se reporta un valor de $E_{1/2}$ de 0.71 V / RHE y un potencial de inicio de

reacción de 0.85V / RHE, el cual mostró un mejor desempeño, con el mismo material, comparado con el medio ácido [7] pero menor a soportes de carbón dopados con nitrógeno.

5.3.6 Pruebas en micro celda de combustible de flujo laminar H₂/O₂ (μLFFC)

Durante las pruebas con celda microfluídica (μLFFC por sus siglas en inglés), se comparó el desempeño del platino como ánodo y como cátodo, pero también se evaluó como cátodo los soportes dopados sin metales (Figura 41.a.b.) y el calcogenuro CoSe soportado en grafito exfoliado NG25(1000) y su comparación con carbón Vulcan® (C) y carbón Vulcan® dopado NC25(1000) en la Figura 41.c.d.

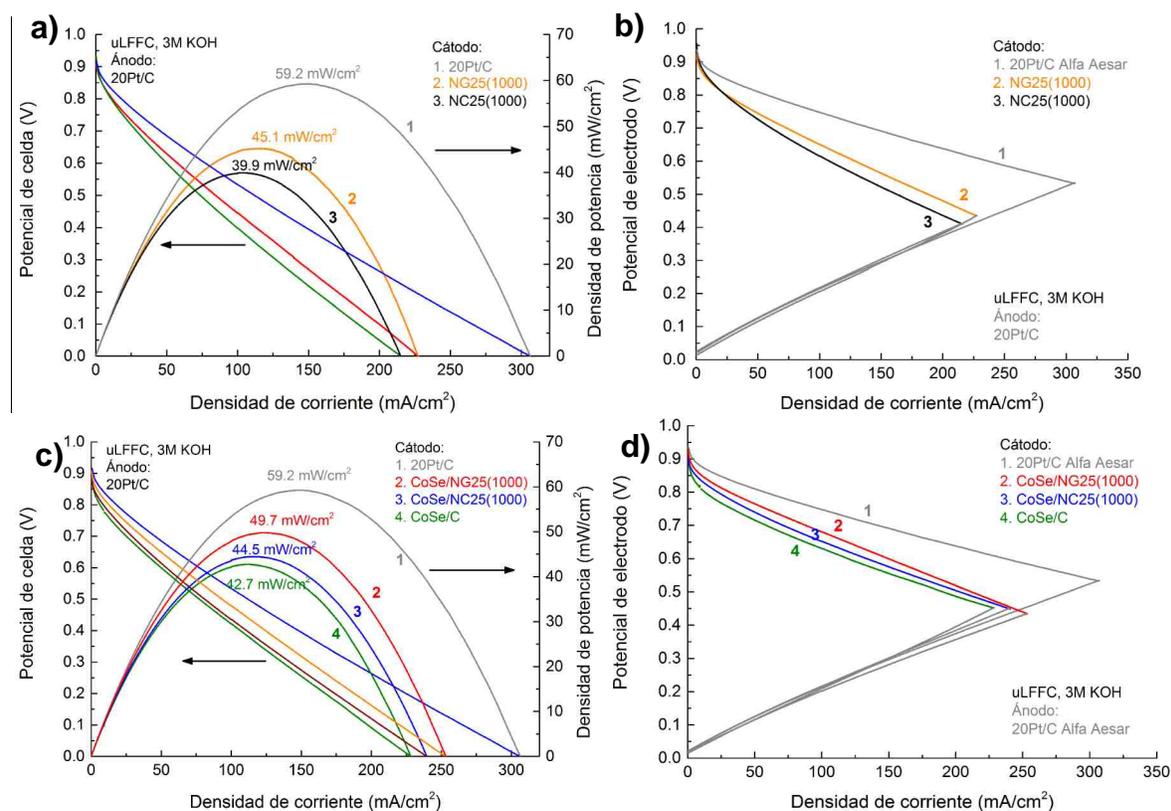


Figura 41. Comparación de la curva característica corriente-potencial y densidad de potencia para una μLFFC, 3M KOH (5mL·min⁻¹), barrido 0.2mA·seg⁻¹, así como el potencial de los electrodos para (Ánodo-Cátodo) Pt-Pt y variaciones en el cátodo de soportes solos y CoSe soportado en los diversos soportes.

La comparación del desempeño de los soportes en la μ LFFC se puede observar en la Figura 41.a donde el NG25(1000), con una potencia máxima de 45.1 mW cm^{-2} , es 11% mayor al NC25(1000), y aunque su desempeño es 24% menor al del platino, es un buen resultado para un catalizador sin centros metálicos. Al usar el mismo ánodo de Pt, la diferencia en el desempeño de la celda se basa en el comportamiento del cátodo, como se puede apreciar en la Figura 41.b. Por su parte, al comparar el desempeño del CoSe con los diferentes soportes en la Figura 41.c el compuesto con grafito dopado con nitrógeno tiene una potencia de 49.7 mW cm^{-2} mejorando en 9% con respecto al soporte solo, y aunque no llega al desempeño del platino, muestra un buen potencial como catalizador no precioso. De la misma forma, en la Figura 41.d, el desempeño de los catalizadores se debe únicamente al comportamiento en el cátodo, y el ánodo de 20 Pt/C permanece igual para todas las pruebas.

Capítulo 6 **CONCLUSIONES**

Con las pruebas de XRD se confirma la obtención del óxido de grafito, con el incremento en la distancia interlaminar, indicado con un desplazamiento del pico (002) hacia la fase (001) del carbón hacia valores de 2θ más bajos. En los análisis de FTIR y XPS se detectó el incremento de concentración de grupos funcionales con oxígeno. La cuantificación realizada con EDX y XPS muestran la efectiva reducción de los grupos funcionales con oxígeno durante el tratamiento térmico/dopado con nitrógeno. Con el XRD es interesante observar que el PPy sintetizado directamente sobre el óxido de grafito incrementa la distancia entre capas de los laminados de grafito desplazando la señal del carbón aún más hacia la izquierda.

Se pudo observar en SEM que las láminas de grafito, antes apiladas, tuvieron un grado de separación, mostrando una morfología tipo acordeón. Al sintetizar el polipirrol sobre el soporte OG, es posible apreciar la formación de aglomerados de PPy sobre las caras externas de los apilamientos del OG, además de la posible formación del polímero en los espacios interlaminares (detectado en XRD). Después de los tratamientos térmicos respectivos, aún se observan estructuras de aglomerados del polímero en las capas separadas del grafito expandido.

Los resultados de XPS de la muestra reducida a 1000°C indican la degradación de los grupos funcionales de nitrógeno pirrólicos, mientras que los grafíticos y piridínicos se mantienen, por lo que, es posible, dichos grupos son los responsables del incremento de la actividad electroquímica hacia la reacción de reducción de oxígeno.

En las pruebas electroquímicas, las condiciones de dopado para el grafito exfoliado NG25(1000) son igualmente efectivas al usarlas en negro de humo Vulcan[®] XC-72, material denominado NC25(1000), el cual presenta un menor

potencial de onda media, (alrededor de 100mV), comparado con NG25(1000) en las pruebas de media celda para la RRO.

En las pruebas electroquímicas, bajo una configuración de media celda, al utilizar los soportes dopados para soportar el calcogenuro, se observó un aumento significativo en el desempeño de la RRO por la presencia del nitrógeno. Este efecto puede darse por el aumento de sitios activos, reducción del tamaño de partícula del calcogenuro, o un efecto sinérgico por la presencia de enlaces específicos de nitrógeno en los sitios activos.

Finalmente, en las pruebas con la micro celda H_2/O_2 de flujo laminar, se observó como el dopado con nitrógeno de los soportes de carbón y la morfología particular del grafito exfoliado mejoran el desempeño electroquímico hacia la reducción de oxígeno del calcogenuro CoSe.

La metodología de dopado usando polipirrol como fuente de nitrógeno en estructuras de carbón es efectiva, las condiciones encontradas tanto en fracción en peso como de la temperatura de tratamiento hacen al NG25(1000) un material interesante para la investigación de catalizadores libres de metales, o con efectos sinérgicos para el soporte de centros catalíticos no preciosos.

REFERENCIAS

1. Ríos, E., et al., *Electrocatalysis of oxygen reduction on $Cu_xMn_{3-x}O_4$ (1.0 x 1.4) spinel particles/polypyrrole composite electrodes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(19): p. 4945-4954.
2. Rajapakse, R.M.G., et al., *Preparation and characterization of electronically conducting polypyrrole-montmorillonite nanocomposite and its potential application as a cathode material for oxygen reduction*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(7): p. 2490-2497.
3. Gallagher, K.G., D.T. Wong, and T. Fuller, *The Effect of Transient Potential Exposure on the Electrochemical Oxidation of Carbon Black in Low-Temperature Fuel Cells*. ECS Transactions, 2007. **11**(1): p. 993-1002.
4. Guo, S., et al., *Co/CoO Nanoparticles Assembled on Graphene for Electrochemical Reduction of Oxygen*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(47): p. 11770-11773.
5. Alonso-Vante, N., *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. Vol. Ia. 2003, Buenos Aires: e-libro.net.
6. Martínez Millán, W., et al., *Characterization of composite materials of electroconductive polymer and cobalt as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(2): p. 694-702.
7. Feng, Y., T. He, and N. Alonso-Vante, *Oxygen reduction reaction on carbon-supported $CoSe_2$ nanoparticles in an acidic medium*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(22): p. 5252-5256.
8. Winter, M. and R.J. Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4245-4270.
9. Vieira da Rosa, A., *Fundamentals of renewable energy processes*. 2nd edition ed. 2009, USA: Imprint of Elsevier.
10. Shao, Y. and H. Nguyen Cong, *Oxygen reduction on high-area carbon cloth-supported oxide nanoparticles/polypyrrole composite electrodes*. Solid State Ionics, 2007. **178**(23-24): p. 1385-1389.

11. Zhang, W., et al., *Polypyrrole/Co-tetraphenylporphyrin modified carbon fibre paper as a fuel cell electrocatalyst of oxygen reduction*. *Electrochemistry Communications*, 2008. **10**(4): p. 519-522.
12. Ansari Khalkhali, R., *Electrochemical Synthesis and Characterization of Electroactive Conducting Polypyrrole Polymers*. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005. **41**(9): p. 950-955.
13. Park, J.H., B.-W. Kim, and Y.-C. Nho, *Effect of Oxidant on Morphology and Electrochemistry of Polypyrrole-Coated Graphite Fiber*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008. **11**(5): p. A68-A71.
14. G. Wallace, G., et al., *Conductive Electroactive Polymers, Intelligent Materials Systems*. . 2nd ed. ed. 2003, USA: CRC Press.
15. Zhang, G., F. Yang, and W. Yang, *The effect of polypyrrole-bound anthraquinonedisulphonate dianion on cathodic reduction of oxygen*. *Reactive and Functional Polymers*, 2007. **67**(10): p. 1008-1017.
16. Manisankar, P. and A. Gomathi, *Electrocatalysis of oxygen reduction at polypyrrole modified glassy carbon electrode in anthraquinone solutions*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. **232**(1–2): p. 45-52.
17. Barbir, F., *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*. 2005, USA: Elsevier Academic Press.
18. Kangasniemi, K.H., D.A. Condit, and T.D. Jarvi, *Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004. **151**(4): p. E125-E132.
19. Wang, X., et al., *Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2006. **158**(1): p. 154-159.
20. Sahoo, S., et al., *Electrochemical characterization of in situ polypyrrole coated graphene nanocomposites*. *Synthetic Metals*, 2011. **161**(15–16): p. 1713-1719.
21. Gogotsi, Y., *Nanotubes and Nanofibers*. 2006, USA: Taylor & Francis.

-
22. Seger, B. and P.V. Kamat, *Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(19): p. 7990-7995.
 23. Stransburry, E.E. and R.A. Buchanan, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. 2000, USA: ASM International.
 24. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 1974: Pergamon Press.
 25. Garcia, E.M., et al., *Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(1): p. 549-553.
 26. Bashyam, R. and P. Zelenay, *A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells*. Nature, 2006. **443**(7107): p. 63-66.
 27. Mohana Reddy, A.L., N. Rajalakshmi, and S. Ramaprabhu, *Cobalt-polypyrrole-multiwalled carbon nanotube catalysts for hydrogen and alcohol fuel cells*. Carbon, 2008. **46**(1): p. 2-11.
 28. Cheng, N., et al., *Enhanced ORR activity of cobalt porphyrin co-deposited with transition metal oxides on Au and C electrodes. The ORR threshold data*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **705**: p. 8-12.
 29. Chao, Y.-S., et al., *Cobalt selenide electrocatalyst supported by nitrogen-doped carbon and its stable activity toward oxygen reduction reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(14): p. 5655-5664.
 30. Zhao, D., et al., *Effect of Se in Co-based selenides towards oxygen reduction electrocatalytic activity*. Journal of Power Sources, 2012. **206**: p. 103-107.
 31. Mokrane, S., L. Makhloufi, and N. Alonso-Vante, *Electrochemical Behaviour of Platinum Nanoparticles Supported on Polypyrrole (PPy)/C Composite*. ECS Transactions, 2008. **6**(25): p. 93-103.
 32. Lai, L., et al., *Tuning graphene surface chemistry to prepare graphene/polypyrrole supercapacitors with improved performance*. Nano Energy, 2012. **1**(5): p. 723-731.
-

-
33. Zhang, C., et al., *Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction*. Nano Energy, 2013. **2**(1): p. 88-97.
 34. Niu, K., et al., *Graphene-based non-noble-metal Co/N/C catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline solution*. Journal of Power Sources, 2013. **243**: p. 65-71.
 35. Xin, Y., et al., *Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts*. Electrochimica Acta, 2012. **60**: p. 354-358.
 36. He, D., et al., *Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **132–133**: p. 379-388.
 37. Dhawan, S.K. and D.C. Trivedi, *Thin conducting polypyrrole film on insulating surface and its applications*. Bulletin of Materials Science, 1993. **16**(5): p. 371-380.
 38. Armes, S.P., *Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution*. Synthetic Metals, 1987. **20**(3): p. 365-371.
 39. Brodie, B.C., *On the Atomic Weight of Graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859. **149**: p. 249-259.
 40. Botas, C., et al., *Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods*. Carbon, 2013. **65**: p. 156-164.
 41. Lin, Z., et al., *3D Nitrogen-doped graphene prepared by pyrolysis of graphene oxide with polypyrrole for electrocatalysis of oxygen reduction reaction*. Nano Energy, 2013. **2**(2): p. 241-248.
 42. Zhu, L., et al., *Synthesis, characterization of a CoSe₂ catalyst for the oxygen reduction reaction*. Applied Catalysis A: General, 2010. **386**(1–2): p. 157-165.
 43. Bora, C. and S.K. Dolui, *Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of*
-

-
- their optical, electrical and electrochemical properties.* Polymer, 2012. **53**(4): p. 923-932.
44. Bose, S., et al., *In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites.* Polymer, 2010. **51**(25): p. 5921-5928.
45. Williams, T.R., *Applications absorption spectroscopy of organic compounds (Dyer, John R.).* Journal of Chemical Education, 1965. **42**(12): p. 690.
46. Eisazadeh, H., *Studying the Characteristics of Polypyrrole and its Composites.* World Journal of Chemistry, 2007. **2**(2): p. 67-74.
47. Vishnuvardhan, T.K., et al., *Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y₂O₃ composites.* Bulletin of Materials Science, 2006. **29**(1): p. 77-83.
48. Ma, J., et al., *Electronic interaction between platinum nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide: effect on the oxygen reduction reaction.* Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(22): p. 11891-11904.
49. Li, M., Z. Wei, and L. Jiang, *Polypyrrole nanofiber arrays synthesized by a biphasic electrochemical strategy.* Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(19): p. 2276-2280.
50. G., W.R.W., *Crystal Structures*, in *Crystal Structures*. 1963, Interscience Publishers: New York, New York. p. 85-237.
51. Unni, S.M., et al., *CoSe₂ Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanohorns as a Methanol-Tolerant Cathode for Air-Breathing Microlaminar Flow Fuel Cells.* ChemElectroChem, 2015. **2**(9): p. 1339-1345.
52. Feng, Y. and N. Alonso-Vante, *Carbon-supported cubic CoSe₂ catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline medium.* Electrochimica Acta, 2012. **72**: p. 129-133.
-