

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“PREPARACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES DE Ni y
NiCo SOPORTADOS EN FIBRAS DE CARBÓN
MODIFICADAS CON ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO
PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

ANTONY YAMIR JOSEPH BAZAN AGUILAR

ASESORA:

Dra. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

LIMA – PERÚ

2019

*Nada en la vida está para ser temido,
sino para ser entendido*
Marie Curie

*Satisfacer una curiosidad,
es una de las fuentes más grandes
de felicidad en la vida.*
Linus Pauling

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo personal y profesional no es posible sin el aprendizaje constante y mutuo de cada una de las personas que nos rodea. Por lo cual, deseo hacer mención y agradecer a las personas que directa o indirectamente colaboraron al desarrollo del presente tratado de investigación.

En primer lugar, agradecer a mi familia por su incondicional apoyo en cada proyecto profesional que he desarrollado hasta la actualidad. En especial, agradecer el aporte emocional brindado por tres mujeres, *mi madre, mi abuela y mi hermana menor*; para con la redacción del presente trabajo.

Académicamente, he tenido el agrado de conocer y aprender de diversos profesionales expertos en el campo de investigación en cual trabajo y de otros campos de la ciencia. En esta ocasión, deseo agradecer las enseñanzas y la confianza otorgada por la Dra. Angélica María Baena Moncada para con el desarrollo de la presente investigación. Igualmente, agradecer el apoyo instrumental FTIR y los consejos otorgados por la Mg. Katherina Changanaquí B para con la redacción del presente manuscrito. Además, resaltar el aporte en el análisis instrumental otorgado por el Dr. Clemente Luyo, el Mg. Mario M. Hurtado C. y el Dr. Adolfo la Rosa Toro G; actuales investigadores científicos de la Universidad Nacional de Ingeniería. En igual magnitud, agradecer el aporte científico y el apoyo personal otorgados por la Dra. Elena María Pastor Tejera, el Mg. Sergio Díaz Coello, el Mg Luis M. Rivera Gavidia y al Dr. Gonzalo García, durante mi estancia de investigación en la Universidad de la Laguna, Tenerife, España.

Finalmente, agradecer el soporte económico otorgado por el Convenio 208-2015 UNIFONDECYT-MINEDU. Mediante el cual, fue posible desarrollar la presente investigación a dedicación exclusiva, y poder colaborar con otros grupos científicos nacionales e internacionales.

Los científicos no tenemos límites: nosotros tenemos colegas, amigos, competidores, laboratorios y estudiantes alrededor del mundo.

Ben Feringa, Nobel de Química 2016

INDICE

INDICE DE TABLAS	v
INDICE DE FIGURAS.....	vi
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT.....	x
INTRODUCCIÓN	1
ESTADO DEL ARTE.....	5
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	10
JUSTIFICACIÓN	11
HIPÓTESIS.....	12
OBJETIVOS	12
Objetivo General	12
Objetivos Específicos.....	12
CAPITULO 1	13
MARCO TEÓRICO.....	13
1.1. Hidrógeno, energía del futuro	13
1.2. Electro-generación de hidrógeno a partir de agua.....	15
1.2.1. Potenciales de polarización	17
1.2.2. Resistencias eléctricas y de transporte de masa	19
CAPÍTULO 2.....	21
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
2.1. Óxido de Grafeno	21
2.2. Soportes de fibras de carbón	22
2.3. Síntesis asistida por cristales líquidos liotrópicos de electrocatalizadores metálicos	23
2.3.1. Cristales líquidos en la síntesis de metales y aleaciones mesoporosas	24
2.3.2. Poli-oxietileno (20) cetil eter (<i>Brij-58</i>) en la síntesis de nanoestructuras metálicas	26
2.4. ANALISIS INSTRUMENTAL.....	28
2.4.1. Principales técnicas de análisis fisicoquímico.....	28
2.4.1.1. Espectroscopía Raman	28
2.4.1.2. Análisis de Adsorción-Desorción de Nitrógeno.....	31
2.4.1.3. Difracción de Rayos X	34
2.4.1.4. Microscopia electrónica de barrido de efecto de campo (FE-SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).....	36
2.4.2. Principales técnicas de análisis electroquímico.....	38
2.4.2.1. Voltamperometría Cíclica en superficies porosas	38
2.4.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de electrodos porosos	40

2.4.2.3.	Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica (DEMS).....	46
CAPITULO 3.....		52
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....		52
3.1.	Fibras de carbón modificadas con Óxido de Grafeno Reducido.....	52
3.1.1.	Síntesis de óxido de grafeno (GO).....	52
3.1.2.	Impregnación y conversión térmica de las fibras de algodón impregnadas con GO.....	53
3.2.	Síntesis asistida por cristales líquidos liotrópicos (CLL) de electrocatalizadores de Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con RGO.....	54
3.3.	Caracterización Físicoquímica.....	55
3.3.1.	Soportes de fibras de carbón modificados con Óxido de Grafeno Reducido.....	55
3.3.2.	Electrocatalizadores Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con RGO .	56
3.4.	Caracterización Electroquímica.....	56
3.4.1.	Soportes electródicos de fibras de carbón modificada con RGO.....	56
3.4.2.	Electrocatalizadores Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con RGO .	57
3.4.2.1.	Arreglo electroquímico.....	57
3.4.2.2.	Voltamperometría Cíclica y Espectroscopia de Masas Diferencial Electroquímica (DEMS)	59
CAPITULO 4.....		60
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		60
4.1.	Soportes electródicos de fibras de carbón modificada con Óxido de Grafeno Reducido (RGO)	60
4.2.	Electrocatalizadores Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con RGO.....	85
4.2.1.	Configuración electroquímica.....	96
4.2.2.	Voltamperometría Cíclica y Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica (DEMS)	98
4.2.3.	Cinética electroquímica de la reacción de evolución de H ₂ por DEMS.....	100
CONCLUSIONES.....		111
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....		115
ANEXOS.....		122
A. CONGRESOS Y CAPACITACIONES.....		122
B. PUBLICACIONES.....		126

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Principales electrocatalizadores basados en metales nobles aplicados en la generación de H ₂	5
Tabla 2: Electrocatalizadores no-nobles activos aplicados en la generación de H ₂ , junto a los principales parámetros fisicoquímicos que definen su actividad.	7
Tabla 3: Contribución porcentual de diversos procesos químicos para la obtención de H ₂ ⁴⁵	14
Tabla 4: Principales métodos para la síntesis de óxido de grafeno. ⁶⁶	21
Tabla 5: Relación precursor/surfactante de los grupos metálicos 11 y 12 en la síntesis de películas mesoporosas. ^{76,77}	25
Tabla 6: Porcentaje en masa de las mezclas binarias de Brij 58/H ₂ O en la síntesis de los CLL de Ni y NiCo.	55
Tabla 7: Arreglos electroquímicos probados previo al análisis de los electrocatalizadores de Ni y NiCo.	58
Tabla 8: Reporte de los grupos químicos presentes en el grafito, óxido de grafeno (GO), las fibras de algodón (A) y fibras de algodón carbonizadas (N-N45 o AR-AR45) obtenidos por espectroscopía FTIR-ATR.	65
Tabla 9: Parámetros de red calculados a partir de la relación I(D)I(G) de los espectros Raman para los precursores A-A45, los soportes N-N45, AR-AR45, el óxido de grafeno sintetizado (GO*) y los polvos de grafito, GO y grafeno de multicapas (GMC) comerciales.	69
Tabla 10: Resumen de los valores de área específica superficial (SBET), área superficial microporosa (Smicro) y mesoporosa (Smeso) y de las dimensiones de poro calculados a partir del test de adsorción-desorción de N ₂ en los soportes N, N15, N30, AR, AR15 y AR30.....	73
Tabla 11: Valores de la capacitancia específica (Cs), el potencial de caída óhmica (IRdrop) y el área electroquímicamente activa (ESA) en los soportes de N-N45 y AR-AR45 determinadas mediante la técnica de carga-descarga a una densidad de corriente de 0,4 A g ⁻¹ en sistema de tres electrodos.	77
Tabla 12: Elementos de circuitos determinados a partir del ajuste no-lineal complejo de los diagramas Nyquist en los soportes preparados.....	84
Tabla 13: Cuadro comparativo de la capacitancia específica (Cs) determinada por voltamperometría cíclica (CV), carga-descarga galvanostática (CD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para los soportes obtenidos.....	85
Tabla 14: Principales ángulos de difracción registrados en los electrocatalizadores Ni40-80.....	90
Tabla 15: Parámetros de red determinados por DRX y aplicados al cálculo del tamaño de cristalita en los electrocatalizadores de Ni.	92
Tabla 16: Principales ángulos de difracción registrados en los electrocatalizadores NiCo40-80...	93
Tabla 17: Parámetros de red determinados por DRX y aplicados al cálculo del tamaño de cristalita en los electrocatalizadores de NiCo.	95
Tabla 18: Cuadro comparativo del carácter termodinámico (η) y cinético (pendiente de Tafel, mV dec ⁻¹) de los electrocatalizadores de Ni y NiCo versus aquellos reportados en la literatura.....	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principales tecnologías de producción de hidrógeno. ¹¹	14
Figura 2: Principales tecnologías basadas en H ₂ y asociadas a su producción, almacenamiento y conversión en energía eléctrica, son dispuestas en ciclo energético sostenible mediante su acoplamiento a fuentes de energía renovables, tal como la energía solar. ⁴⁴	15
Figura 3: Dependencia de la diferencia del potencial externo con la temperatura de operación en un electrolizador. ¹⁸	17
Figura 4: Comparación de las Rutas de Síntesis de OG más usados actualmente, y una comparación de la eficiencia del método en función de la cantidad de material no oxidado o grafito residual en la síntesis. ⁶⁹	22
Figura 5: Esquema del proceso de carbonización de la fibra de algodón a un soporte de fibra de carbón.	23
Figura 6: Esquema de electrodeposición asistida por CLLs de semiconductores mesoporosos ⁷⁶ . .	26
Figura 7: Estructura, arreglo micelar y fases cristalinas del poli-oxietileno (20) cetil eter (Brij-58, C ₅₆ H ₁₁₄ O ₂₁) y su mezcla bifásica Brij-58/H ₂ O ⁸⁰	27
Figura 8: Interacciones electro-fonónicas que se presentan en la zona de Brillouin y que forman los modos característicos reportados por la espectroscopia Raman como las bandas G, D, D* y G* ⁸⁵	29
Figura 9: Se presenta la influencia del número de láminas de grafeno sobre los modos de vibración presentes en el grafeno, lo que se muestra como una alteración en sus bandas características, bandas G y 2D (izquierda). Una comparación de las bandas G y D entre los espectros del grafito, GO y grafeno reducido térmicamente (RGO) (derecha). ⁹³	30
Figura 10: Tipos de isothermas de adsorción física o de fisisorción. ¹⁰²	32
Figura 11: Tipos de lazos de histéresis en sólidos porosos. ¹⁰²	33
Figura 12: (Izq.) Esquema de difracción de un haz de rayos X a través de un arreglo cristalino. (Der.) Distancia interplanar asociada al plano (110) en una celda cristalina ¹⁰⁷	35
Figura 13: Correlación entre los planos cristalográficos y sus correspondientes picos de difracción. ¹⁰⁷	35
Figura 14: Esquema el proceso de obtención de una micrografía por microscopia electrónica de barrido (SEM). ¹⁰⁹	37
Figura 15: (a) Barrido de potencial cíclico. (b) Voltamperometría cíclica resultante. ⁶²	38
Figura 16: Representación de la interface electrodo-electrolito como un circuito lineal. ⁶²	39
Figura 17: Curva E-i a partir de un barrido cíclico de potencial (onda triangular) aplicado a un circuito RC ⁶²	39
Figura 18: (a) Representación de Nyquist de impedancia. (b) Circuito equivalente tipo Randles del diagrama anterior. ^{62,111}	41
Figura 19: Representación de un electrodo poroso mediante el Modelo de Línea de Trasmisión. Siendo, Re la resistencia eléctrica, Rion, s la resistencia del electrolito, Rion, p la resistencia iónica al interior de los poros y Z la resistencia no-lineal de polarización ¹¹²	42
Figura 20: Diagrama Nyquist de un (a) elemento de fase constante (Q) y un (b) circuito equivalente R- R Q. ¹¹²	44
Figura 21: Representación del elemento Warburg para condiciones de difusión semi-infinita a través del Modelo de Línea de Trasmisión ^{111,112,115}	44
Figura 22: Diagrama Nyquist de un (a) elemento Warburg para una difusión semi-infinita, (b) un circuito equivalente R-C (R-W) o de Randles y (c) un elemento difusión finita (M). ^{111,112,116}	45
Figura 23: Esquema de un espectrómetro de masas diferencial electroquímico y sus componentes. ¹¹⁷	46
Figura 24: (a) Esquema de una celda DEMS clásica y (b) una celda DEMS capilar ¹¹⁷	47
Figura 25: Esquema del transporte de las productos volátiles a través de la membrana de PTFE ¹¹⁷	50
Figura 26: Etapas de la Síntesis de Óxido de Grafeno (GO).	52
Figura 27: Esquema de síntesis de los soportes de fibra de carbón modificas con oxido de grafeno	

reducido, N-N45 y AR-AR45	53
Figura 28: Esquema de impregnación y síntesis de los electrocatalizadores de Ni y NiCo	54
Figura 29: (a) soportes de fibra de algodón encerrado en una jaula de malla de acero inoxidable de 2 cm ² . (b) a) Soporte de fibra de algodón encerrado en una jaula de malla de acero inoxidable de 2 cm ² . (b) Sistema electroquímico de tres electrodos, para el estudio capacitivo de los soportes de fibra de algodón carbonizados.....	57
Figura 30: (a) Espectrómetro DEMS y sus componentes. (b) Celda electroquímica DEMS utilizada en el estudio de los electrocatalizadores soportados de Ni y NiCo aplicados a la reacción HER....	59
Figura 31: Imágenes FSEM de los soportes de fibra de algodón carbonizado en (a, b) N ₂ o Ar sin RGO, (c, d) N ₂ con RGO y (e, f) Ar con RGO. (b, d, f) Porcentajes relativos en masa de % C y % O.....	61
Figura 32: Espectro infrarrojo de los precursores A , A15 , A30 y GO	63
Figura 33: Espectro infrarrojo de los soportes N-N45 en contraste con el grafito.....	64
Figura 34: Espectro infrarrojo de los soportes AR-AR45 en contraste con el grafito.....	64
Figura 35: Espectro Raman de los precursores A , A15 , A30 y el GO	67
Figura 36: Espectro Raman de los soportes de fibras de carbono N-N45 preparados bajo una atmosfera de N ₂	67
Figura 37: Espectro Raman de los soportes de fibras de carbono AR-AR45 preparados bajo una atmosfera de argón.	68
Figura 38: (a) Distribución del tamaño de poro en los soportes N , N15 y N30 e isothermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K (inset). (b) Distribución del tamaño de poro en los soportes AR , AR15 y AR30 e isothermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K (inset). (c) Imagen FSEM de la superficie porosa de las fibras en el soporte N15 . (d) Imagen FE-SEM de la superficie porosa de las fibras en el soporte AR15	70
Figura 39: (a) Análisis matemático de las isothermas de adsorción de N ₂ en los soportes de N , N15 y N30 y los soportes (b) AR , AR15 y AR30	72
Figura 40: (a, b) Análisis voltamperométrico de los soportes N , N15 , N30 , AR , AR15 , AR30 en 100 mV rango de potencial a partir del potencial de circuito abierto (OCP) y a una velocidad de barrido de potencial de 1,0 mV s ⁻¹ en H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ . Test galvanostático de carga-descarga de (c, e) N , N15 y (d, f) AR y AR15 aplicando una corriente de 1,5; 3,0; 6,0 y 12,0 Ma.....	76
Figura 41: (a) Esquema de la superficie de las fibras de carbón modificadas con RGO. (b) Diagrama Nyquist comparativo entre los soportes N , N15 , AR y AR15 al potencial de circuito abierto (OCP) desde 10 ⁴ a 10 ⁻³ Hz en H ₂ SO ₄ 1,0 M.	78
Figura 42: Ajuste no-lineal complejo del diagrama Nyquist experimental en los soportes N , N15 y N30	80
Figura 43: Circuito equivalente de los soportes (a) N , (b) N15 y (c) N30	80
Figura 44: Ajuste no-lineal complejo del diagrama Nyquist experimental en los soportes AR , AR15 y AR30	82
Figura 45: Circuito equivalente de los soportes (a) AR , (b) AR15 y (c) AR30	82
Figura 46: Ajuste no-lineal complejo del diagrama Nyquist experimental en los soportes N5 , N45 , AR5 y AR45	83
Figura 47: Circuito equivalente de los soportes (a) N5 , (b) N45 , (c) AR5 y (d) AR45	83
Figura 48: Cristales líquidos liotrópicos precursores de Ni ²⁺ /H ₂ O/Brij 58 al 40, 50, 60, 70 y 80 % en masa de Brij 58.....	86
Figura 49: Cristales líquidos liotrópicos precursores de (Ni ²⁺ , Co ²⁺)/H ₂ O/Brij 58 al 40, 50, 60, 70 y 80 % en masa de Brij 58.....	87
Figura 50: (a) Imagen SEM del electrocatalizador de Ni y (b) NiCo soportados en la matriz AR15 . (c, e) Imagen FSEM de las nanopartículas de Ni y (d, f) NiCo impregnadas en la superficie fibrilar del soporte AR15 . (Insertadas) Distribución de diámetro para los sitios activos de (e) Ni y (f) NiCo impregnados en la matriz de fibra de carbón.	88
Figura 51: (a, c) Composición porcentual de la carga metálica en el electrocatalizador de Ni y (b, d) NiCo soportados en la matriz AR15 por EDS.....	89
Figura 52: Difractograma del soporte AR15 y los electrocatalizadores Ni40-80	91
Figura 53: Amplificación de la región de picos de difracción característicos en el soporte AR15 y	

los electrocatalizadores Ni40-80	92
Figura 54: Difractograma del soporte AR15 y los electrocatalizadores NiCo40-80	94
Figura 55: Amplificación de la región de picos de difracción característicos en el soporte AR15 y los electrocatalizadores NiCo40-80	95
Figura 56: Respuesta electroquímica del AR15 en los diferentes set-up elaborados a 50 bares de presión y analizados entre -1,0 a 1,0 V a 20 mV s ⁻¹ en NaOH 1M.....	96
Figura 57: Respuesta electroquímica del AR15 en los diferentes set-up elaborados a 100 bares de presión y analizados entre -1,0 a 1,0 V a 20 mV s ⁻¹ en NaOH 1M.....	97
Figura 58: CV y MSCVs del m/z = 2 para el soporte AR15 y los electrocatalizadores Ni40-80 a 1mV.s ⁻¹ en NaOH 1,0 mol L ⁻¹	98
Figura 59: CV y MSCVs del m/z = 2 para el soporte AR15 y los electrocatalizadores NiCo40-80 a 1mV.s ⁻¹ en NaOH 1,0 mol L ⁻¹	99
Figura 60: MSCV (m/z = 2) de RHE para la muestra AR15 en NaOH 0.1M. Tratamiento de datos usando 15 (línea gris), 25(línea azul) y 50 (línea roja) puntos. Rango de potencial para la determinación de la pendiente de Tafel de -0.34 a -0.42, entre líneas naranjas.....	100
Figura 61: Determinación de la región de Tafel (entre líneas naranjas) en el rango de potencial de -0.37 a -0.41V. Tratamiento de datos usando 15 (cuadrados grises), 25(triángulos azules) y 50 (círculos rojos) puntos.....	101
Figura 62: Estimación del sobrepotencial de activación para la reacción de RHE en el electrodo AR15 . Ajuste lineal utilizando 15 (línea gris), 25 (línea azul) y 50 (línea roja) puntos entre -0.37 a -0.41V.....	101
Figura 63: (Izq.) MSCVs (m/z = 2) y (Der.) región de Tafel para el soporte AR15 y los electrocatalizadores Ni40 y Ni50 a 1,0 mV.s ⁻¹ en NaOH 0.1M.....	103
Figura 64: (Izq.) MSCVs (m/z = 2) y (Der.) región de Tafel para los electrocatalizadores Ni60 - 80 a 1mV.s ⁻¹ en NaOH 0.1M.....	104
Figura 65: Pendiente de Tafel del soporte AR15 y de los electrocatalizadores Ni40-80 en la determinación del sobrepotencial de activación de la HER.....	105
Figura 66: (Izq.) MSCVs (m/z = 2) y (Der.) región de Tafel para el soporte AR15 y los electrocatalizadores NiCo40 y NiCo50 a 1,0 mV.s ⁻¹ en NaOH 0.1M.....	106
Figura 67: (Izq.) MSCVs (m/z = 2) y (Der.) región de Tafel para los electrocatalizadores NiCo60-80 a 1mV.s ⁻¹ en NaOH 0.1M.....	107
Figura 68: Pendiente de Tafel del soporte AR15 y de los electrocatalizadores NiCo40-80 en la determinación del sobrepotencial de activación de la HER.....	108

RESUMEN

Los estragos ambientales originados por el consumo diario de combustibles fósiles son una gran preocupación a nivel mundial, y la obtención de nuevos vectores energéticos, representa un gran reto científico actualmente. Entre las tecnologías existentes, los electrolizadores alcalinos se destacan por facilitar la obtención de vectores energéticos de gran importancia, tal como el hidrógeno. Sin embargo, ciertas limitaciones catódicas restringen su uso extensivo. En el presente tratado, las limitaciones termodinámicas y cinéticas son materia de estudio debido a su importancia en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) (**Capítulo 1**). Se reporta que (1) las limitaciones por difusión pueden ser reducidas a través del diseño de soportes de gran área superficial compuestas por fibras de carbón modificadas con óxido de grafeno reducido; y (2) la reducción de los sobrepotenciales de activación junto a una mejora de la cinética de reacción, mediante el diseño asistido de nanoestructuras electrocatalíticas no-nobles de Ni o NiCo, (**Capítulo 2**). Se determina que las características superficiales y electroquímicas de las matrices dependen del tipo de atmósfera utilizada en el proceso de carbonización. Por ejemplo, el soporte basado en fibras de algodón impregnadas con óxido de grafeno durante 15 minutos y carbonizadas en una atmósfera de argón (**AR15**) se destaca al registrar una elevada área superficial ($1457 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) conformada por una micro/mesoporosidad definida, un gran carácter capacitivo ($218,9 \text{ F g}^{-1}$) y un control difusional asociado al arreglo de poros laminares que conforman su superficie. Adicionalmente, se resalta que la síntesis e inserción asistida por cristales líquidos liotrópicos (CLLs) de los sitios electroactivos de Ni o NiCo sobre **AR15**; direcciona la formación de diferentes nanoestructuras policristalinas metálicas o bimetálicas, e influyó en la termodinámica y la cinética de la reacción de evolución de H_2 .

Los sistemas electrocatalíticos **Ni60** y **NiCo70**, siendo 60 y 70 el porcentaje en masa de Brij58/ H_2O presente en los CLLs, registran una reducción en el potencial onset de 160 y 230 mV, con respecto al soporte electródico **AR15** (340 mV); y reportan una cinética de reacción determinada por un mecanismo tipo Tafel (35 mV dec^{-1}) y Heyrovsky ($32 + 116 \text{ mV dec}^{-1}$), respectivamente (**Capítulo 3 y 4**). Se evidencia que el diseño de nanoestructuras policristalinas no-nobles y su inserción en una matriz electródica porosa permiten la reducción de las limitaciones termodinámicas, cinéticas y de difusión. Lo cual se traduce, en la obtención de sistemas más activos a la generación de H_2 .

ABSTRACT

The environmental perturbations from diary fossil fuels consumption are great engrossment to global level, as well as the search of novel energy vectors is a scientific challenge today. Among the energy conversion technologies, alkaline electrolyzers are outstanding method to get relevant energy vectors, such as hydrogen gas. However, several cathodic limitations have restricted their extensive use.

Herein, thermodynamic and kinetic limitations are studied and discussed due to their importance on the hydrogen evolution reaction (HER) (**Chapter 1**). It is reports that (1) the electrochemical diffusion limitations can be reduced through the design of high surface area carbon supports made from carbon fibers modified with reduced graphene oxide. As well, (2) the decreasing of the activation overpotential and the improvement of the redox reaction kinetics from the assisted-synthesis of no-noble electrocatalytic Ni or NiCo nanostructures are argued (**Chapter 2**). Regarding the first point, it reports that both superficial and electrochemical characteristics depend on inert atmosphere used during the thermal treatment. For instance, electrochemical support from modified cotton fibers with graphene oxide during 15 minutes and thermal treated in argon atmosphere (**AR15**) displays $1457 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ of specific surface area together to a great micro/mesoporosity ratio, as well as this carbon-based matrix reported a great capacitive behavior of $218,9 \text{ F g}^{-1}$ and a diffusional control related to the laminar porous arrangement that covers its surface. On the other hand, both the assisted-synthesis and insertion of electro-active sites steps, on **AR15** matrix, guide the formation of metallic or bimetallic polycrystalline nanostructures as well as their thermodynamic and kinetics on the hydrogen evolution reaction.

For instance, **Ni60** and **NiCo70**, for 60 and 70 Brij58/H₂O wt%, respectively; show an *onset* potential reduction of 160 and 230 mV, in contrast to the **AR15** support (-340 mV). As well, these electro-catalysts display a redox reaction kinetic determinate by a Tafel-type (35 mV dec^{-1}) and Heyrovsky-type ($32 + 116 \text{ mV dec}^{-1}$) step, respectively (**Chapter 3 and 4**). Therefore, both thermodynamic, kinetic and diffusional limitations by the controlled design of supported no-noble nanostructure on porous carbon matrix could be reduced. In addition, it could represent an alternative way to obtain highly active electro-catalyst to the hydrogen generation.

INTRODUCCIÓN

Doscientos años de desarrollo tecnológico han permitido elevar la calidad de vida de los diversos sistemas sociales en el mundo. Sin embargo, el crecimiento demográfico y tecnológico dependiente del consumo de fuentes de energía fósiles, ha impactado profundamente en el equilibrio climático, principalmente, mediante el incremento de temperatura del planeta o calentamiento global.^{1,2} En este sentido, diversos esfuerzos políticos, sociales y científicos se vienen ejecutando con la intención de controlar y/o revertir este escenario.^{3,4} Convenios políticos como el Acuerdo de Paris (2015-16) promueven textualmente, “*reforzar la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático, en el contexto del desarrollo sostenible y de los esfuerzos por erradicar la pobreza*”. De tal manera que se fortalezcan los esfuerzos que limiten el incremento de la temperatura global a un máximo de 2 °C con respecto a la registrada en épocas preindustriales y que las corrientes financieras crezcan a un ritmo sostenible.^{2,5,6}

Explícitamente, la ascendente emisión de gases de efecto invernadero, particularmente el CO₂, CH₄ y NO₂; provenientes de las diversas actividades domésticas e industriales generan un profundo impacto en el equilibrio del ecosistema, alterando la capacidad de bio-acumulación que presenta el planeta para tratar estos contaminantes gaseosos, incrementando la temperatura global y propiciando otros estragos medio ambientales. Por ejemplo, se reportó que entre 1750-2011 se alcanzó la emisión de 2040 Gt-CO₂ de las cuales 880 Gt-CO₂ permanecieron en la atmosfera y 1160 Gt-CO₂ fueron bio-acumuladas por las plantas, los suelos y el océano; en este último caso se estimó una absorción del 30 % del total CO₂ emitido propiciando su acidificación.^{2,7} Tanto el crecimiento industrial como demográfico siguen siendo los principales motores en el incremento de los gases de efectos invernadero, cuyos estragos observables en la actualidad no presentan precedentes antes de 1950. Por ejemplo, el periodo de 1983-2012 fue reportado como el más cálido en los últimos 1400 años, con un incremento de la temperatura promedio (terrestre y oceánica) de 0,85 °C.² De igual manera, se registró que la tasa de calentamiento entre 1998-2012 fue igual a 0,05 °C anual, y que más del 90 % de la energía almacenada por el ecosistema fue absorbida por el océano; incrementando la temperatura de su superficie (primeros 75 m de profundidad) en 0,11 °C por decenio.^{2,7} Otro efecto medioambiental asociado al consumo de combustibles fósiles es la acidificación del océano, el cual ha reportado una reducción en el valor de su pH de 0,1, equivalente a un incremento del 26 % en la acidez del océano.^{2,7} De igual manera,

se reportó que entre 1992-2011 los mantos de hielo del Ártico presentaron una tasa de reducción por decenio de 3,5 a 4,1 %; lo cual elevó el nivel medio global del mar en 0,19 m.² En este sentido, las actividades humanas se ven igualmente afectadas por el impacto negativo del cambio climático, actividades como la agricultura, pesca y ganadería, de relevancia en la vida del ser humano serían las afectadas a corto plazo. Las proyecciones en relación al incremento de la temperatura global nos indican que el total de las emisiones de gases de efecto invernadero dependen principalmente del crecimiento demográfico, el consumo energético, el nivel de vida, la administración de los suelos, la tecnología y las políticas ambientales.^{2,7} En un escenario futuro (periodo del 2016-2035) de estricta reducción de la emisión de efecto invernadero se estima que el incremento de temperatura media global no debe ascender en 0,7 °C, para lo cual, es requerido la aplicación de diversas estrategias de mitigación en la emisión de estos gases.² Entre las medidas claves se destaca la descarbonización en la generación de energía eléctrica mediante el uso de fuentes de baja emisión de carbono, tales como las energías renovables, la forestación, la ordenación forestal sostenible, la reducción de la deforestación, la optimización en el uso de la energía eléctrica y el uso de fuente de energía alternas sin emisión de carbono, tal como las tecnologías a base de hidrogeno (H₂).^{2,8} En este sentido, es clave señalar que la administración de la energía eléctrica en la vida cotidiana representa un considerable impacto en el porcentaje de las emisiones de carbono y, por ende, se convierte en una potencial herramienta para la mitigación de las mismas ya sea a través de la inserción de nuevos patrones de consumo energético, de regulación en la cantidad de alimento consumido o mediante la reducción de los desechos alimentarios. En relación a las tecnologías basadas en H₂, son destacables los progresos registrados alrededor del planeta por diversas instituciones públicas y privadas, debido a que representan una nueva vía en la reducción de las emisiones de carbono, una alternativa energética a los combustibles fósiles y abren paso a un nuevo mercado energético, en el cual, la energía generada a partir de cualquier fuente continua o intermitente; puede ser comercializada en forma de H₂.⁹ Para ejemplificar este último punto, se reporta que la inversión en desarrollo de tecnología basada en H₂ excedió los 3,2 billones de dólares (2015), y se estima que alcanzará los 7,7 billones de dólares en el 2020.^{8,9} Asimismo, se proyecta que la venta de este vector energético (H₂) y que su tecnología, superará los 180 billones de dólares al 2050.⁸ El desarrollo laboral asociado a la innovación tecnológica, la investigación básica, y a la venta de la tecnología de H₂ o del vector energético, ya cuenta con más de 13 272 puestos de empleos directamente relacionados, y se proyecta que la industria de

hidrogeno y de celdas de combustibles alcancen la cifra de 700 000 empleos directa o indirectamente asociados a la venta, producción, transporte y desarrollo de estas tecnologías.⁸ En la región los avances en el desarrollo de tecnología basada en H₂, son igualmente destacable. Países como Argentina, Brasil y Méjico lideran proyectos relacionados a la producción de H₂ y el desarrollo de tecnologías asociada. Por ejemplo, el *Patagonia Wind Project*, en Argentina, tiene como objetivo aprovechar la energía eólica de esa región en la producción de H₂ gaseoso mediante electrólisis, de tal manera que pueda ser reconvertida en energía eléctrica y ser usada por comunidades rurales ubicadas en zonas de difícil acceso.⁸ Por su parte, Méjico propone la reducción del 25 % de la energía eléctrica generada por combustibles fósiles mediante el uso de diversas fuentes de energía renovables, para lo cual, existen dos fondos de desarrollo de transición energética y energías sostenibles que alcanzan los 750 millones de dólares.⁸ De esta manera, se busca aprovechar la posición geográfica y climatológica en el desarrollo de tecnologías que permitan acumular y comercializar energía renovable (geotérmica, solar, eólica o de biomasa) en forma de H₂. En la actualidad, el mayor porcentaje de H₂ producido proviene de fuente de carbón, tales como el gas natural, carbón, aceites pesados, metano o biogás, y el proceso industrial usualmente utilizado en su obtención es conocido como gasificación; el cual varía en función del hidrocarburo utilizado como materia prima.¹⁰⁻¹² Por ejemplo, el proceso de gasificación de carbón se realiza entre 800-1000 ° C bajo presiones que varían desde 1 a 40 bar; para la generación de *singas* (CO + H₂) y metano (CH₄).¹⁰⁻¹² En el caso de hidrocarburos fósiles, ej. gas natural, la temperatura de operación varía desde 700 a 1100 °C y la formación de *singas* se realiza por la reacción del CH₄ que lo conforma con vapor de agua.¹⁰⁻¹² Alternativamente, es posible reducir las temperaturas de operación, y por ende el coste energético, si la producción de H₂ se realiza mediante el proceso de Fischer-Tropsch, en el cual, se acelera la reacción mediante catalizadores de Fe y Co.^{10,11} Estudios recientes proponen la sinergia de la gasificación de biomasa y el proceso de Fischer-Tropsch en la producción de H₂ verde.^{10,11} Claramente, cada uno de los métodos expuestos presentan el inconveniente de la contaminación del H₂ por presencia de CO, y conforme a lo reportado el porcentaje de pureza del H₂ obtenido raramente supera el 95 %, debido a que en la mayoría de estos procesos, el H₂ es un subproducto de síntesis. En este sentido, procesos alternos como la electrólisis del agua, forman parte de las técnicas de obtención de H₂ libre de emisiones de carbono.¹⁰ Particularmente, la electrolisis alcalina y la de electrolito sólido destacan por sus alcances en el almacenamiento de energía intermitente, ej. eólica o solar, por su fácil acoplamiento a

la red de energía renovable y por la calidad de gas obtenido.¹⁰⁻¹² Particularmente, se la electrolisis alcalina permite la obtención del gas H₂ a partir de una solución acuosa de KOH al 20 – 40%, el uso de electrodos de bajo coste, ej. Ni Raney, y bajo temperaturas de operación accesibles de 80 – 100 °C.¹⁰ Los diversos sistemas industriales de electrolisis alcalina (electrolizadores), se destacan por su diseño bipolar de las celdas que los conforman en el cual, un electrodo funciona como ánodo y cátodo al mismo tiempo, y cuyo arreglo es conocido como *stack*.^{10,11} En contraposición, podemos acotar ciertas desventajas tales como, una eficiencia máxima del 70 %, una dependencia de las corrientes utilizadas con el diseño de las celdas electroquímicas, la inclusión de un sistema regulador de la concentración del electrolito y del flujo de agua, el acoplamiento de un convertidor AC/DC, y el uso de electrocatalizadores de bajo coste.^{10,11} Entre los diversos sistemas industriales operativos en la actualidad podemos mencionar al sistema GHW que produce de 12 – 500 Nm³ h⁻¹ (Alemania), el Hydrogen system de 1 – 100 Nm³ h⁻¹ (Bélgica), el Idroenergy de 0,4 – 64 Nm³ h⁻¹ (Italia), entre otros.¹⁰ Por otra parte, la electrólisis en electrolito sólido o polimérico presenta como ventajas, la ausencia de un sistema alimentador de electrolito básico o ácido, registra la ausencia de procesos de corrosión en los electrodos, mantiene una concentración de electrolito constante y prescinde del uso de membranas de intercambio.¹⁰ En contraste, es requerido el uso de electrocatalizadores costosos, tales como el platino (cátodo) o el iridio (ánodo), registran eficiencias inferiores a los electrolizadores alcalinos, aunque con porcentajes de pureza del gas H₂ superiores, pero con menores volúmenes de gas producidos, entre los diversos electrolizadores reportados tenemos al Sistema Giner de 4 – 12,8 Nm³ h⁻¹ (USA), Shinko Pantec Kobe de 0,5 – 2,0 Nm³ h⁻¹ (Japón), H2-interpower GmbH de 0,02 – 0,04 Nm³ h⁻¹ (Alemania), entre otros.¹⁰ Claramente uno de los factores claves en el diseño de electrolizadores de H₂ es la presencia de electrocatalizadores activos a la reacción de evolución de H₂ (HER) compuestos por elementos de cierta abundancia relativa que permitan su escalamiento industrial y su uso extensivo. Elementos como el Ni, Co, Mo y W, actualmente reportan destacables avances en el diseño de electrocatalizadores alcalinos de bajo costo.¹³⁻¹⁵ Contrariamente, la reducción en la cinética de evolución de H₂ bajo condiciones alcalinas se convierte en el principal reto durante el diseño de electrocatalizadores de H₂, y particularmente, se presenta como uno de los focos de discusión en el presente trabajo de investigación.

ESTADO DEL ARTE

En la actualidad el hidrogeno es percibido como una fuente de energía renovable, capaz de reemplazar a los combustibles fósiles; solo si el método de obtención es libre de emisiones de carbón y es sostenible.^{9,16-18} Diversos reportes indican que la electrolisis del agua representa la principal vía de producción de H₂ verde y de igual manera, enuncian que la mayor limitante en el escalamiento de esta tecnología es la actividad y el costo de obtención que presentan los catalizadores que intervienen en la electrólisis.¹⁹⁻²² Principalmente, los reportes destacan la eficiencia del platino (Pt) sobre la reducción de los iones H⁺ a H₂ así como, la de otros metales de transición (Ru, Pd e Ir) que se caracterizan por su alta actividad catalítica y sus bajos sobrepotenciales electroquímicos y cuya aplicación solo es limitada por sus altos costos de adquisición (Tabla 1).^{23,24} Por esta razón, un enfoque alternativo es la reducción de la carga másica del metal noble que se impregna en un soporte de menor costo, por ejemplo, se reporta el diseño de electrodos a base de telas de carbón con una carga de platino (Pt) igual a 0,1 mg.cm⁻² cuyo potencial de evolución alcanza valores de 20-40 mV.²⁵ Por otra parte, el uso de metales nobles alternos tales como el oro (Au) se presenta como una alternativa al uso de Pt debido a su buena actividad catalítica en ciertos rangos de potencial.²⁶

Tabla 1: Principales electrocatalizadores basados en metales nobles aplicados en la generación de H₂

Parámetros	Experimentales			Termodinámicos		Cinéticos	Ref.
	Electrolito	Soporte	v (mV s ⁻¹)	Densidad de corriente (j, mA cm ⁻²)	η para j (mV)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	
Pt	KOH 0,1 M	Disco de Pt	10	1,0	30,0	113,0	13
Pt/C	KOH 0,1 M	C.V.*	10	5,0	52,0	-	13
Pt-Ni-Co	KOH 0,1 M	C.V.	10	5,0	22,0	-	13
Pt/Fe-NF	KOH 0,05 M	espuma de Ni	20	13,5	0,01	59,9	13
Pd/C	NaOH 0,1 M	C.V.	10	0,06	-	-	13,21
Ir/C	NaOH 0,1 M	C.V.	10	0,37	-	-	13,21
Ru@C ₂ N	KOH 1,0 M	C.V.	5	10,0	17,0	38,0	13
RuO ₂ / Co ₃ O ₄	KOH 1,0 M	C.V.	5	10,0	89,0	91,0	13

*C.V.: carbón vítreo

En contraste, el diseño de electrocatalizadores no-nobles representa una respuesta inmediata y sostenible al uso de metales nobles en el diseño de electrocatalizadores. Por otra parte, su aplicación en un entorno alcalino permite el estudio de diversos candidatos metálicos y/o no-metálicos, que usualmente son inestables bajo condiciones de electrólisis ácida.^{22,27} Asimismo, la electrólisis alcalina se destaca por su alta estabilidad y por la ausencia de procesos de corrosión sobre el sistema electroquímico.²² En contraste, la lenta cinética de reducción del agua en la superficie de los electrocatalizadores alcalinos es señalada como el principal reto en el desarrollo de electrolizadores alcalinos más eficientes.²²

Con el objetivo de abordar este reto, diversos estudios proponen el diseño de electrocatalizadores micro o nano-estructurados de metales no-nobles.^{13,18} Particularmente, sistemas electro-catalíticos de Ni, Co, Fe y/o Mo registran valores de energías de enlace adecuadas [Metal-H] que promueven la rápida desorción de los iones OH⁻ y la sucesiva reducción de los iones H⁺ a H₂; facilitando la evolución del gas (Tabla 2).^{13,28-30} Los catalizadores basados en Ni reportan una importante facilidad en el anclaje de los iones H⁺ para su reducción a H₂; debido a la dimensión de sus orbitales *d* y su distribución electrónica.²² Adicionalmente, el diseño de morfologías jerarquizadas de Ni o derivados pueden alcanzar rendimiento electro-catalíticos similares o superiores que aquellos basados en Pt, tal como el Pt/Vulcan XC-72.^{21,22} Por ejemplo, la nucleación heterogénea de iones Ni²⁺ sobre nanotubos de carbono de multicapas (MWCNTs) mediante un tratamiento térmico a 300 °C en una atmosfera de argón; permite la obtención de electrocatalizadores de NiO/Ni-CNT con una proporción óptima de NiO:Ni igual a 27:73, un sobrepotencial de evolución de 20 mV, una pendiente de Tafel de 51 mV dec⁻¹ y una corriente de evolución de 20 mA cm⁻² a 1,50 V en KOH 1,0 mol L⁻¹ a temperatura ambiente.²⁷ La relevancia de estos resultados en comparación con los electrocatalizadores comerciales de Pt/C (100 mA cm⁻² a 50 mV) indica la posibilidad de desarrollar electrolizadores no-nobles alimentados con el potencial externo que provee una pila comercial AAA.²⁷ Sin embargo, solo registran un alto rendimiento durante 120 min indicando una estabilidad relativamente baja en medio alcalino. Por otra parte, se registra que el diseño de micropartículas mesoporosas de Ni alcanzan un sobrepotencial de reducción de 221 mV a densidades de corriente de 10 mA cm⁻² y una pendiente de Tafel igual a 68 mV dec⁻¹ (Tabla 2).³¹

Tabla 2: Electrocatalizadores no-nobles activos aplicados en la generación de H₂, junto a los principales parámetros fisicoquímicos que definen su actividad.

Parámetros	Experimentales			Termodinámicos		Cinéticos	Ref.
	Electrolito	Soporte	v (mV s ⁻¹)	Densidad de corriente (j , mAcm ⁻²)	η para j (mV)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	
NPs de Ni ^a	NaOH 1,0 M	C.V. ^b	50	10	180	111	13
MMs de Ni ^c	NaOH 1,0 M	C.V.	2	10	221	68	28
Ni macro-poroso 3D	KOH %m 30	C.V.	-	100	280	95	30
Co-CNTs	KOH 1,0 M	C.V.	-	1	160	-	13
CoP/CC	KOH 1,0 M	Tela de carbón	0,5	10	370	42,6	13
NiCo ₂ P _x /CF	KOH 1,0 M	fibra de carbón	5	10	58	34,3	13
Ni _{0.58} Co _{0.42}	NaOH 1,0 M	Tela de carbón	2	10	200	60	28
Ni/NiO /MWCNTs	KOH 1,0 M	C.V.	1	20	20	82	27
NiFe DG ^d	KOH 1,0 M	espuma de Ni	5	20	115	-	13
MoS ₂ @Ni /CC ^e	KOH 1,0 M	tela de carbón	5	10	91	89	13
NiMo macro-poroso 3D	KOH %m 30	C.V.	-	100	141	129,1	30
NLs de Ni-Mo-S ^f	Buffer de NaH ₂ PO ₄ 0,5 M	C.C.	5	10	200	85,3	32
Ni-Mo ₂ C/C	KOH 1,0 M	C.V.	5	10	123	84	29,33

^a NPs de Ni: nanopartículas de níquel, ^b C.V.: carbón vítreo, ^c MMs de Ni: micropartículas mesoporosas, ^d DG: grafeno con defectos, ^e CC: tela de carbón, ^f NLs: nano-láminas

En contraste, si el sistema es nanoestructurado se reporta un sobrepotencial de reducción (η) igual a 180 mV a 10 mA cm⁻² y con una cinética controlada por el mecanismo de Volmer con una pendiente de 111 mV dec⁻¹.¹³ En relación a los sistemas electro-catalíticos basados

en Co se reporta que la inserción de nanopartículas de Co en nanotubos de carbono presentan un $\eta = 160 \text{ mV}$ a $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, mientras nano-estructuras de CoP soportadas en telas de carbón registran $\eta = 37 \text{ mV}$ a $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ y una cinética reducción de determinada por un mecanismo de reacción del tipo Heyrovsky dado que registra una pendiente igual a $42,6 \text{ mV dec}^{-1}$.¹³ Entre los diversos enfoques de síntesis, la síntesis asistida por moldes moleculares duros o blandos registra importantes avances en el diseño de electrocatalizadores orientados a reducir los sobrepotenciales de reducción de H^+ o a mejorar la cinética de evolución del gas.^{28,34-36} En relación al método de síntesis, Attard y col. (2002) reportan la electrodeposición asistida por cristales líquidos liotrópicos (CLLs) de películas mesoporosas de Ni/NiO, determinándose que están conformadas por arreglos cristalinos hexagonales y canales de diámetros nanométricos, los cuales varían en función de la concentración del molde molecular y la temperatura de síntesis.^{36,37} Adicionalmente, las características del agente reductor marcar el camino del diseño de sistemas micro o nano estructurados conforme a lo reportado por Yamauchi y col.³⁸ El desarrollo de arreglos mesoporosos jerarquizados a partir de moldes mixtos representa una vía interesante en el diseño de electrocatalizadores más activos a la HER; por ej. Tingting Sun y col (2015) reportan el uso de ópalos de metilmetacrilato polimerizado (PMMA), como molde rígido, y CLLs del surfactante no-iónico poli-oxietileno (20) cetil eter (Brij 58), como molde blando, en la obtención de arreglos 3D macro/mesoporosos de Ni. Estos arreglos 3D de Ni registran una potencial *onset* de 63 mV (vs. RHE), una cinética de evolución de H_2 de 52 mV dec^{-1} y una marcada estabilidad tras expuestos a una corriente de -10 mA cm^{-2} durante 25h (Tabla 2).³⁴

Por otra parte, si el diseño asistido por moldes moleculares se suma la sinergia electrocatalítica que puede presentar la aleación de dos o más metales no-nobles, es posible desarrollar sistemas nano-estructurados de gran actividad a la HER, por ej. se señala que la síntesis de micropartículas mesoporosas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{100-x}$ en presencia del surfactante no-iónico Brij 58, las cuales presentan una destacada actividad catalítica sobre la reacción de evolución de hidrogeno (HER) para una proporción de $\text{Ni}_{58}\text{Co}_{42}$, registrando un potencial *onset* igual a 52 mV y una pendiente de Tafel de 60 mV dec^{-1} ; asimismo, se destaca su estabilidad bajo condiciones de potenciodinámicas o potenciostáticas en tiempos prolongados de análisis.³¹ Estas características son asociadas con una amplia exposición de los sitios activos, un transporte electrónico mejorado y una fácil difusión de las especies reactivas sobre la superficie del electrodo mesoporoso.³¹

Es importante destacar que en gran medida los diversos enfoques se centran en el diseño de electrocatalizadores de bajo costo a partir del diseño de sistemas catalíticos nanoestructurados y porosos de Ni, Co, Fe o Mo; tanto por su versatilidad como por los prometedores avances que muestran actualmente en la catálisis alcalina del H₂. Entre los precursores mencionados, los sistemas electrocatalíticos basados en Ni, Co o sus aleaciones reporta una rápida desorción de los iones OH⁻ durante la electrolisis alcalina lo cual permite un anclaje más eficiente de los iones H⁺ y su reducción a H₂, de esta manera los electrocatalizadores basados en estos metales registran bajos sobrepotenciales de reducción y cinéticas de reducción rápida.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La búsqueda de tecnologías sostenibles de conversión y almacenamiento de energía son una problemática prioritaria en los últimos años tras los estragos ambientales que genera el uso desmesurado de combustibles fósiles tanto a nivel industrial como doméstico. Entre los diversos reportes se indica que al 2011 se alcanzó una emisión de 2040 Gt-CO₂, de las cuales 1160 Gt-CO₂ son generadas por la actividad humana y bio-acumuladas por el planeta en gran medida generan con efectos colaterales como la acidificación del océano, el deshielo de ártico, el incremento en el nivel de los mares y/o de la temperatura global, la cual, actualmente es superior en 1,1 °C (periodo 2015-2019) con respecto a la época pre-industrial y en 0,2 °C en comparación al periodo 2011-2015.^{2,7,39} En consecuencia, la búsqueda, desarrollo y aplicación de tecnología basada en vectores energéticos renovables, tales como, la energía solar, eólica, geotérmica, el hidrógeno, entre otros; es imperiosamente necesaria para mitigar estos estragos y mejorar la calidad de vida a nivel global. En nuestro país, las principales causas en el incremento de los volúmenes de CO₂ y de smog ambiental (NO₂, NO, entre otros) están relacionadas con consumo de combustibles fósiles por parte de la industria de transporte y con la deforestación en diferentes regiones del país a causa de la minería ilegal, principalmente.⁴⁰ La primera, representa aproximadamente el 50 % del CO₂ equivalente generado anualmente, mientras que la segunda causa equivale al 47 %; y aunque estas cifras solo representan el 0,4 % del CO₂ equivalente a nivel mundial sus valores incrementan anualmente.^{40,41} En la actualidad diversos enfoques científicos buscan mitigar la concentración de CO₂ ambiental a partir del uso extensivo de tecnologías basadas en el consumo de gas hidrógeno (H₂), ej. celdas de combustibles de membrana de intercambio protónico (PEMs), que permitan la generación de energía eléctrica sin emisiones de carbón y el súbito remplazo de los combustibles fósiles en el tiempo.^{11,16,42} Para alcanzar este fin es requerido alimentar estos dispositivos con gas H₂ de alta pureza, lo cual implica, la producción sostenible del gas a partir de materias primas libre de carbono, tal como el agua. En este sentido, la electrólisis del agua es destacada como el método más prometedor en la producción escalable de H₂ verde.^{13,18} Sin embargo, diversas limitación técnicas han restringido su aplicación en diversas áreas de la industria energética, de transporte o de síntesis. Específicamente, el uso de electrocatalizadores comercial compuestos por metales nobles, ej. Pt, Rh, o Ir, de limitada existencia en la corteza del planeta; incrementa en gran medida los costos en el desarrollo de la tecnología asociada a la producción del gas H₂, representando un elevado costo de producción del gas en comparación a los hidrocarburos.

Por lo tanto, mejorar la viabilidad en la producción de H₂ verde es factible a través del desarrollo de nuevos sistemas catalíticos no-nobles que reduzcan en gran medida los costos de obtención del gas, promoviendo su inserción como vector energético, en reemplazo de los combustibles fósiles, o como agente de síntesis en diversos procesos industriales, tales como, la síntesis de amoníaco, de fármacos, la hidrogenación de compuestos orgánicos, entre otros.

JUSTIFICACIÓN

Entre las tecnologías emergentes que buscan la sustitución de los principales vectores energéticos basados en hidrocarburos, se destacan los alcances registrados por la electrólisis del agua en la producción de H₂ verde.^{8,11,16,18} Particularmente, la electrólisis alcalina de agua registra importantes avances en su escalamiento y su aplicación como tecnología de alimentación de los principales dispositivos de conversión de energía basados en H₂, tales como, las celdas de combustible PEM, los motores de combustión híbridos H₂-gasolina, entre otros.^{13,18,43} Contrariamente, el uso extensivo de estas tecnologías no prospera debido al costo instrumental que implica la producción de H₂ y a los rendimientos que alcanzan los electrolizadores comerciales (~70 %), en la actualidad.^{8,18} Estas limitaciones son asociadas a diversos factores técnicos, tales como, el diseño de la celda electrolítica, el flujo de alimentación del electrolito, las resistencias externas, el tipo del electrocatalizador, entre otras.¹⁸ De todas estas, las propiedades electro-catalíticas y el costo de obtención del catalizador que promueve la generación del gas, son las más reportadas y discutidas en la literatura científica. Particularmente, los diversos enfoques convergen en la sustitución de los electrocatalizadores comerciales basados en Pt, debido a su costo de obtención y a sus limitaciones en la electrólisis alcalina.^{13,18} Por otra parte, se tiene por consenso que la actividad electro catalítica está asociada al diseño específico de las superficies electródicas con una morfología, un tamaño y un arreglo cristalino preferencial a la reacción de evolución de H₂ (HER).^{13,14,18} Por ende, el desarrollo de nuevos electrocatalizadores basados en metales no-nobles y su estudio electro catalítico sobre la HER, forman parte del contexto que promueve la mejorar de las tecnologías a base de H₂ y que es tema central en el presente tratado de investigación. Por ende, el desarrollo de electrocatalizadores basados en metales no-nobles y su estudio electrocatalítico sobre la HER, forman parte del contexto que promueve la mejorar de las tecnologías a base de H₂ y que es tema central en el presente tratado de investigación.

HIPÓTESIS

Se propone que el diseño asistido por moldes moleculares blandos de sitios electroactivos no-nobles de Ni o NiCo es capaz de proveer planos cristalinos preferenciales a la adsorción de iones hidronios (H^+) y a la rápida desorción de los iones hidroxilos (OH^-) durante la electrolisis alcalina del agua a H_2 gaseoso. De esta manera, la cinética de reducción del agua sobre la superficie del electrodo se ve acelerada por la rápida renovación de la monocapa de iones reductores, lo cual se traduce como una menor demanda del potencial externo suministrado a la reacción, o lo que equivale a una reducción del potencial externo aplicado en la electrolisis alcalina del agua. Preferencialmente, se eligieron metales no-nobles de bajo coste y se estima que su aleación genere un efecto sinérgico sobre los procesos redox que conforman la reacción de evolución de H_2 en medio alcalino, preferencialmente.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Preparar electrocatalizadores mono o bimetálicos de Ni o NiCo insertados en matrices micro/mesoporosas de fibras de carbono, que promuevan la reacción de evolución de hidrogeno (HER)

Objetivos Específicos

- Preparar matrices de fibras de carbón modificadas con óxido de grafeno reducido (RGO), a partir de fibras de algodón comercial.
- Caracterizar fisicoquímicamente las matrices de fibra de carbón modificadas con oxido de grafeno reducido mediante espectroscopia Raman, test de adsorción-desorción de N_2 , SEM-EDX para su aplicación como soporte electroquímico.
- Caracterizar electroquímicamente las matrices de fibra de carbón modificadas con oxido de grafeno reducido mediante Voltamperometría Cíclica, Espectroscopia de Impedancia y test galvanostático de carga-descarga para su aplicación como soporte o supercapacitor.
- Sintetizar nanoestructuras de Ni y NiCo, en presencia de cristales líquidos liotrópicos (CLL), e impregnarlas sobre las matrices de fibra de carbón modificadas.
- Caracterizar y evaluar la termodinámica y la cinética de reacción de los electrocatalizadores soportados de Ni y NiCo en la promoción de la reacción de evolución de hidrogeno (HER).

CAPITULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1. Hidrógeno, energía del futuro

Catalogado como una de las fuentes de energía renovable más prometedora en la sustitución de los combustibles fósiles, el hidrógeno presenta diversas aplicaciones industriales.^{10,44} En relación a estas se distinguen tres clases de H₂: (1) el hidrógeno industrial por ser usado en la síntesis de amoníaco, en procesos de desulfuración o craqueo de petróleo y en la síntesis de metanol, y que representa aproximadamente el 95 % del total del H₂ producido¹⁶, (2) el hidrógeno combustible por su uso en automóviles, cohetes, o en la generación de calor y energía eléctrica, representando tan solo el 3 a 4 % del total de H₂ producido¹⁰ y (3) el hidrógeno comercial por ser usado, principalmente, en procesos de hidrogenación de grasas y aceites, en la industria farmacéutica o en investigación científica, y que tan solo abarca del 1 a 2 % del total de H₂ generado a nivel mundial.¹⁷ Debido al bajo porcentaje de H₂ presente en el planeta diversos métodos de síntesis fueron desarrollados para satisfacer la demanda de la industria petroquímica, principalmente. En consecuencia, la mayoría del H₂ producido a nivel mundial proviene de la oxidación parcial de combustibles fósiles, los cuales son fuentes de hidrógeno y de energía.⁴⁵ Por ende, más del 95 % del H₂ es generado por métodos petroquímicos dependientes de hidrocarburos no renovables, tales como la hulla o el petróleo, lo cual, irremediablemente conlleva a la emisión de gases de efecto invernadero, tales como el CO, CH₄ y CO₂.⁴⁶⁻⁴⁸ Por esta razón, diversos enfoques científicos apuestan por el desarrollo de nuevas rutas de síntesis, algunos ejemplos destacables son la electrólisis del agua en medio ácido o básico acoplada a fuentes de energía solar o eólica^{9,13,15}, la biosíntesis de H₂ a partir de la fermentación de desechos orgánicos^{11,49,50}, entre otras (Figura 1). Sin embargo, la producción extensiva del gas mediante estas técnicas se encuentra restringida por diversas limitaciones técnicas y por ende su escalamiento industrial se mantiene rezagado al reformado de petróleo (Tabla 3).^{8,51-54} Entre las diversas limitaciones, se resaltar la ausencia de electrocatalizadores activos a la generación de H₂, estables y de bajo coste que puedan reemplazar al platino, actual ícono en la electro-generación de hidrógeno.^{13,18,55}

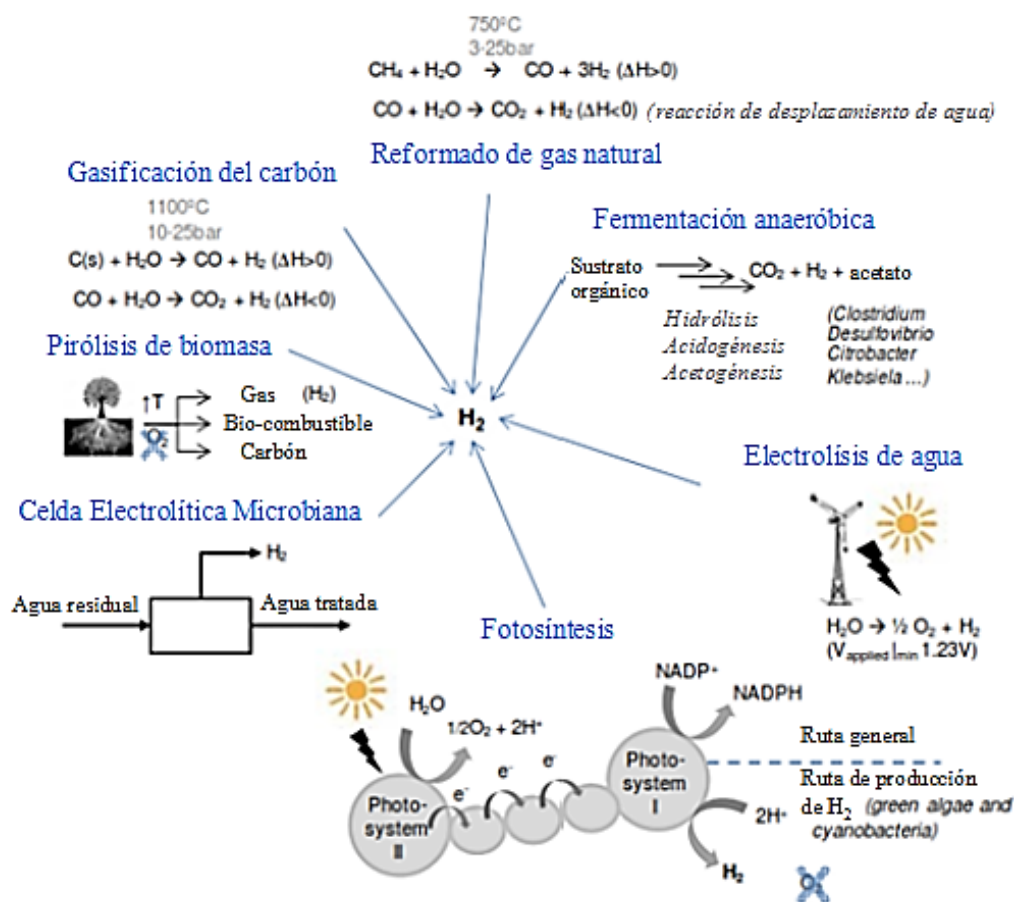


Figura 1: Principales tecnologías de producción de hidrógeno.¹¹

Por esta razón, la implementación de la tecnología para la producción (electrolizadores) y conversión (celdas de combustibles) de H₂ aún se encuentran en proceso de desarrollo, mostrando como principales alcances el desarrollo de buses impulsados por H₂ en Madrid, Reikiavik y Londres, el uso de estaciones de recarga de H₂ en California, Estados Unidos; o en la aplicación de celdas de H₂ para alimentar instalaciones de telecomunicaciones en la India⁸. Y aunque muchas de estas presentan limitaciones energéticas o de diseño, su acoplamiento con otras tecnologías renovables puede ser una alternativa prometedora a las rutas de síntesis clásicas de H₂^{11,56}.

Tabla 3: Contribución porcentual de diversos procesos químicos para la obtención de H₂⁴⁵.

Proceso de obtención de H ₂	Contribución (%)
Reformado del gas natural	48,0
Reciclaje de los gases de refinería o industrias en general	30,0
Gasificación de la hulla	18,0
Otros	4,0

1.2. Electro-generación de hidrógeno a partir de agua

Actualmente, el hidrógeno es descrito como el vector energético del futuro con la capacidad de sustituir progresivamente a los combustibles fósiles, debido a su capacidad energética, a la ausencia de subproducto tras su combustión y a su capacidad para almacenar fuentes de energía renovables e intermitentes, tales como la energía solar, eólica, entre otras (Fig. 2).^{13,18,44} En relación a su producción, se menciona que la electrolisis del agua es el método más sostenible y limpio de electro-generación del gas y se destacan como principales variantes, la electrolisis alcalina, de membrana polimérica (PEM) y de óxido sólido (SOEC).^{10,11,18} Contrariamente, estas tecnologías de producción de H₂ muestran ciertas restricciones en su aplicación, asociadas principalmente, a la relación costo/beneficio que registra la obtención del gas. Específicamente, la presencia de electrocatalizadores costosos, la dificultad de almacenamiento del gas, y el riesgo de explosión; son algunos de las limitantes que son temas de investigación hoy en día.¹⁸ Por otra parte, la gran demanda existente en la industria química, petroquímica, farmacéutica y de tecnología; prioriza el uso de técnicas clásicas de obtención de hidrógeno, debido a su eficiencia y escalamiento (~95 % de la producción mundial).^{11,18} En contraste, la electrolisis del agua solo registra un 4 % de la producción mundial, aunque con una alta pureza que supera el 99,9 %, con respecto al reformado de gas natural, carbón o petróleo; por lo cual, la aplicación del H₂ electro-generado se limita a la industria tecnológica en el diseño de semiconductores, a la industria farmacéutica o en la investigación científica.^{10,11,18}

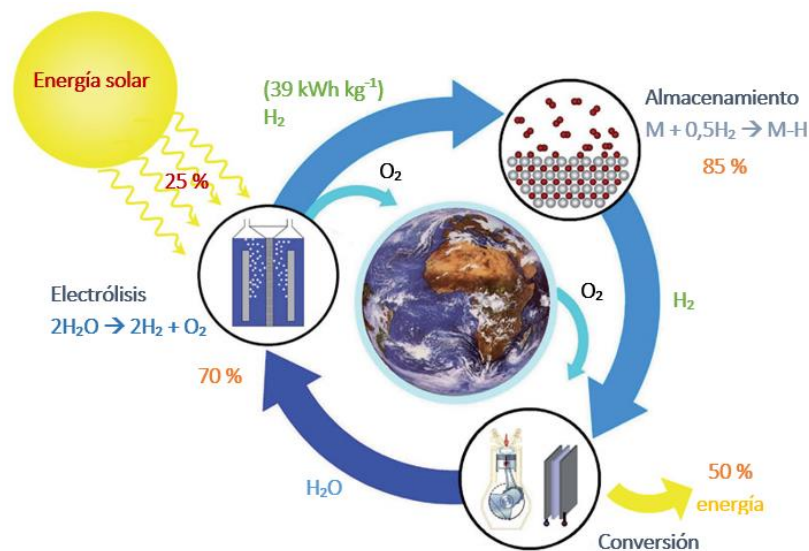
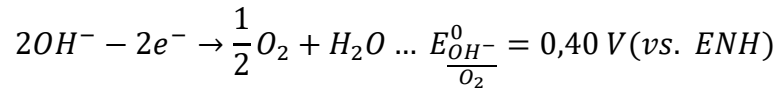
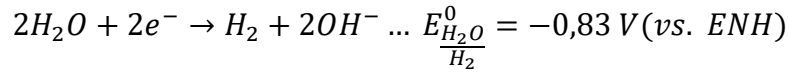
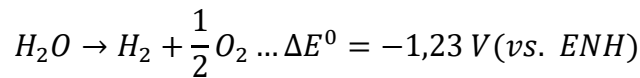


Figura 2: Principales tecnologías basadas en H₂ y asociadas a su producción, almacenamiento y conversión en energía eléctrica, son dispuestas en ciclo energético sostenible mediante su acoplamiento a fuentes de energía renovables, tal como la energía solar.⁴⁴

La electro-generación de H_2 es una consecuencia de diversos procesos redox que se desarrollan durante la electrolisis del agua y que depende de las características ácidas o básicas del electrolito acuoso.^{18,19} En una celda electrolítica, se desarrollan las siguientes reacciones redox en las secciones catódica y anódica, respectivamente:¹⁸



Teniendo como reacción global a:



Observándose que la evolución de H_2 está representada por la reducción de agua en la sección catódica de la celda electrolítica y que conlleva una demanda energética externa de 0,83 V en condiciones estándar. Sin embargo, la diferencia de potencial (ΔE) en un electrolizador industrial varia de 1,8 – 2,0 V a densidades de corriente (j) de 1000 – 300 A m^2 , debido a que comprende la suma de los potenciales asociados a cuatro procesos electroquímicos, conforme a:¹⁸

$$\Delta E = \Delta E_{teo} + \eta_a + \eta_c + R.I \dots (Ec. 1)$$

Siendo, ΔE_{ter} el potencial teórico, η_a , el sobrepotencial anódico, η_c , el sobrepotencial catódico y R , las resistencias totales en la celda electrolítica.¹⁸

Además, el valor de ΔE depende de la temperatura de operación del electrolizador distinguiéndose dos límites de potencial en el cual opera el sistema.¹⁸ El primer límite es denominado potencial de equilibrio o teórico (ΔE_{teo}) y disminuye al incrementarse la temperatura de operación; por debajo de este potencial la electrolisis no se desarrolla. El segundo límite de potencial conocido como potencial termo-neutral (ΔE) es el mínimo potencial requerido por el electrolizador, por debajo de este potencial la electrolisis es endotérmica y por encima de este valor el proceso es exotérmico.¹⁸ Debido a la débil influencia de la temperatura sobre los sobrepotenciales electroquímicos, el potencial termo-neutral usualmente reporta ligeros incrementos en su valor en función de la temperatura (Fig. 3).¹⁸

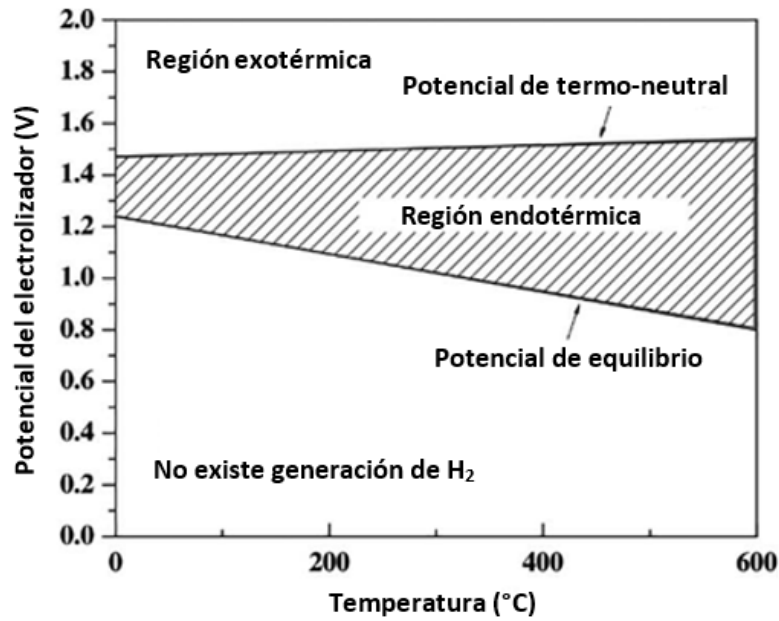
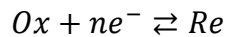


Figura 3: Dependencia de la diferencia del potencial externo con la temperatura de operación en un electrolizador.¹⁸

1.2.1. Potenciales de polarización

Uno de los parámetros que en gran medida determina la eficiencia de un electrolizador de H₂ es la actividad de los electrodos que lo conforman, la cual está representada por los potenciales de polarización o sobrepotenciales de activación que las superficies electródicas requieren para promover la generación del gas.¹⁸ Es así que la densidad de corriente cedida por un electrodo de superficie heterogénea para una reacción electroquímica, será descrita como una función de la diferencia de potencial aplicado y que en condiciones de no estacionarias será representada por la ecuación de Butler-Volmer, conforme a;

Para la siguiente reacción electroquímica:



La densidad de corriente es definida como $j = \frac{I}{A} = \frac{nFdm}{Adt}$; en donde n , es el número de electrones transferidos, F , la constante de Faraday, A , la superficie del electrodo y $\frac{dm}{dt}$, la variación de las especies oxidadas o reducidas. En condiciones de no estacionarias, a densidad de corriente se define como:^{18,19}

$$j = j_a + j_c = nFk_{0,a}C_{Re}e^{\left[\frac{\alpha_a nF(E-E^0)}{RT}\right]} - nFk_{0,c}C_{Ox}e^{\left[-\frac{\alpha_c nF(E-E^0)}{RT}\right]} \dots \text{(Ec. 2)}$$

Donde, j_a y j_c , representan las densidades de corriente anódica y catódica, $k_{0,a}$ y $k_{0,c}$, las constantes de velocidad anódica y catódica, α_a y α_c , los coeficientes de transferencia y E^0 , el potencial estándar.¹⁸ Si la concentración de los agentes oxidante o reductor en la superficie de los electrodos es similar a la existente en el seno de la solución, la densidad de corriente puede ser expresada como;¹⁸

$$j = j_0 \left(e^{\left[\frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{\alpha_c n F \eta}{RT} \right]} \right) \dots \text{(Ec. 3)}$$

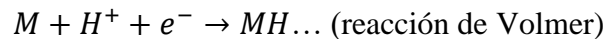
Donde, $\eta = (E - E^0)$, es el sobrepotencial electroquímico, $j_0 = n F k_{0,a} C_{Re=Ox}$, densidad de corriente estándar.^{18,19} Por otra parte, los coeficientes de transferencia anódico y catódico se relacionan conforme a $\alpha_a + \alpha_c = 1$, cuyos valores se aproximan a 0,5 para un proceso electroquímico reversible a temperatura constante. Asimismo, la ecuación reducida de Butler-Volmer adquiere una forma lineal dependiente de η conforme a:¹⁸

Para $\eta \ll 0$ se determina que: $\log(j) = -\log(j_0) - \frac{\alpha_c n F \eta}{2,3RT}$

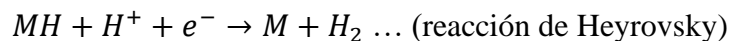
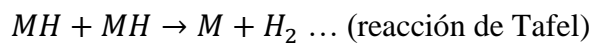
Para $\eta \gg 0$ se determina que: $\log(j) = -\log(j_0) + \frac{\alpha_a n F \eta}{2,3RT}$

Ambas expresiones pueden ser enunciada como $|\eta| = a|\log(j)| + b$, la cual es conocida como ecuación de Tafel, la cual, describe la relación lineal del sobrepotencial electroquímico con el $\log(j)$. Además, a partir de esta relación lineal es posible estimar el valor del sobrepotencial de evolución de H_2 (η_{H_2}).

La reacción de evolución del H_2 (HER) se desarrollada en dos etapas sobre la superficie catódica. La primera asociada a la reducción de los iones H^+ en solución sobre la superficie metálica (M) o etapa electroquímica conocida como etapa de reacción de Volmer:⁵⁷



Seguida por una segunda etapa que puede proceder mediante dos reacciones diferentes, una de carácter químico conocida como etapa de reacción de Tafel u otra de carácter electroquímico denominado, etapa de reacción de Heyrovsky.^{57,58}



Ambas reacciones se caracterizan por ser dependientes de las propiedades superficiales del electrodo y de las condiciones experimentales. Markovic y col. reportan que una diferencia estructural en los planos cristalinos de un electrodo metálico pueden promover la reducción de los iones H^+ mediante el mecanismo de Tafel o el de Heyrovsky.⁵⁹ Por esta razón, es clave distinguir las características superficiales del electrocatalizador y el mecanismo electroquímico que rige la reducción de los iones H^+ a H_2 ; tanto para fines teóricos como prácticos. Por otra parte, la cinética de reacción en la HER dependerá de la tasa de transferencia electrónica en la superficie electródica (coeficiente de transferencia, α) y de la frecuencia de reacción en la interface líquido-electrodo (factor de recubrimiento superficial, θ).⁶⁰ Es decir, α representa la simetría de la transferencia electrónica y la reversibilidad del proceso electroquímico, mientras que el factor de recubrimiento superficial (θ) describe el grado de adsorción de los H^+ en solución sobre la superficie catódica y estará definido por las velocidades de reacción de cada una de las etapas antes enunciadas.^{57,58}

1.2.2. Resistencias eléctricas y de transporte de masa

Un electrolizador presenta ciertas pérdidas de energías correspondientes a restricciones en el transporte eléctrico, iónico, o de gases, durante el proceso electrolítico. Específicamente, se establecen tres tipos; (1) resistencias en los circuitos eléctricos, (2) resistencia al transporte de masa y (3) resistencia a la difusión del gas H_2 .¹⁸ El primer tipo se encuentra asociado a las características conductoras de los colectores de corriente, sus dimensiones y a su disposición en el diseño del sistema electrolítico. Estas resistencias pueden ser expresadas mediante:¹⁸

$$R = \sum_i \frac{l_i}{A_i \chi_i} \dots \text{(Ec. 4)}$$

Donde, χ_i ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) es conductividad eléctrica de cada electrodo, colector eléctrico y contacto eléctrico que conforma el sistema. Por otra parte, la conductividad electrolítica (χ) es expresada como una función de la concentración de las iones en solución acuosa y a la temperatura, conforme a:¹⁸

$$\chi = \sum_i \lambda_i z_i C_i \dots \text{(Ec. 5)}$$

Siendo, λ_i ($\text{S}^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$), la conductividad equivalente de los iones en solución, z_i , la carga del ion y C_i (mol m^{-3}), la concentración de los iones en solución.

Considerando ambas expresiones es posible disminuir las pérdidas de energía como disipación de calor a través de estas resistencias al reducir la distancia entre los electrodos, incrementar el área de su sección transversal, aplicar contactos altamente conductores e incrementar la concentración de los iones en solución. Por otra parte, las resistencias al transporte de masa representan las restricciones a la transferencia iónica, a la disipación de calor y a la difusión de los gases formados en la superficie del electrodo.¹⁸ En este sentido, durante la reacción de evolución de H₂ el aporte de las especies oxidantes (H⁺) y la difusión de su forma reducida (H₂) serán determinadas por las leyes del transporte de masa, de tal manera que un transporte restringido de las especies reactantes o la acumulación de productos en la superficie del electrodo afectará significativamente el valor del potencial externo (E) y la velocidad de reacción.⁶¹

En contraste, al reducir las resistencias al transporte de especies, por ej. a través de un campo eléctrico o por convección (agitación y temperatura), es posible disminuir los sobrepotenciales asociados a este. Todos estos procesos son descritos mediante la expresión de Nernst-Planck, de acuerdo a;⁶²

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \dots \text{(Ec. 6)}$$

Donde $J_i(x)$ es el flujo de la especie i a una distancia x de la superficie del electrodo (mol m⁻² s⁻²), D_i es el coeficiente de difusión de las especies i (m² s⁻¹), $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$ es la gradiente de concentración a una distancia x , z_i es la carga de las especies i , C_i es la concentración de las especies i (mol m⁻³), $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ es el gradiente de potencial a una distancia x y $v(x)$ es la velocidad de flujo lineal del electrolito (m⁻² s⁻¹). Por ende, la reducción de la resistencias al transporte de masa puede ser alcanzada a través del uso de soluciones buffer y electrolitos soporte (mejora la difusión y la migración), el uso de electrodos rotativos o la aplicación de temperatura (mejora la convección).⁶² Adicionalmente, la resistencia a la disipación del gas formado durante la HER pueden ser expresadas como una función de su conductividad específica en solución (κ_g), conforme a;

$$\kappa_g = \kappa(1 - 1,5f) \dots \text{(Ec. 7)}$$

Donde, κ es la conductividad específica del H₂ fuera de la solución y f , la fracción de volumen del H₂ en solución.¹⁸

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Óxido de Grafeno

El primer reporte asociado a la síntesis del óxido de grafeno fue adjudicado a Brodie (1859), cuya investigación analítica de la composición del grafito lo llevó a la obtención de un producto de coloración amarillo claro y de fórmula molecular $C_{11}H_4O_5$. Así mismo, este compuesto presentó gran estabilidad a pH básico o neutro por lo cual, fue denominado como *ácido grafítico*⁶³. Seguidamente, Staudenmaier (1898) propuso la modificación oxidativa del grafito en presencia de H_2SO_4 y $KClO_3$, alcanzado un producto de mayor grado de oxidación, a partir del incremento de la acidez. Sin embargo, la ruta presentó limitaciones técnicas como la generación de $ClO_{2(g)}$ de características tóxicas y explosivas; restringiéndose la aplicación de esta técnica a nivel laboratorio⁶⁴. Por otra parte, Hummers y Offeman (1958) desarrollaron una nueva modificación a la síntesis de óxido de grafeno mediante el ataque químico de una mezcla de H_2SO_4 anhidro, $NaNO_{3(s)}$ y $KMnO_{4(s)}$ sobre polvo de grafito, registrando un mayor grado de oxidación en el producto final, en contraste a los antes mencionados, pero conformado por un núcleo grafítico cubierto de láminas de óxido de grafeno⁶⁵. (Tabla 4)

Tabla 4: Principales métodos para la síntesis de óxido de grafeno.⁶⁶

Método	Carbono (%m)	Oxígeno (%m)	H ₂ O (%m)	Cenizas (%m)	C/O
Hummers	47,06	27,92	22,99	1,98	2,25
Staudenmaier	52,11	23,99	22,22	1,90	2,89

La existencia de una conformación de tipo *core-shell* entre el grafito y el óxido de grafeno motivó el desarrollo de métodos de pre-expansión que permitan la total oxidación del precursor e. g. Kovtyukhova y col. (1999) proponen la intercalación de óxidos de azufre ($K_2S_2O_8$ y P_2O_5) entre las láminas de grafito, previamente al tratamiento oxidativo de Hummers-Offeman^{67,68}. Uno de los enfoques más destacados en la última década es el propuesto por Tour y col. (2010), en el cual se elimina el uso de $NaNO_3$ y se reemplaza por H_3PO_4 como oxidante complementario.

De esta manera, se evita la emisión de NO_2 generado durante la oxidación, provee un método de oxidación sin ruptura de la red de grafeno y disminuye la densidad de defectos superficiales en el producto final (Fig. 4)

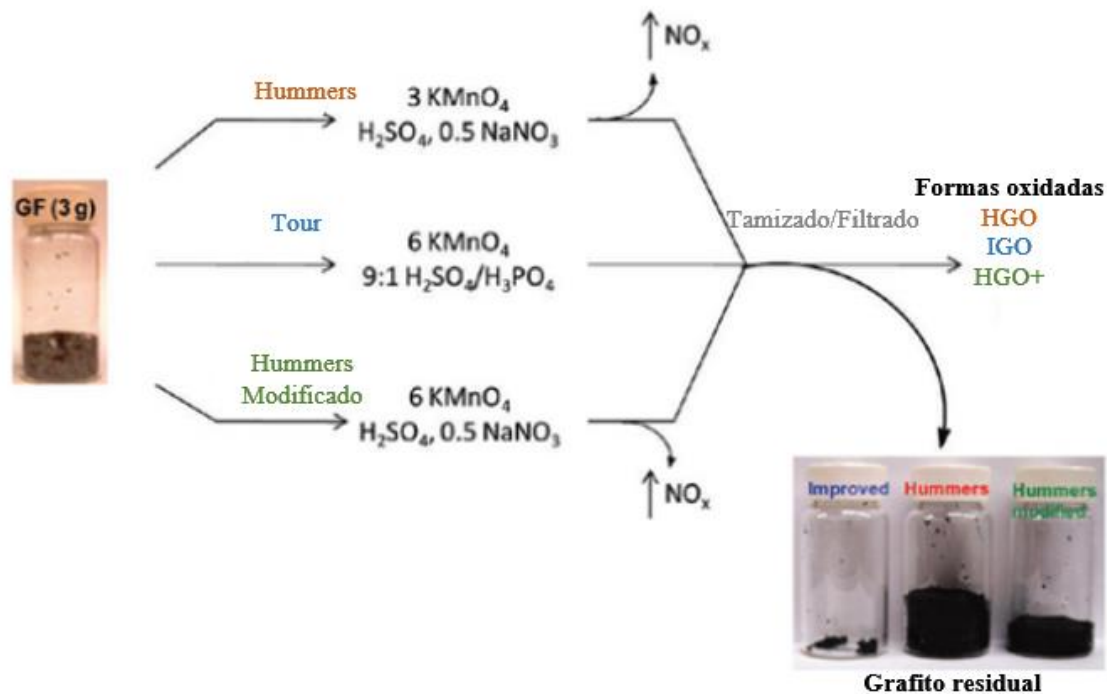


Figura 4: Comparación de las Rutas de Síntesis de OG más usados actualmente, y una comparación de la eficiencia del método en función de la cantidad de material no oxidado o grafito residual en la síntesis.⁶⁹

2.2. Soportes de fibras de carbón

En la búsqueda de un soporte de bajo coste, gran área superficial y con una óptima capacidad de transferencia de carga, se ha encontrado que los soportes de fibras de carbón o *algodones de carbón* poseen características adecuadas de área superficial, estabilidad mecánica y electroquímica, en comparación con otros soportes porosos basados en carbono (Fig. 5)⁷⁰. Ciertamente, diferentes autores han reportado que la micro/macroporosidad de los algodones de carbón, formados por la carbonización de la lignita se debe a que este proceso de síntesis no altera la estructura tubular de las fibras de celulosa que la conforman⁷¹. Con cual esta clase de soportes pueden presentar una gran área superficial, principalmente por su microporosidad, y disminuir las restricciones por transferencia de masa gracias a su macroporosidad⁷⁰. Otra ventaja, es la facilidad de síntesis que implica la producción de estos soportes por ejemplo Sheng-Heng y col., reportan que la carbonización de algodón comercial a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo una atmosfera de argón durante 6 h a una velocidad de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; les permite obtener soportes carbonosos con áreas de $805 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de gran microporosidad que asciende a

un valor de $557 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y con un tamaño de microporo promedio igual a 1 nm^{72} . De igual manera, Hongqiang Wang y col., estudiaron que el tratamiento térmico de piezas de algodón previamente tratadas con una solución de KOH-H₂O o KOH-urea-H₂O a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) por 2 h y bajo una atmosfera de N₂, les permitió obtener soportes de una elevada área superficial igual a $1286 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, así como una alta estabilidad electroquímica después de varios ciclos de carga-descarga en su estudio como soporte catódico en baterías de Li-S⁷⁰.

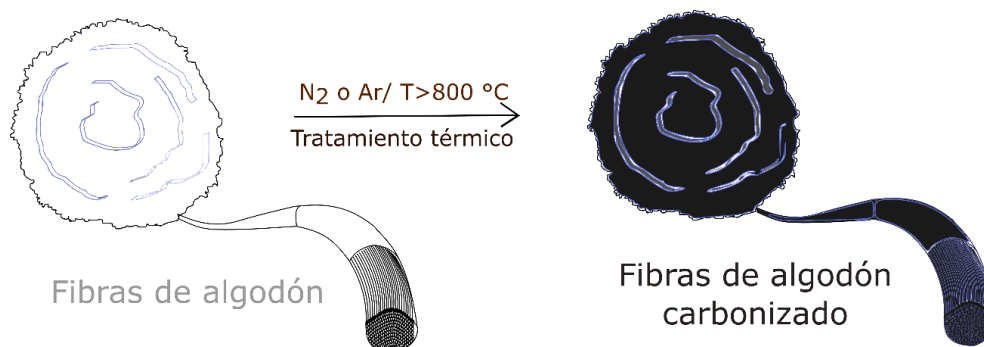


Figura 5: Esquema del proceso de carbonización de la fibra de algodón a un soporte de fibra de carbón.

Por otra parte, la carbonización de fibras de algodón impregnadas con óxido de grafeno a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h registran un comportamiento reversible de carga-descarga e igual 160 mAh g^{-1} después de 100 ciclos.⁷³ En contraste, el diseño de soportes de fibra de carbón dopados con nitrógeno reportan una destacada estabilidad tras 200 ciclos de carga-descarga a 1 Ah g^{-1} .⁷³⁻⁷⁵

2.3. Síntesis asistida por cristales líquidos liotrópicos de electrocatalizadores metálicos

La síntesis asistida de nanoestructuras mesoporosas por cristales líquidos liotrópicos (CLL) permite el diseño de sistemas 0D, 1D y 2D; dado que la presencia de las plantillas o moldes de LLC direccionan el crecimiento acorde a la morfología y dimensiones de los poros que conforma el molde de LLC. Este método de síntesis es señalado como útil en la preparación de polímeros orgánicos porosos y diferentes arreglos inorgánicos, destacándose su versatilidad en la transferencia de estructura que provee el molde polimérico al material deseado^{37,76-78}. Actualmente, los moldes son categorizados como rígidos o blandos siendo su composición y la versatilidad de sus fases cristalinas, sus principales diferencias. El primer grupo lo conforman los soportes de alúmina, carbones mesoporosos o sílica. Mientras que la segunda categoría, agrupa a los diversos arreglos cristalinos formados a partir de

biomoléculas, geles poliméricos, fibras o emulsiones^{76,77}. Entre estos últimos, los LLCs se destacan debido a la gran porosidad, versatilidad de fases y regularidad en forma y tamaño que presenta los poros que los componen. En el diseño de nanomateriales metálicos u óxidos metálicos, las fases que pueden presentar los LLCs son del tipo laminar, hexagonal o cubica; y su forma tiene un efecto directo sobre el control y la morfología de nanomaterial a sintetizar^{37,76-78}. Específicamente, la longitud de la cadena polimérica influye en los procesos de nucleación y crecimiento de la nanocompuesto, y por ende, es aplicado como una variable de control en el proceso de síntesis^{76,77}.

2.3.1. Cristales líquidos en la síntesis de metales y aleaciones mesoporosas

Los cristales líquidos son fluidos anisotrópicos que muestran la capacidad de fluir de un líquido, pero con la anisotropía de un cristal, por lo cual, presentan fases termodinámicamente estables entre un estado líquido isotrópico y uno sólido anisotrópicos. Además, son clasificados como cristales líquidos termotrópicos (CLT) y liotrópicos (CLL).^{76,77} Los CLTs exhiben diferentes fases en función de la temperatura, mientras los CLLs registran un alto polimorfismo y periodicidad de largo alcance⁷⁶. Estructuralmente, los CLLs están formados por unidades hidrofóbicas e hidrofílicas de escala nanométrica, y la configuración de las fases cristalinas son altamente sensibles a la temperatura, la concentración del surfactante, la fuerza iónica de la solución, la carga del contra-ión, entre otros parámetros fisicoquímicos.^{36,76,77} Sin embargo, la posibilidad de controlar la cristalinidad a partir del uso del polimorfismo de los moldes de CLLs, ofrece una nueva ruta en el diseño de nanomateriales. Por ejemplo, Mountziaris y col. reportan la síntesis de estructuras 1D de ZnSe a partir de moldes de CLLs con fase hexagonal⁷⁶. Por su parte, Yamauchi y Kuroda reportan la síntesis de microestructuras metálicas mesoporosas aplicando CLLs como moldes^{38,76}. De igual manera, Attard y col. describen síntesis de una variedad de nanoestructuras en presencia CLLs, tales como óxidos mesoporosos de Ni/NiO, Pt/Pd nanoestructurado y aleaciones mesoporosas de Pt/Ru (Tabla 5).^{36,79}

Por otra parte, en el diseño de películas mesoporosas se reporta que la dimensión de los poros está asociada al tipo de arreglo micelar que conforma la fase del CLL. Si bien las características del arreglo micelar en el CLL guían el crecimiento de una nanoestructuras, la interacción existente entre precursor y el surfactante determinaran la factibilidad del método de síntesis.

Tabla 5: Relación precursor/surfactante de los grupos metálicos 11 y 12 en la síntesis de películas mesoporosas.^{76,77}

Metal	Surfactante	¿Tiene estructura Mesoporosa?	¿Factibilidad de remover el molde?	Distancia entre poros
Cu	Brij 56	Ciertas muestras	No	$3,9 \pm 0,5$
Ag	Tritón X-100	No	-	-
Au	Brij 56	No	-	-
	P123	No	-	-
	Tritón X-100	No	-	-
	Tritón X-100/n-hexano	No	-	-
Zn	Brij 56	No	-	-
Cd	Brij 56	Si	Si	$3,3 \pm 0,6$
Ni	Brij 56	Si	Si	$4,0 \pm 0,7$
	Tritón X-100	Si	Si	$3,3 \pm 0,5$
Sn	Brij 56	Si	Si	$5,2 \pm 1,4$
	Brij 76/n-hexano	Si	Si	$5,9 \pm 0,8$

Por esta razón, cierto grupo metálico presenta una predisposición a la formación de nanoestructuras a partir del uso de moldes de CLLs, mientras que otro grupo presenta ciertas limitaciones en el proceso de síntesis o una baja estabilidad en el producto obtenido. Por ejemplo, se registran nanoestructuras mesoporosas de Cd, Ni, Sn y Cu, sin embargo, las nanoestructuras de Cu son poco estables y sensibles a la corrosión. Cuiqing W. reporta la ausencia de meso-estructuras de Ag y Au con ciertos surfactantes debido a la débil interacción química que existe entre ambos. Como resumen, la Tabla 4 ejemplifica lo antes discutido⁷⁶. La electrodeposición asistida por CLLs en la preparación de semiconductores mesoporosos se muestra como una variante interesante en el diseño de nano-arquitecturas mesoporosas y sus aplicaciones abarcan los campos de la elaboración de sensores, dispositivos ópticos y celdas solares (Fig. 6).^{36,76,79} Por ejemplo, Attard y col. demuestran la obtención de películas mesoporosas altamente orientadas aplicando como moldes CLLs basados en surfactantes polioxietilénicos. Entre los diversos sistemas sintetizados, se menciona que las películas de *Se* están compuestas por arreglos hexagonales de carácter semiconductor y se reportan estructuras similares basadas en Te, CdSe, CdTe y PbSe; cuyo diámetro de poro y topología son contralados por los parámetros de síntesis^{36,76,79}.

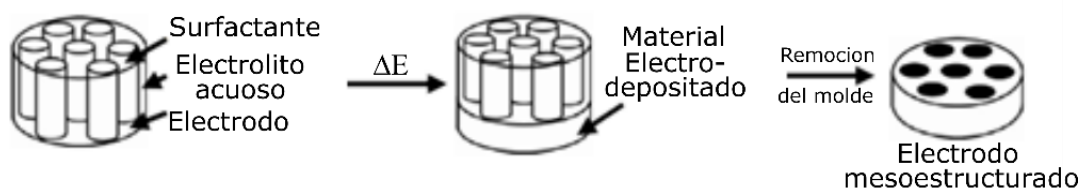


Figura 6: Esquema de electrodeposición asistida por CLLs de semiconductores mesoporosos⁷⁶.

De igual manera, el uso de moldes mixtos formados por el acople de un molde rígido y uno blando, se destaca como otra de las variantes en el síntesis asistida por CLLs^{28,76,77}. Como ejemplo, se reporta la síntesis de micro-esferas huecas de ZnS, en la que se destaca un doble nivel de porosidad a partir del uso de un molde blando, formado por un CLL de fase hexagonal, acoplado sobre un molde rígido coloidal de sílica. De esta manera, la remoción del molde interno de sílica provee la morfología hueca a las microestructuras de ZnS, mientras que su coraza adquiere una topología mesoporosa gracias a la eliminación del molde de CLL⁷⁶. Por ende, una vez más se destaca la versatilidad que presenta el uso de moldes a base de CLLs en el diseño de meso-estructuras, que eventualmente, presenten una gran área superficial y una regularidad en su porosidad; a partir del uso del polimorfismo en las fases de los CLLs^{76,77}. Sin embargo, aún queda mucho por explorar en relación al control de los parámetros de síntesis y principalmente, a la búsqueda de nuevos CLLs para la obtención de nuevos arreglos nano estructurados.

2.3.2. Poli-oxietileno (20) cetil eter (*Brij-58*) en la síntesis de nanoestructuras metálicas

Entre la diversa gama de compuestos surfactantes aplicados a la síntesis asistida de meso-estructuras, la literatura hace referencia, de manera limitada, al uso de la familia de surfactantes *Brij* como moldes blandos en el diseño de aleaciones y óxidos metálicos mesoporosos.^{36,79-81} Específicamente, los surfactantes pertenecientes a esta familia están compuestos por una cabeza hidrofílica basada en un derivado poli-oxietilénico y una cola hidrofóbica formada por una cadena alquilo. En particular, el *poli-oxietileno (20) cetil eter* (*Brij-58*, $C_{56}H_{114}O_{21}$) presenta una sección hidrofílica de fórmula $-(O-CH_2-CH_2)_{20}OH$ y una hidrofóbica de fórmula $C_{16}H_{33}$; además registra un temperatura de fusión entre 41 a 50 °C junto a concentración crítica micelar (CCM) igual a $0,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 25 °C⁸⁰. En una mezcla bifásica de *Brij-58*/agua y a valores de la CCM, las moléculas de *Brij-58* se agrupan entre sí formando micelas o arreglos poliméricos en los cuales la sección hidrofóbica se encuentra envuelta en una coraza compuesta por la sección hidrofílica⁸⁰. Por encima del

valor de la CCM, las micelas formadas se reagrupan entre sí para dar paso a arreglos micelares que presentan distribuciones espaciales regulares o fases. Conforme a lo reportado por S. Fall y col. en un rango de 5 a 95 % en masa de Brij-58 es posible encontrar mezclas bifásicas de Brij-58/agua con tres arreglos cristalinos definidos o combinaciones de estos (Fig. 7).^{28,80} En este sentido, se registra que en mezclas de Brij-58/agua entre 5 a 25 % en masa de surfactante, la correlación entre micelas es muy débil para formar un arreglo cristalino definido. Por el contrario, en un rango de concentraciones de 30 a 50 % en masa la fase cristalina predominante es la cúbica de simetría $Fm3m$. Por otra parte, de 55 a 60 % se reporta la existencia de las fases cúbica $Fm3m$ y 2D hexagonal $p6m$. Esta última fase, 2D hexagonal $p6m$, se vuelve única a concentraciones de 65 % y en un rango de 70 a 85 % se presenta junto a una fase laminar. Finalmente, conforme al análisis por dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS), a concentraciones por encima de 90 % en masa la fase predominante es la laminar⁸⁰.

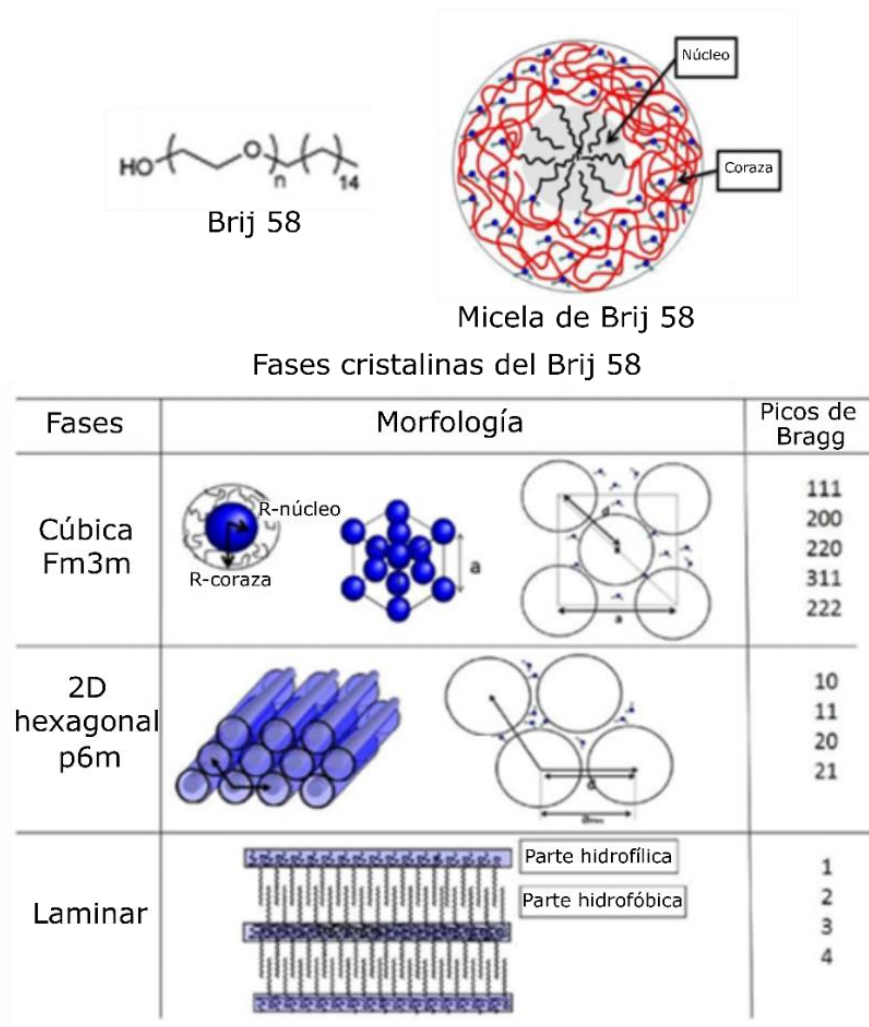


Figura 7: Estructura, arreglo micelar y fases cristalinas del poli-oxietileno (20) cetil eter (Brij-58, $C_{56}H_{114}O_{21}$) y su mezcla bifásica Brij-58/ H_2O ⁸⁰.

Por ende, la versatilidad de arreglos cristalinos presentes en las mezclas bifásicas de Brij-58/agua ha incitado el estudio y desarrollo de diversos materiales meso-estructurados, por ejemplo, Penghe Su, Xiujie Ji y col. describen la síntesis de nanoestructuras laminares de ZrO_2 aplicando una mezcla bifásica de Brij-58/ H_2O mediante un tratamiento hidrotermal en reflujo. Conforme a lo reportado, el procedimiento genera un auto-ensamblado capa por capa del CLL y del precursor ZrO^{2+} , mientras se promueve la nucleación y el crecimiento controlado del mismo. El resultado es un arreglo laminar de alta periodicidad que registra una distancia interlaminar de solo 1,20 nm⁸¹. Por su parte, Tingting Sun y col. reportan la obtención de esferas mesoporosas de Ni que muestran una gran actividad electrocatalítica a la reacción de evolución de oxígeno (OER) en medio alcalino. Este método incluye el uso de un molde mixto de poli-metilmacrilato (PMMA)/ Brij-58/ H_2O , un precursor de Ni^{2+} y el uso de dimetilborano (DMAB) como agente reductor. La estructura 3D esférica de Ni, registra un bajo sobrepotencial de OER igual 254 mV a 10 mA cm^{-2} y una pendiente de Tafel de 39 mV dec^{-1} superior a los catalizadores comerciales de RuO_2 ^{28,82}. De igual manera, A. Foyet señalan que la inserción asistida por CLL de átomos de cobalto (Co) en forma de un óxido mixto o una aleación sobre una matriz meso-estructurada de Ni promueve la actividad catalítica de esta última hacia la reacción de evolución de hidrógeno (HER)^{83,84}. Reportes similares en el diseño de sitio electroactivos de níquel (Ni) con características mesoporosas, han sido reportados por Phillip A. Nelson, Joanne M. Elliott, George S. Attard y John R. Owen^{36,37,79}.

2.4. ANALISIS INSTRUMENTAL

2.4.1. Principales técnicas de análisis fisicoquímico

2.4.1.1. Espectroscopía Raman

Mediante esta técnica, es posible detectar la radiación dispersada y asociarla a los modos inelásticos de vibración generadas por las interacciones electro-fonónicas en la red de átomos de carbonos⁸⁵. Específicamente, el grafeno presenta un espectro Raman compuesto por dos modos resonantes característicos a 1580 (banda G) y 2700 cm^{-1} (banda 2D)⁸⁶, mientras que sus derivados tales como el óxido de grafeno (OG) y el óxido de grafeno reducido (RGO) registran modos de resonancia adicionales a los antes señalados en 1350 (banda D) y 2450 cm^{-1} (banda G*), principalmente (Fig. 8). Estas bandas representan la resonancia de la vibración de un enlace en particular o de conjunto de ellos a través de la red de carbono, e. g. la banda G se asocia al modo vibracional por estiramiento (*stretching*)

presente en todos los enlaces C-C con hibridación sp^2 que conforman la red de átomos de carbono en la estructura del grafeno (Fig. 8).^{85,87}

Por otra parte, la banda D se relaciona con el modo vibracional por tensión denominado *breathing* o de “expansión” en los anillos de carbono y es reportado como un modo de vibración “prohibido” que es activado en presencia de defectos superficiales tal como, la ruptura de la simetría en la estructura del grafeno y el número de monocapas de grafeno que conforman al material gráfítico (Fig. 9).^{87,88}

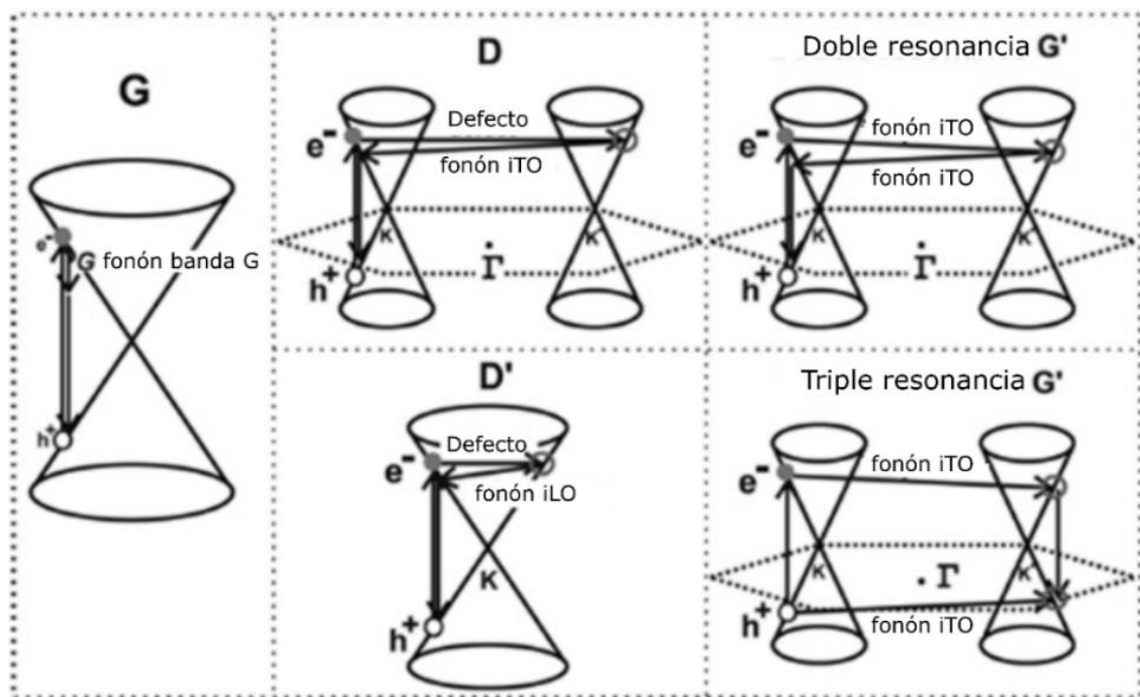


Figura 8: Interacciones electro-fonónicas que se presentan en la zona de Brillouin y que forman los modos característicos reportados por la espectroscopia Raman como las bandas G, D, D* y G*⁸⁵.

Asimismo, la banda 2D o de doble resonancia de la banda D es generada por la interacción de dos puntos K (átomos de carbono de esquina en un ciclo de carbono) no equivalentes en la zona de Brillouin y es explicado como la interacción entre un defecto y un fonón entre dos regiones de frontera en la zona de Brillouin (Fig. 8).^{89,90} Por su parte, la banda G* es atribuida a la interacción de un fonón acústico y uno óptico entre dos regiones límites de la zona de Brillouin.^{89,91,92} En este sentido, el GO reporta la presencia de una amplia banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), una banda G ($\sim 1594 \text{ cm}^{-1}$) y una amplia banda entre 2680 a 3050 cm^{-1} correspondiente a la combinación de los diferentes modos vibracionales generados por diversos grupos químicos oxigenados enlazados en la red de átomos de carbono.⁹³

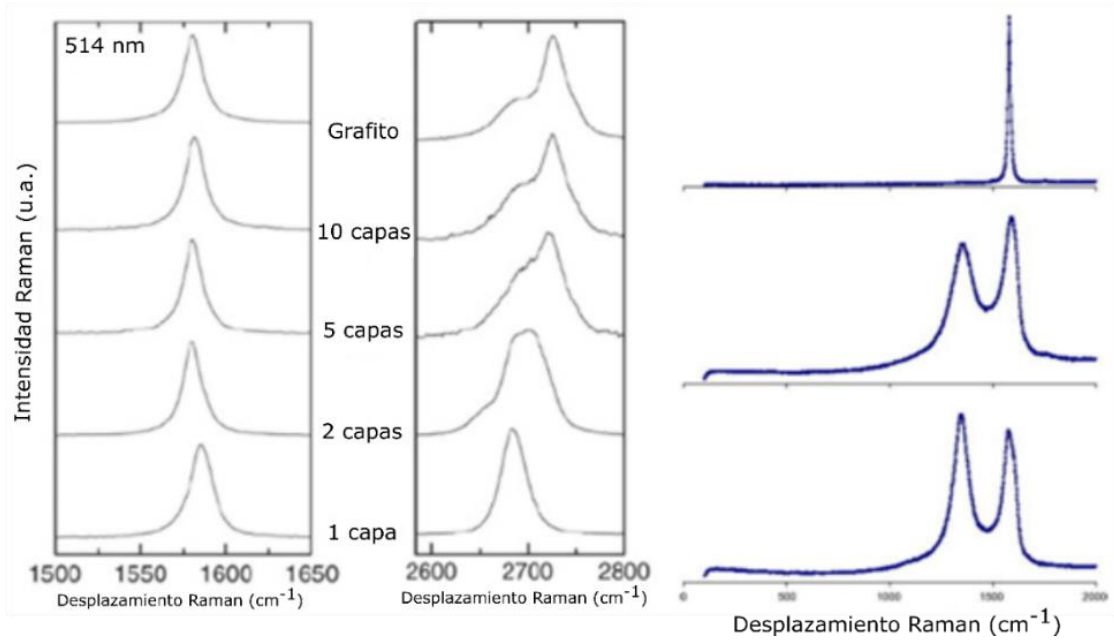


Figura 9: Se presenta la influencia del número de láminas de grafeno sobre los modos de vibración presentes en el grafeno, lo que se muestra como una alteración en sus bandas características, bandas G y 2D (izquierda). Una comparación de las bandas G y D entre los espectros del grafito, GO y grafeno reducido térmicamente (RGO) (derecha).⁹³

Otro de los alcances de la espectroscopía Raman, en el estudio de diversos compuestos a base de carbono, es la cuantificación de diferentes propiedades superficiales^{87,94}. Por ejemplo, es posible estimar las dimensiones de la cristalina (L_a), la densidad de defectos (n_D), la distancia entre defectos (L_D) y la magnitud de la energía de banda prohibida óptica (E_g), asociadas a la resonancia de los modos vibracionales superficiales⁹⁴⁻⁹⁷. Robertson y O'Reilly mencionan que en un clúster de grafito, el sistema π presenta una energía de banda prohibida mínima, la cual puede ser aproximada como:^{98,99}

$$E_g = 2\gamma \left(\frac{a}{L_a} \right) \dots \text{(Ec. 8)}$$

Donde E_g es el gap óptico, " γ " (2,90 eV) es la constante de contribución energética presente en la interacción ($pp\pi$), " a " (0,246 nm) es el parámetro de red y L_a es el tamaño del cristal.¹⁰⁰ Este último parámetro se encuentra relacionado de manera directa con la proporción de las intensidades de las bandas D y G ($I(D)/I(G)$) de acuerdo al modelo de Tuinstra y Koenig (TK) para el estudio de materiales a base de carbono de acuerdo a⁹⁵:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \dots \text{(Ec. 9)}$$

Donde $C(\lambda)$ es un parámetro empírico de proporcionalidad entre la razón $\frac{I(D)}{I(G)}$ y el tamaño de la cristalita (L_a), determinado por la ecuación de Scherrer. El modelo TK solo es aplicable

en sistemas de alta cristalinidad y registra un valor de $C(\lambda)$ igual a $C(515,5) = 4,4 \text{ nm}$, siendo la longitud de la radiación incidente (λ) igual a 515,5 nm. Por otra parte, Pimenta y col. reportan que las dimensiones de la cristalita en un sistema gráfico de mediana cristalinidad puede ser relacionada con la energía de excitación laser, conforme a⁹⁵:

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_l^4} \left(\frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1} \dots \text{(Ec. 10)}$$

En donde L_a es el tamaño de la cristalita y E_l es la energía de excitación laser usado en el análisis Raman (eV). Así mismo, esta relación puede ser expresada en función de la longitud de onda de láser utilizado en el análisis Raman, λ_l de acuerdo a la siguiente expresión:

$$L_a(\text{nm}) = 2.4 \times 10^{-10} \cdot \lambda_l^4 \left(\frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1} \dots \text{(Ec. 11)}$$

Así mismo, la distancia entre defectos (L_D) y la densidad de defectos (n_D) presentes en estos sistemas puede ser estimado de acuerdo a¹⁰¹:

$$L_D^2(\text{nm}^2) = 1.8 \times 10^{-9} \cdot \lambda_l^4 \left(\frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1} \dots \text{(Ec. 12)}$$

$$n_D(\text{defectos. cm}^{-2}) = \frac{10^{14}}{(\pi \cdot L_D^2)} \dots \text{(Ec. 13)}$$

Reportes sobre el análisis de micro-cristalinidad en sistemas grafíticos se realiza gracias al cálculo de estos parámetros fisicoquímicos que describen en gran medida las propiedades morfológicas y electrónicas de diversos sistemas a base de carbono.^{95,101} En el presente estudio, las matrices a base de carbón fueron analizadas en un rango de 1100 a 2800 cm^{-1} de desplazamiento Raman con un haz laser de 532 nm y una potencia de 75 mW (50 %) presente en un espectrómetro Raman Scientific Xplora, Horiba®.

2.4.1.2. Análisis de Adsorción-Desorción de Nitrógeno

En el estudio de sólidos porosos (adsorbente), la topología de su superficie puede ser estudiada mediante la adsorción de un gas de prueba (adsorbato), tal como el N_2 , CO_2 , H_2O , entre otras; sobre su superficie. Si el proceso de adsorción se basa en interacciones del tipo Van der Waals con energías cercanas a 20 kJ mol^{-1} , se le denomina fisisorción; mientras que la presencia de interacciones con energías semejantes a un enlace químico (200 kJ mol^{-1}), es conocida como quimisorción. Particularmente, la adsorción al interior de los poros de un adsorbato se realiza mediante un fenómeno denominado condensación capilar.¹⁰² Se reportan seis clases de isothermas que describen seis clases de poros con características de adsorción

diferentes (Fig. 10). Específicamente, la isoterma de **Tipo I** es relacionada a superficies micro-porosas dado que presenta una saturación rápida a presiones bajas ($p/p_0 < 0,001$); lo cual, es asociado a la alta energía de adsorción que presentan este tipo de poros. La isoterma de **Tipo II** se caracteriza por presentar una primera etapa de adsorción (punto B) asociada a la presencia de una monocapa de adsorbato, seguida por la formación de multicapas de moléculas de gas adsorbido. Esta isoterma es relacionada con superficies macro-porosas o no-porosas.

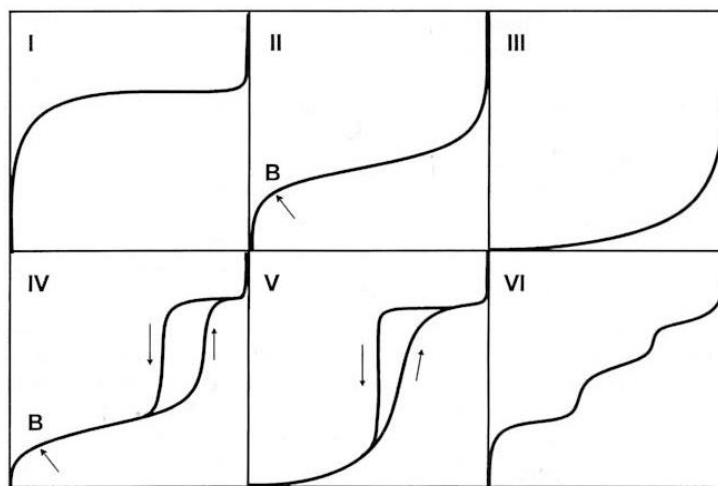


Figura 10: Tipos de isothermas de adsorción física o de fisiorción.¹⁰²

Por su parte, la isoterma de **Tipo III** representa una interacción adsorbato/adsorbente débil por lo que no se define un punto de presión de adsorción máxima o progresiva. La isoterma de **Tipo IV** presenta, al igual que la isoterma de Tipo II, un punto de formación de una monocapa (punto B) seguido de una adsorción progresiva del adsorbato sobre su superficie porosa. Además, registra un proceso de histéresis relacionado con el llenado de los poros por el adsorbato mediante el fenómeno de condensación capilar. Esta isoterma es atribuida a superficies mesoporosas, principalmente. La isoterma de **Tipo V** también es asociada a interacciones débiles entre adsorbato-adsorbente, pero con la particularidad de presentar un proceso de histéresis, lo cual implicaría una etapa de llenado ligeramente más rápida que el vaciado de los poros. Finalmente, la isoterma de **Tipo VI** es atribuida a adsorción capa por capa en superficies de gran homogeneidad.^{102,103} Por otra parte, las características de los lazos de histéresis proveen información acerca de la geometría de los poros (Fig. 11). Por ejemplo, la histéresis de tipo **H1** es asociada a superficies con una distribución de poros cilíndricos abiertos o cerrados, mientras que la tipo **H2** es atribuida superficies formadas por partículas de óxidos inorgánicos, como la sílica gel. Por otra parte, las histéresis de tipo **H3**

y **H4** son reportadas superficies conformadas por poros laminares, e.g. las arcillas pilaradas y los carbones activados microporosos (Fig. 11).¹⁰²

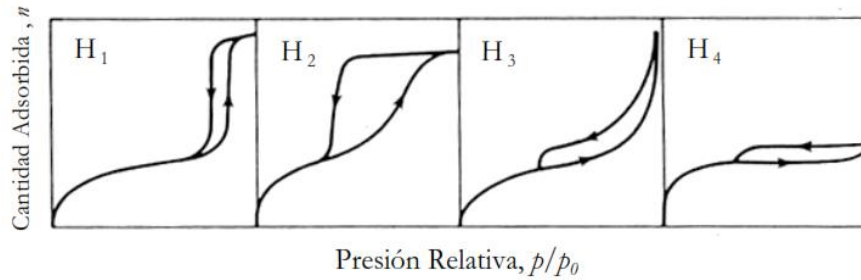


Figura 11: Tipos de lazos de histéresis en sólidos porosos.¹⁰²

De acuerdo al modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), es posible considerar la adsorción del adsorbato sobre la superficie adsorbente mediante la formación de multicapas. De tal manera, que la función matemática que describe el equilibrio entre el proceso de adsorción y de desorción del adsorbato; puede ser enunciada como una función del grado de recubrimiento (N_a/N_m) dependiente de la presión parcial del adsorbato ($\frac{p}{p_0}$):^{103,104}

$$N_a/N_m = \frac{cp}{(p-p_0)[1+(C-1)(\frac{p}{p_0})]} \dots \text{(Ec. 14)}$$

Donde, c es una constante de termodinámica de tipo Arrhenius y cuya expresión incluye las entalpias de adsorción (q^a , J mol⁻¹) y licuefacción (q^l , J mol⁻¹) en la formación de las monocapas, y es expresada conforme a:^{103,104}

$$C \propto e^{(q^a - q^l)/RT} \dots \text{(Ec.15)}$$

Siendo, R la constante universal de los gases (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹) y T es la temperatura absoluta (K). Al llevar la Ec. 14 a la forma de una función lineal se obtiene la siguiente expresión¹⁰³;

$$\left(\frac{p}{p_0-p}\right)\left(\frac{1}{N_a}\right) = \frac{1}{N_m C} + \left(\frac{C-1}{N_m C}\right)\left(\frac{p}{p_0}\right) \dots \text{(Ec. 16)}$$

Al graficar $\left(\frac{p}{p_0-p}\right)\left(\frac{1}{N_a}\right)$ vs. $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ es posible estimar el valor de la masa de adsorbato que conforma la primera monocapa (N_m , g) a partir del valor de la pendiente y del intercepto, el valor de la constante termodinámica, C , y el área superficial específica (S , m² g⁻¹), tal como se enuncia a continuación:¹⁰³

$$S = \frac{N_m N_0}{w M} A_{N_2} \dots \text{(Ec.17)}$$

Donde, N_0 es el número de Avogadro (6,0221 10²³ moléculas de N₂), M es la masa molecular del adsorbato y A_{N_2} es el área de la sección transversal de una molécula de N₂ e igual a 16,2 Å² y w es la masa del adsorbente en estudio. Asimismo, si se asume que los poros son

llenados por moléculas de *adsorbato* líquido (fenómeno de condensación capilar), el volumen total (V_T) de N_2 líquido en los poros puede ser estimado mediante¹⁰³;

$$V_T = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \dots \text{(Ec.18)}$$

Siendo, P_a la presión ambiental, V_{ads} el volumen de gas adsorbido, V_m el volumen molar del adsorbato líquido (N_2 , $34,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), R la constante universal de los gases y T , la temperatura ambiental (K). Al dividir este valor entre el área superficial (Ec. 17) se determina el radio promedio del poro, considerando una geometría cilíndrica y una distribución mesoporosa (modelo de Barret, Joyner y Halenda o BJH), conforme a la siguiente expresión¹⁰³:

$$r_p = \frac{2V_T}{S} \dots \text{(Ec. 19)}$$

Por lo tanto, mediante el análisis superficial por adsorción-desorción de N_2 de las matrices carbonosas sintetizadas, es posible describir su topología porosa y cuantificarla. La determinación de las características superficiales de las matrices de carbon fueron registradas mediante una prueba de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en un analizador Gemini VII 2390, Micromeritics.

2.4.1.3. Difracción de Rayos X

Es reportada como una de las principales técnicas aplicadas en el estudio cristalográfico de sistemas sólidos. Mediante esta técnica instrumental es posible obtener información sobre el tipo de fase cristalina, los planos preferenciales de orientación de una superficie sólida, y calcular diferentes parámetros estructurales, tales como, la distancia interplanar, el tamaño promedio de cristalita, el grado de cristalinidad, entre otros^{105,106}.

La información que se registra, o patrón de difracción, se genera por la interferencia constructiva de la radiación monocromática de rayos X que incide sobre la muestra cristalina en estudio, y satisface la ley de Bragg, enunciada como¹⁰⁵;

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \dots \text{(Ec. 20)}$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X monocromático, n es factor de proporcionalidad entero, d_{hkl} es la distancia interplanar entre dos capas de átomos en un arreglo cristalino y θ es el ángulo de difracción (Fig. 12).

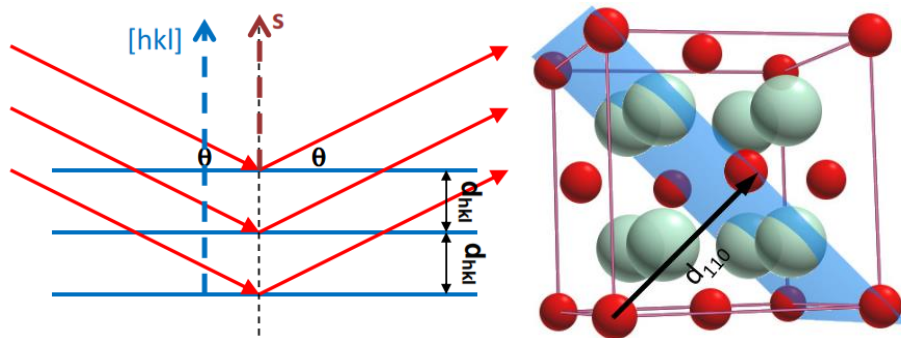


Figura 12: (Izq.) Esquema de difracción de un haz de rayos X a través de un arreglo cristalino. (Der.) Distancia interplanar asociada al plano (110) en una celda cristalina¹⁰⁷.

De esta manera, la radiación difractada constructivamente a través de un arreglo cristalino es detectada, transcrita y registrada. Los datos obtenidos son una lectura directa de la intensidad de los rayos X difractados versus el ángulo de difracción (θ), y principalmente, parámetros como la posición de los picos de difracción, la intensidad y el perfil del pico; proveen de importante información en el análisis cristalográfico.

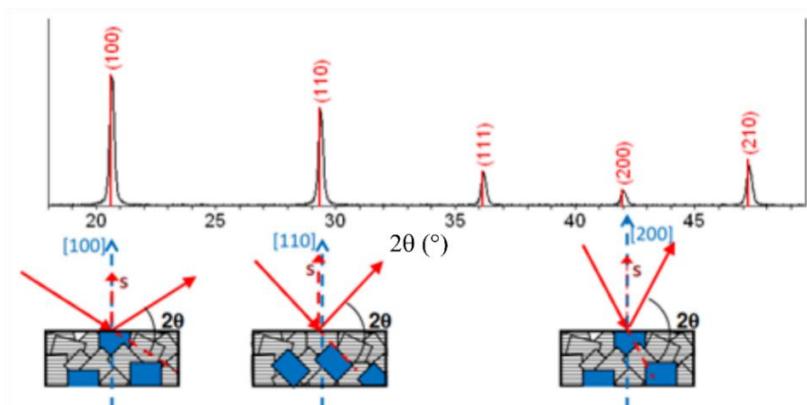


Figura 13: Correlación entre los planos cristalográficos y sus correspondientes picos de difracción.¹⁰⁷

Por ejemplo, un sistema policristalino compuesto por diferentes planos cristalográficos registrará un grupo de picos de difracción asociados a los planos predominantes de difracción en posiciones específicas de difracción (2θ) (Fig. 13). El perfil de los picos de difracción (anchura y forma) puede ser atribuida a factores que alteran la microestructura de la muestra. Por ejemplo, un ensanchamiento del pico de difracción es asociado a una reducción del paso de difracción, es decir al tamaño del cristal. Así mismo, un desplazamiento de pico a menores ángulos de difracción es atribuido a un aumento de la distancia interplanar por efecto de una deformación uniforme en la red cristalina y viceversa. Esta clase de perfiles es apreciable cuando un arreglo cristalino periódico presenta defectos de red puntuales, lineares, planares o dopajes; así como, cuando se analizan sistemas amorfos, cuyo orden es de corto

alcance.^{105,107,108} Cuantitativamente, la técnica de difracción de rayos X permite estimar las dimensiones de la cristalita que compone un arreglo policristalino. Para lo cual, se asume que cada átomo dispersa la radiación incidente de manera independiente y que la radiación dispersada no interactúa con otros átomos, así mismo, esta aproximación no depende del tipo de átomos que componen el cristal, el factor estructural de reflexión o el coeficiente de absorción. De esta manera, se enuncia que el ancho medio del pico de máxima difracción (FWHM) es inversamente proporcional al tamaño de cristalita (D), conforme a la siguiente expresión;¹⁰⁶

$$FWHM = (k \cdot \lambda) / (D \cdot \cos\theta) \dots \text{(Ec. 21)}$$

Donde, k es la constante de forma o de Scherrer (0,94, simetría cúbica), λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1,5418 Å, $\text{CuK}\alpha$) y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

Ciertamente, el uso de la ecuación de Scherrer es extensivo en el estudio estructural de sólidos policristalino debido a que permite cuantificar el grado de cristalinidad de un sistema sólido; sin embargo, debe considerarse que en base a las suposiciones que implica la deducción de la ecuación de Scherrer, ciertos reportes restringen su aplicación a sistemas policristalinos con dimensiones superiores a los 200 nm y/o en ángulos de difracción en el rango de 20 a 80°.^{106,107} La cristalografía de las matrices de carbón y los electrocatalizadores fue registrada tras la incidencia de un haz de rayos X provenientes de una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ presente en un difractor AXS B8 Advance, Bruker.

2.4.1.4. Microscopia electrónica de barrido de efecto de campo (FE-SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

En esta técnica de análisis permite el escaneo superficial de una superficie sólida mediante la interacción de un haz de electrones y los átomos superficiales de esta (Fig. 14). Para lo cual, se emite un haz de electrones provenientes de un cátodo de emisión de campo (FE-SEM) son acelerados por un voltaje de 1 a 50 kV, colimados y condensados en un sistema de lentes magnéticas, para el análisis de la superficie en estudio. Los electrones emitidos de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, pueden ser electrones secundarios, de retro dispersión o electrones Auger. Particularmente, en los electrones secundarios y de retro dispersión son usados en el análisis topográfico de la superficie.¹⁰⁹

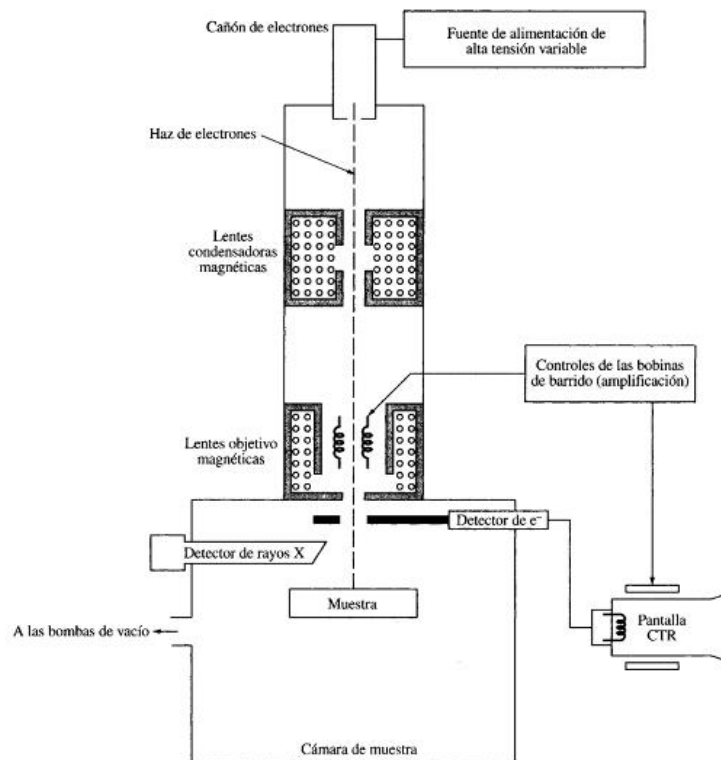


Figura 14: Esquema el proceso de obtención de una micrografía por microscopía electrónica de barrido (SEM).¹⁰⁹

Por otra parte, mediante la detección de los rayos X emitidos por la muestra es posible estimar composición química relativa (% atómico o % masa), esta técnica generalmente acoplada a la microscopía electrónica de barrido, es conocida como espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. En principio, los electrones de las capas internas de un átomo pueden ser extraídos al interactuar con partículas de alta energía, generando la formación de un hueco que es llenado por un electrón localizado en capas mucho más externas, generando la emisión de un fotón de rayos X, y cuya energía es característico para cada elemento que compone la muestra.¹¹⁰ La composición química relativa y la morfología de las matrices de carbón y los electrocatalizadores sintetizados se determinó por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) en un analizador Quantax flatQUAD EDS, Bruker; y por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio, SU8230, Hitachi.

2.4.2. Principales técnicas de análisis electroquímico

2.4.2.1. Voltamperometría Cíclica en superficies porosas

El comportamiento electroquímico de una interface electrodo/electrolito puede ser estudiada mediante el registro de la corriente generada al variar el potencial aplicado sobre esta interface en el tiempo. Naturalmente este método de análisis presenta una sola dirección para el potencial aplicado, generando una densidad de especies oxidadas o reducidas en la vecindad de la superficie del electrodo, las cuales pueden ser restauradas a medida que se invierte la dirección del barrido de potencial, a esta técnica en la que hace uso de un doble barrido de potencial se le conoce como *voltamperometría cíclica* (Fig. 15).⁶²

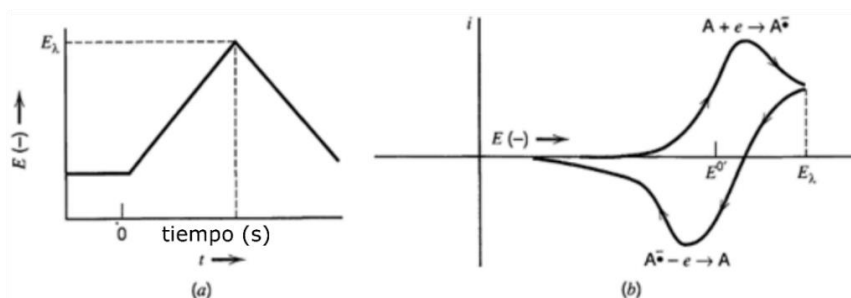


Figura 15: (a) Barrido de potencial cíclico. (b) Voltamperometría cíclica resultante.⁶²

El cambio en la dirección del barrido de potencial aplicado en el tiempo puede ser descrito a través de las siguientes ecuaciones:

$$E = E_i - vt \quad (0 < t \leq \lambda) \dots (\text{Ec. 22})$$

$$E = E_i - 2v\lambda + vt \quad (0 < t \leq \lambda) \dots (\text{Ec. 23})$$

En donde a tiempo $t = \lambda$, se genera una inversión en la dirección del potencial aplicado a una velocidad de barrido v , igual o distinta a la presentada por la primera etapa de análisis. Dos parámetros de interés en el análisis de las curvas E-i son la relación entre la corriente anódica y catódica $\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$ y la variación entre sus respectivos potenciales $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$, dado que permiten intuir el tipo de comportamiento redox en la superficie del electrodo, por ejemplo, para un comportamiento *nersntiano* el valor de $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$, sin importar el potencial de decaimiento de la corriente catódico o anódica E_λ . Por otra parte, en un sistema del tipo *nersntiano* ΔE_p adquiere un valor igual o aproximado a $\frac{59}{n}$ (mV) a 25°C, permitiendo calcular n o el número de electrones transferidos en un proceso redox. El uso de la voltamperometría cíclica también se extiende al análisis del comportamiento capacitivo de los sistemas electródicos, para lo cual, se registran las corrientes en una región de potencial en la cual, la carga eléctrica transita en la interfaz electrodo-electrolito sin presencia de una

transferencia de carga, a esta región también se le denominada *región capacitiva*. Y dado que esta interfaz adquiere el comportamiento de un capacitor, el valor de la cantidad de carga que puede acumular se rige por la siguiente ecuación, $C = \frac{q}{E}$ en donde C, es la capacitancia en faradios (F). Siendo, E, es el potencial aplicado (V) y q, es la carga almacenada (μC). La importancia de estos valores está ligada a la naturaleza de la doble capa eléctrica formada en la interfaz electrodo-electrolito. La naturaleza de la doble capa, interpretada a partir del cálculo de su capacitancia (C_d), permite describir el posible comportamiento de un proceso redox sobre la superficie. La transferencia de carga hacia la interface electródica puede ser modelada como un circuito en serie, conformado por la resistencia de la solución electrolítica (R_s) y el capacitor de la doble capa (C_d) (Fig. 16).

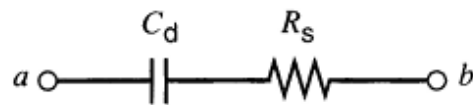


Figura 16: Representación de la interface electrodo-electrolito como un circuito lineal.⁶²

El análisis del valor numérico de estos parámetros se puede realizar perturbando el sistema RC de las siguientes maneras:

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-\frac{t}{R_s C_d}} \dots (\text{potencial constante}) \dots \text{(Ec. 24)}$$

$$E = i \left(R_s + \frac{t}{C_d} \right) \dots (\text{corriente constante}) \dots \text{(Ec. 25)}$$

$$i = v C_d \left(1 - e^{-\frac{t}{R_s C_d}} \right) \dots (\text{potencial variable}) \dots \text{(Ec. 26)}$$

Donde C_d puede ser determinado a partir del valor de la corriente máxima en la región capacitiva, siendo v la velocidad de barrido en $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (Fig. 17).

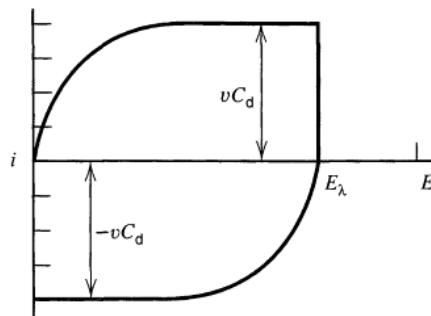


Figura 17: Curva E-i a partir de un barrido cíclico de potencial (onda triangular) aplicado a un circuito RC⁶².

Las pruebas electroquímicas de los soportes de fibra de carbón fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato modular PGSTAT302N, AUTOLAB, Metrohm.

2.4.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica de electrodos porosos

Esta técnica permite analizar los procesos electródicos mediante la aplicación de un potencial (E) constante en modulo pero variable en frecuencia. Para lo cual, el potencial aplicado es considerado como un fesor o un vector de frecuencia angular variable (ω) y es expresado mediante:⁶²

$$E = E \text{ sen}(\omega t) \dots (\text{Ec. 27})$$

En tal sentido, el sistema perturbado registrará una corriente igualmente variable en frecuencia y desplazada un ángulo, θ conforme la expresión:

$$I = I \text{ sen}(\omega t + \theta) \dots (\text{Ec. 28})$$

De este modo se define la impedancia $Z(\omega)$, como la relación entre $E(\omega)/I(\omega)$, expresado por:

$$Z(\omega) = \frac{E \text{ sen}(\omega t)}{I \text{ sen}(\omega t + \theta)} = Z \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \dots (\text{Ec.29})$$

Dependiendo de la complejidad del sistema electródico la impedancia electroquímica puede ser calculada mediante las siguientes expresiones:^{62,111}

1. Para un circuito formado por una resistencia (R)

$$Z(\omega) = Z' = R \dots (\text{Ec. 30})$$

2. Para un circuito formado por una capacitor (C), donde $j = \sqrt{-1}$

$$Z(\omega) = jZ'' = \frac{-j}{\omega C} \dots (\text{Ec. 31})$$

3. Para un circuito en serie RC

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = R - \frac{j}{\omega C} \dots (\text{Ec. 32})$$

4. Para un circuito en paralelo R/C

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} + \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \dots (\text{Ec. 33})$$

Así mismo el ángulo de desfase θ puede ser calculado mediante la Ec.49:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \dots (\text{Ec.34})$$

Por lo tanto, al considerar por ej., el cargado de la doble capa en la interfaz electrodo-electrolito como un circuito RC , el valor de su impedancia podrá ser calculado mediante la Ec. 32, mientras que el valor de la doble capa eléctrica (C_{dl}) se expresada por la Ec. 31 y la impedancia de la solución electrolítica por la Ec. 30. Ciertamente, los diversos sistemas electroquímicos presentan una complejidad superior a la de un modelo RC y se encuentran

compuestos por otros elementos de circuitos, tales como el modelo de circuito R -(R/C) que permite asociar el proceso de transferencia de carga al circuito general (circuito de Randles) o considerar el proceso de transferencia de masa, representado comúnmente por una impedancia de control difusional o impedancia de Warburg (Z_w), ambos modelos son representados de acuerdo a la Ec. 35 y Ec. 36, respectivamente:^{62,111}

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = R_s + \frac{R_{TC}}{1+\omega^2 C_{DC}^2 R_{TC}^2} + \frac{j\omega C_{DC} R_{TC}^2}{1+\omega^2 C_{DC}^2 R_{TC}^2} \dots \text{(Ec. 35)}$$

Donde, se representa la resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) y la capacitancia de la doble capa (C_{DC}).

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{TC} + Z_w} + j\omega C_{DC}} \dots \text{(Ec. 36)}$$

Siendo, Z_w la resistencia de Warburg la cual es presenta como una impedancia compleja, de acuerdo a:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{0.5}} - j \frac{\sigma}{\omega^{0.5}} \dots \text{(Ec. 37)}$$

Y cuyo coeficiente de Warburg está representado por σ ,

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{(D_{Ox})^{0.5} C_{Ox}^*} + \frac{1}{(D_{Red})^{0.5} C_{Red}^*} \right] \dots \text{(Ec. 38)}$$

Donde A es el área del electrodo, n número de electrones trasferidos, F la constante de Faraday, D_i la constante de difusión y C_i^* la concentración de la solución.

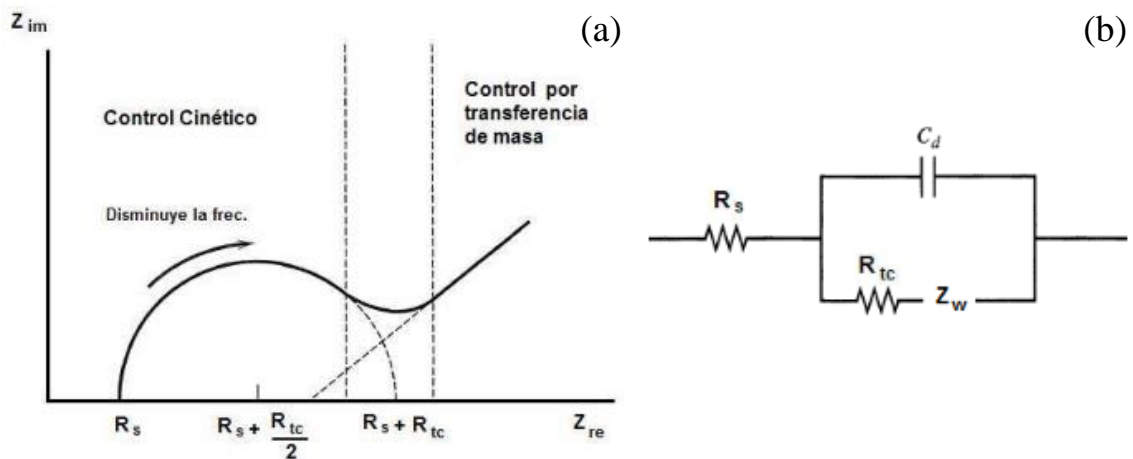


Figura 18: (a) Representación de Nyquist de impedancia. (b) Circuito equivalente tipo Randles del diagrama anterior.^{62,111}

De esta manera cada región presente en una representación de Nyquist corresponde a un subproceso electroquímico en un sistema electródico, tal y como se aprecia en la Fig. 18a, la capacitancia de la doble capa, la resistencia de la solución (R_s) y la resistencia por

transferencia de carga (R_{TC}) son registradas a altas frecuencias en la región de control cinético; por otra parte la impedancia por difusión (Z_w) es representado en la región de control por transporte de masa. De esta manera, el proceso electroódico es representado por su circuito equivalente mostrado en la Fig. 18b.

Un electrodo poroso (EP) se caracteriza, principalmente, por presentar un área electroactiva (ESA) muy superior a su área geometría, ya que las paredes de los poros que conforman su superficie son electroquímicamente activas. Asimismo, su gran área superficial promueve la cinética de diversas reacciones redox y es motivo de su aplicación en diversos campos tales como, celdas de combustible, el desarrollo de técnicas para el tratamiento de efluentes, entre otras.^{112,113} Por otra parte, los EPs se destacan por presentar una distribución no-uniforme de la corriente que transita o se acumula en su superficie tras un proceso de polarización¹¹², lo cual implica que la distribución de carga depende las diversas características topológicas tales como, el área superficial y la forma, el tamaño y el volumen de los poros que la componen.^{112,114} Para esquematizar esta distribución no-uniforme de la corriente a través de un material poroso en la interface electrodo/electrolito, J. Euler y W. Nonnenmacher proponen la descripción de un electrodo poroso como un sistema discreto de capas delgadas superpuestas y la representan a través de un diagrama conocido como Modelo de Línea de Transmisión (MLT) (Fig. 19).^{112,115} En este modelo, la resistencia eléctrica (R_e) de la fase solida es descrita como primera cadena de elementos de circuito unida en paralelo a una segunda cadena, que representa la resistencia iónica de la fase líquida al interior de los poros ($R_{ion,p}$) en serie a una resistencia propia del electrolito ($R_{ion,s}$). De esta manera, parte de la corriente eléctrica se convierte en corriente iónica mediante una resistencia no-lineal de polarización (Z) situada entre ambas cadenas de resistencias (Fig. 19).¹¹²

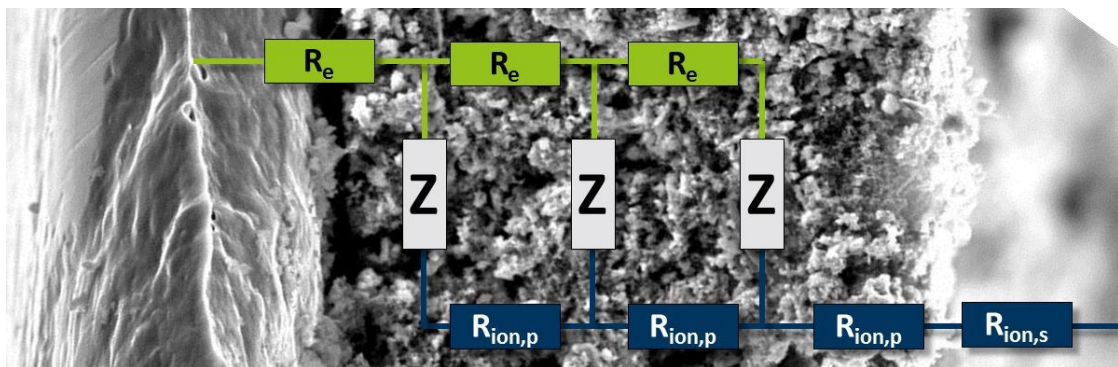


Figura 19: Representación de un electrodo poroso mediante el Modelo de Línea de Trasmisión. Siendo, R_e la resistencia eléctrica, $R_{ion,s}$ la resistencia del electrolito, $R_{ion,p}$ la resistencia iónica al interior de los poros y Z la resistencia no-lineal de polarización¹¹².

Por otra parte, J. Newman extiende el alcance del MLT para el estudio de sistemas porosos mediante la introducción de dos elementos de circuito asociados a la variaciones de concentración por reacciones de transferencias de carga y que son conocidos como polarización de tipo Tafel y resistencia por transporte de masa.^{112,115} Experimentalmente, la respuesta EIS en una interface electrodo/electrolito representa el desarrollo de diversos procesos electroquímicos que ocurren sobre ésta a través del tiempo. Cuando un proceso electroquímico muestra una regularidad en el tiempo, su comportamiento puede ser descrito mediante ciertos elementos de circuito, tales como, un resistor (R), un capacitor (C), un inductor (L) o la mezcla de estos, tal como se mencionó previamente. Pero si el proceso electroquímico muestra un comportamiento no ideal en un rango de frecuencia, se enuncia que existe una dispersión en la constante de tiempo del elemento de circuito que lo representa.¹¹² Conforme a lo reportado, la no-idealidad de una respuesta EIS puede ser asociada a la heterogeneidad superficial que presenta un electrodo, y ser representada por diferentes elementos de circuito, tales como, un elemento de fase constante (Q), un elemento Warburg (W), elemento de difusión finita (M) u otro, dependiendo del rango de frecuencia en cual se registre.^{112,115}

Particularmente, un elemento de fase constante (Q) intenta describir las respuestas no-ideal en un elemento de circuito Q , y es usualmente observado como una recta a ángulos de fase inferiores a 90° , asimismo al estar en paralelo a una resistencia (R) se registra como semicírculo asimétrico o una elipse; en contraste al semicírculo atribuido a un circuito $R|C$ ideal. Por otra parte, la expresión matemática que describe este elemento es una generalización de la impedancia de un capacitor¹¹².

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \dots \text{(Ec. 39)}$$

Donde, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular, α es una constante adimensional y $j = \sqrt{-1}$. Si $\alpha = 1$ el elemento Q se comporta como un capacitor ideal, si $\alpha = 0$ se asemeja a una resistencia y si $\alpha = -1$ el elemento funciona como un inductor^{111,112,115}. Su aplicación mejora el ajuste no-lineal complejo de la impedancia real o imaginaria en función de la frecuencia, sin embargo, al ser un ajuste empírico su uso no está libre de ambigüedad (Fig. 20).

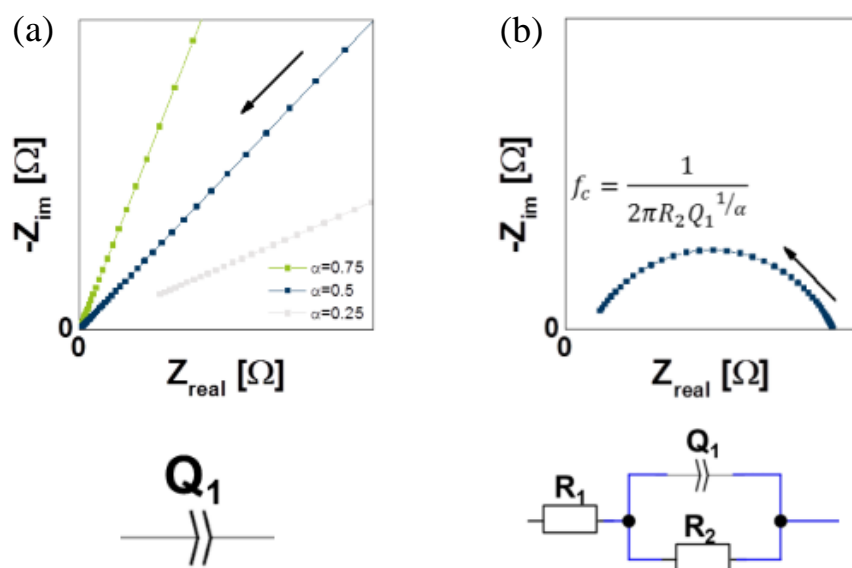


Figura 20: Diagrama Nyquist de un (a) elemento de fase constante (Q) y un (b) circuito equivalente $R-Q$.¹¹²

Tal como se describió anteriormente, un elemento Warburg (W) describe la difusión semi-infinita de los iones en solución a través de la superficie de un electrodo (Fig. 21). Las Ec. 37 y 38 expresan dependencia de la impedancia de Warburg (Z_w) con las constantes de difusión (D_i) y la concentración (C_i) de las especies oxidantes y reductoras. Asimismo, un elemento Warburg (W) puede ser interpretado como un elemento de fase constante especial cuya constante adimensional (α) es igual a 0.5; y representado a través del MLT en el cual, la carga iónica es almacenada a partir de una gradiente de concentración a lo largo de una cadena de capacitores (Fig. 21).^{111,112}

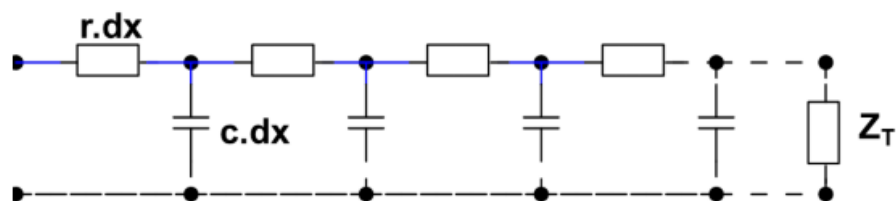


Figura 21: Representación del elemento Warburg para condiciones de difusión semi-infinita a través del Modelo de Línea de Trasmisión^{111,112,115}.

Experimentalmente, la impedancia de Warburg (W) es reconocida a bajas frecuencias en un diagrama Nyquist como una línea recta de 45° y usualmente puede ser representada en serie a una resistencia por transferencia de carga o en paralelo a un capacitor de doble capa.¹¹² Por otra parte, en diferentes sistemas las condiciones de difusión semi-infinita no son garantizadas y por ende, la expresión matemática de la impedancia de Warburg (W) debe incluir los efectos de una difusión finita.

En este caso, la impedancia por difusión es representada por un elemento de difusión finita o Warburg finito (M) y expresada mediante: ^{112,116}

$$Z_w(\omega) = \frac{RT}{An^2F^2c} \cdot \frac{\coth\sqrt{\frac{j2\pi F}{D}} \cdot l^2}{\sqrt{j2\pi FD}} \dots \text{(Ec. 40)}$$

Y que para fines de simulación puede ser redefinida como:

$$Z_w(\omega) = R_{d1} \cdot \frac{\coth\sqrt{\tau_{d1}j2\pi F}}{\sqrt{\tau_{d1}j2\pi F}} \dots \text{(Ec. 41)}$$

Donde R_{d1} y τ_{d1} son constantes de ajuste no-lineal de la resistencia (R_{Dl}) y la frecuencia limite (f_{Dl}) conforme a;

$$R_{Dl} = \frac{R_{d1}}{3} \dots \text{(Ec. 42)}$$

$$f_{Dl} = \frac{3,88}{2\pi\tau_{d1}} \dots \text{(Ec. 43)}$$

Ambos parámetros pueden ser estimados a partir del diagrama Nyquist (Fig. 22) y su comportamiento a bajas frecuencias se asemeja a una resistencia de difusión finita en serie con un capacitor interno.

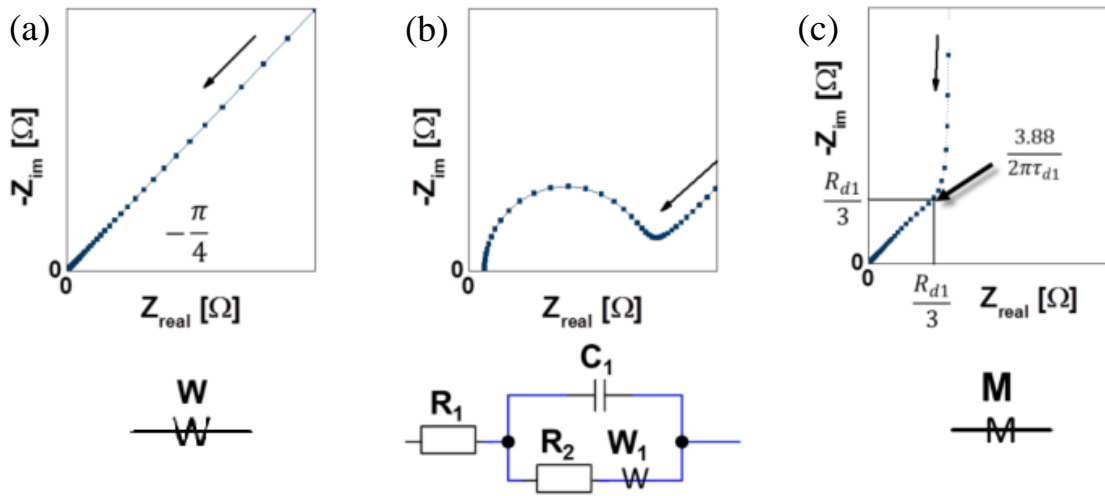


Figura 22: Diagrama Nyquist de un (a) elemento Warburg para una difusión semi-infinita, (b) un circuito equivalente R-C|(R-W) o de Randles y (c) un elemento difusión finita (M). ^{111,112,116}

Mediante estos elementos de circuito es posible modelar la distribución de corriente al interior de un poro cilíndrico de profundidad definida. ^{112,116} Y por ende, teorizar diferentes sistemas electroquímicos de difusión finita, tales como soportes porosos para la intercalación de iones litio, electrocatalizadores metálicos y no-metálicos, supercondensadores, pseudo condensadores, entre otros. ^{112,116} Las pruebas de impedancia de los soportes de fibra de carbón fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato/ZRA SP2 ZIVE, ZIVE LAB.

2.4.2.3. Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica (DEMS)

La presente técnica nace del acoplamiento de la instrumentación electroquímica y de la espectrometría de masas. De esta manera, es posible la detección *in-situ* de especies gaseosas o volátiles generadas en una reacción redox. Asimismo, mediante la correlación de las corrientes farádicas e iónicas másicas (m/z) es posible postular mecanismos redox.^{117,118} Por otra parte, la evolución de la técnica se encuentra ligada al diseño de las celdas electroquímicas usadas en el estudio de diversas reacciones redox sobre diferentes clases de electrodos, tales como, electrodos planos o porosos con presencia de sitios electro catalíticos, o en el estudio de electrodos de membrana (MEAs) para celdas de combustible^{117,119,120}. Instrumentalmente, un espectrómetro de masas diferencial electroquímico (DEMS) está compuesto por una celda electroquímica, una membrana de intercambio de politetrafluoroetileno (PTFE) y un sistema de vacío conectado a un espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS) (Fig. 23).

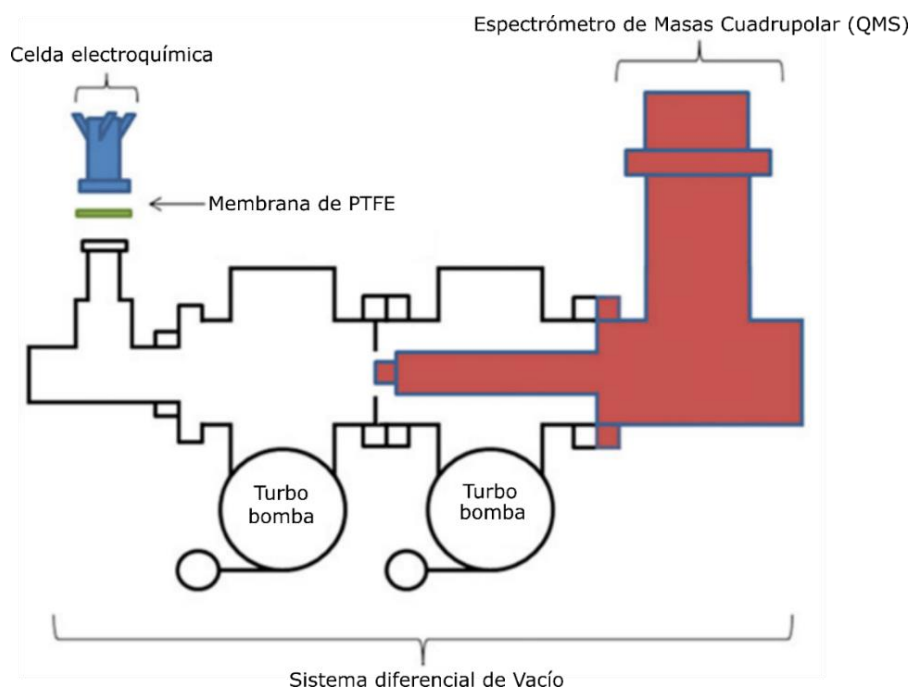


Figura 23: Esquema de un espectrómetro de masas diferencial electroquímico y sus componentes.¹¹⁷

Específicamente, la celda electroquímica presenta un arreglo de tres electrodos, con la particularidad que el electrodo de trabajo se encuentra dispuesto en las cercanías de la membrana de PTFE, de tal manera que los productos y/o subproductos gaseosos o volátiles generados en la interface electródica son arrastrados a través de la membrana microporosa e hidrofóbica de PTFE. De esta manera, las condiciones hidrostáticas de la celda electroquímica pueden ser separadas de las condiciones de alto vacío que requiere el QMS.

Para alcanzar las condiciones de alto vacío es necesario un sistema diferencial de bombas, que garantice la detección de las especies volátiles generadas electroquímicamente. Las especies volátiles permeables a la membrana son detectadas de manera inmediata por el QMS, registrándose la corriente iónica asociada a su señal masa/carga (m/z).^{117,118} Entre los diversos diseños de celdas electroquímicas para espectrómetros DEMS se destaca el diseño *clásico*, el de *película delgada* y el *capilar*^{117,118}. El primer tipo se caracteriza por disponer al material electroactivo en polvo sobre la membrana de PTFE, conformando el electrodo de trabajo. A su vez, este electrodo es soportado sobre una frita de acero inoxidable, sellado herméticamente junto a una celda de vidrio y conectado eléctricamente mediante un cable de platino, oro u otro conductor eléctrico (Fig. 24a).¹¹⁷ El electrodo de trabajo puede ser elaborado mediante el recubrimiento del material electro-activo sobre la membrana de PTFE como una tinta o una capa fina; mientras que los electrodos de referencia y contra-electrodo son posicionados al interior de la celda de vidrio. Entre las ventajas que presenta este arreglo electroquímico, se destaca su corto tiempo de respuesta ($< 0,1$ s) y su alto rendimiento de detección, igual a 0,5 para electrodos de trabajo tipo tinta y de 0,9 en electrodos de trabajo de capa fina. Siendo ambos parámetros dependientes de la distancia presente en el transporte de las especies generadas desde la interface electródica hasta la cámara de vacío.

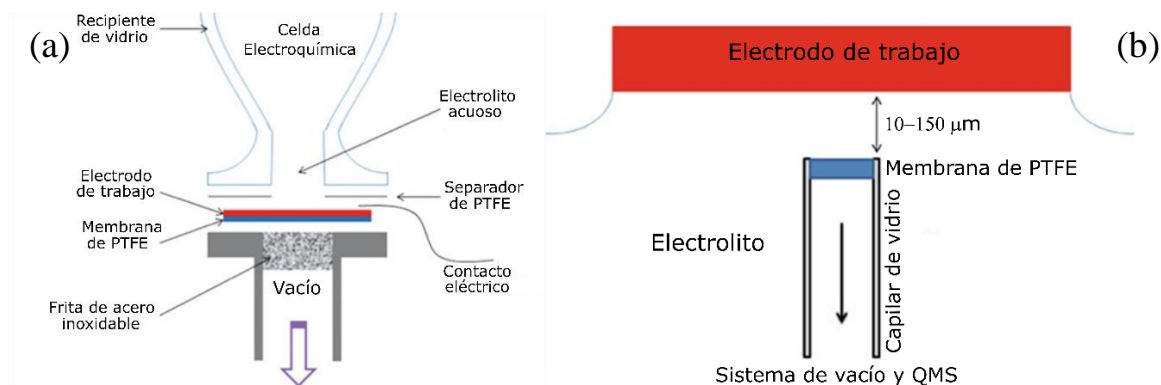


Figura 24: (a) Esquema de una celda DEMS clásica y (b) una celda DEMS capilar¹¹⁷.

Cabe considerar que procesos competitivos durante la generación de las especies volátiles, tales como, la evaporación y la adsorción de especies reactantes sobre la superficie del electrodo pueden alterar el equilibrio de la reacción redox. Por lo que, reacciones redox limitadas por difusión pueden presentar una caída en la corriente iónica detectada durante el tiempo de análisis.

Por lo tanto, la capacidad de detección está asociada al diseño del sistema, elaborado, en principio, para el estudio muestras en polvo, por lo que, su aplicación a otra clase puede

registrar ciertas limitaciones en la detección de las especies volátiles.^{117,118} Para el estudio de electrodos planos poli y mono-cristalinos, se desarrolla alrededor de 1990 la primera celda DEMS de película delgada; la cual presenta la peculiaridad de separar al electrodo de trabajo de la membrana de PTFE mediante una delgada capa de electrolito que recorre la cámara DEMS a un flujo constante¹¹⁷. Adicionalmente, este tipo de celda DEMS presenta un diseño miniaturizado, por lo que; tanto el contra-electrodo como el electrodo de referencia se disponen en compartimientos separados. Por ende, las especies volátiles ahora deben atravesar la delgada capa de electrolito antes de atravesar la membrana de PTFE hacia la cámara del QMS. Entre las ventajas que presenta este diseño, se resalta su versatilidad en el estudio de diversas clases de electrodos, así como de prescindir de la elaboración de un electrodo de membrana, necesario en el diseño clásico DEMS. Asimismo, se destaca un mayor control en el flujo de especies reactantes lo cual evita las limitaciones por difusión sobre el electrodo de trabajo^{117,118}. Contrariamente, el incremento de la distancia entre el electrodo de trabajo y la membrana de PTFE genera un aumento del tiempo de respuesta (2 - 3 s) con rendimientos de detección de 0,9 bajo condiciones de flujo estático del electrolito y de 0,2 o menores bajo un flujo constante del mismo. Otra de las desventajas de este diseño, es la presencia de un estado competitivo entre la velocidad de difusión de las especies volátiles generadas y el flujo del electrolito a través de la celda, lo conlleva a una reducción en el rendimiento de detección. A pesar del pobre rendimiento de detección que presenta este diseño bajo un flujo constante de electrolito, su uso es recomendable cuando existen restricciones de transporte de masa y es requerido mejorar las características de convección. De igual manera, se resalta su aplicación, bajo condiciones de flujo estático en el estudio de productos de desorción^{117,118}. Otro de los diseños DEMS mas reportados en la literatura es el arreglo capilar, en el cual, la membrana de PTFE se encuentra insertada en la punta de un capilar de vidrio que a su vez está dispuesto en las cercanías de la superficie del electrodo de trabajo.^{117,118} De esta manera, los productos o intermediarios volátiles pueden difundirse a través del electrolito, para posteriormente alcanzar la membrana de PTFE y atravesarla en dirección al QMS (Fig. 24b). Específicamente, el capilar de vidrio presenta un diámetro externo de 0,6 mm y uno interno de 0,3 mm, aproximadamente; mientras que la membrana insertada en la punta del capilar cuenta con una porosidad $< 0,8 \mu\text{m}$. Asimismo, el sistema membrana/capilar se posiciona a una distancia de 10 a 20 μm de la superficie del electrodo de trabajo.¹¹⁷ Al igual que la celda DEMS de película delgada, los productos de reacción pueden difundirse a través de la membrana de PTFE, o simplemente en el electrolito; lo cual

puede generar una reducción en el rendimiento de detección del QMS. En contraste, la disposición móvil de la membrana de PTFE permite el mapeo y la detección selectiva de los productos de reacción en diferentes regiones de la superficie del electrodo de trabajo a través de su acoplamiento a un piezoeléctrico para un desplazamiento en tres dimensiones^{117,121}. Tal como se mencionó, la difusión preferencial de las especies generadas sobre el electrolito disminuye la sensibilidad de detección al reducir la densidad de especies que ingresan a la membrana de PTFE, de igual manera; la permeabilidad de ciertas especies reactantes a través de la membrana puede generar una caída mayor en el rendimiento de detección. Adicionalmente, la distancia que separa la membrana de PTFE de la superficie del electrodo genera un incremento en el tiempo de respuesta, al igual que reportado para la celda DEMS de película delgada.^{117,118} Al esquematizar la instrumentación DEMS (Fig. 23), se visualizan dos secciones previas a la etapa de detección por el QMS, estas son la membrana de PTFE y el sistema de vacío o de bombas diferenciales. Ambas secciones juegan un rol importante en la detección de las especies volátiles generadas, ya que tanto las características microporosas de la membrana de PTFE como las condiciones de presión alcanzadas mediante el arreglo de bombas diferencial, influirán en el rendimiento de detección y el tiempo de respuesta del espectrómetro. Específicamente, se enuncia que la reducción de las dimensiones de poro en la membrana de PTFE evita el transporte del electrolito acuoso hacia la cámara de vacío y promueve el transporte pasivo de los productos volátiles mediante la diferencia de presión existente el electrolito acuoso (presión hidrostática) y la cámara de vacío (Fig. 25). Además, en presencia de electrolitos acuosos la membrana de PTFE debe presentar un radio crítico de poro $< 0,8 \mu\text{m}$; de tal manera que se evite el transporte de fase líquida a la cámara de vacío. Experimentalmente, las membranas PTFE presentan un diámetro promedio de poro de $\approx 20 \text{ nm}$ y un espesor de $50 \text{ a } 110 \mu\text{m}$; de esta manera se asegura el flujo de las moléculas gaseosas o volátiles producidas, a través de la membrana. El uso extensivo de membranas de PTFE en la instrumentación DEMS, se debe principalmente a su notable hidrofobicidad, a su estabilidad mecánica y química, y a su durabilidad^{117,118}.

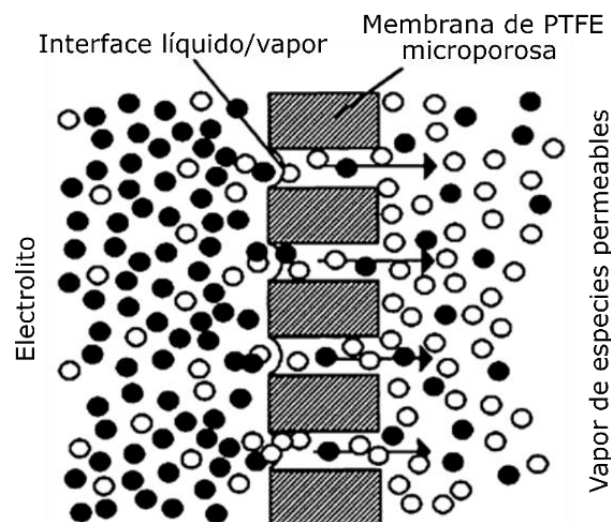


Figura 25: Esquema del transporte de las productos volátiles a través de la membrana de PTFE¹¹⁷.

Por otra parte, las características del sistema diferencial de vacío deben ser capaz de transportar las especies permeables a la membrana de PTFE desde condiciones de presión relativamente altas (≈ 1 mbar) hasta condiciones de alto vacío ($< 10^{-5}$ mbar) en la cual opera el QMS. Para tal fin, el sistema de vacío debe estar conformado por dos o más cámaras de vacío (Fig. 23); siendo la primera capaz de alcanzar presiones cercanas a 10^{-3} mbar, mientras que la segunda trabaja a condiciones de presiones $< 10^{-5}$ mbar, requerido por el QMS.^{117,120} En este sentido, se reporta que la primera cámara puede estar formada por bombas rotativas por paletas, bombas de difusión, turbo-bomba o de otro tipo. Mientras que la segunda cámara, usualmente, está conformada por una turbo-bomba o bomba molecular, debido a que esta garantiza las condiciones de operación del espectrómetro^{117,118,120}. El QMS, alojado en la segunda cámara, monitorea la tasa de productos o intermediarios volátiles formados mediante el valor de sus correspondientes corrientes iónicas.

El valor de estas corrientes es determina a partir de la relación existente entre la intensidad en la proporción m/z de una especie particular (I_i) y el flujo entrante ($J_i = \frac{dn}{dt}$, mol s^{-1}) a la cámara del espectrómetro mediante¹¹⁸;

$$I_i = K^\circ J_i \dots \text{(Ec. 44)}$$

Donde K° es una constante asociada a las caracterizas del espectrómetro y a la probabilidad de ionización de las especies en estudio. Si las especies volátiles son producidas electroquímicamente, el flujo J_i puede ser asociado a la corriente farádica (I_F) registrada en la formación de la cierta especie tal como¹¹⁸;

$$J_i = NI_F / (zF) \dots \text{(Ec. 45)}$$

Siendo, z el número de electrones, F la constante de Faraday y N la eficiencia de transferencia, definida como la proporción entre el número de especies detectadas del total de especies producidas en una reacción redox. Esta última puede presentar valores menores a uno si la difusión de las especies volátiles es direccionada hacia el electrolito y no hacia la membrana de PTFE, por lo cual; el valor en la intensidad de especies detectadas se expresa mediante:¹¹⁸

$$I_i = (K^*/z)I_{F\dots} \text{ (Ec. 46)}$$

Donde K^* es igual a $K^\circ N/F$. Mediante los presentes parámetros es posible la calibración del espectrómetro al detectar las corrientes iónicas presentes en una reacción redox conocida tal como, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en el cálculo del tiempo de detección o la calibración por adsorción de CO sobre un electrodo de Pt bajo un potencial anódico previa a la detección del CO₂.^{119,120} Adicionalmente, se reporta que la sensibilidad de detección en un espectrómetro DEMS depende en gran medida de la densidad de especies volátiles permeables a las cámaras de sistema diferencial de vacío; dado que este valor determina la presión parcial al interior de las cámaras.^{117,118} Por ende, las características de porosidad de la membrana de PTFE deben estar asociadas a las presiones utilizadas en la captura de las especies volátiles.

La detección de las corrientes faradaicas e iónicas asociadas a la actividad electrocatalítica de la matriz de carbón y de los electrocatalizadores de Ni o NiCo fue registrada mediante un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302 (Ecochemie) acoplado a un espectrómetro de masas, Balzers QMG112.

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Fibras de carbón modificadas con Óxido de Grafeno Reducido

3.1.1. Síntesis de óxido de grafeno (GO)

Una suspensión de óxido de grafeno de $3,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ fue obtenida de acuerdo al método reportado por Hummers-Offeman*.⁶⁵ En el cual, 1,06 g polvo de escamas de grafito mezclado con 0,51 g de NaNO_3 (pp. 99%, Riedel) reaccionan a partir de la adición de 40,0 mL de H_2SO_4 (pp. 96,6 %, Fermont) concentrado bajo agitación constante por 30 minutos y en un baño de hielo. Seguidamente se añadieron lentamente 3,0 g de KMnO_4 (pp. 97 %, MERCK) bajo condiciones de agitación constante, y en un baño de hielo, por 2 horas. Sobre esta última suspensión se agregaron muy lentamente 100 mL de H_2O , fijando la temperatura en 100°C y agitándola durante 30 minutos. Terminado este lapso, 10 mL de H_2O_2 (30 %, MERCK) es agregado sobre la suspensión, en agitación constante durante 12 horas. Tras esta etapa, el sólido sedimentado es lavado con 120 mL de una solución de HCl al 5% y dejado en reposo por 48 horas.

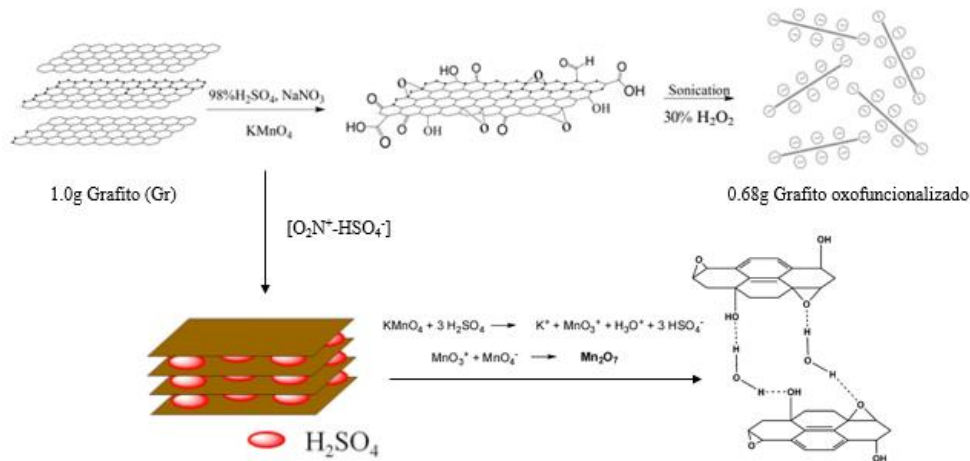


Figura 26: Etapas de la Síntesis de Óxido de Grafeno (GO).

Seguidamente, se realizaron 3 lavados con 400 mL de agua desionizada, dejándose en reposo durante 24 h, hasta alcanzar un pH igual 6. Finalmente, el material sedimentado, u oxido de grafito, fue secado a temperatura ambiente durante 72 horas y almacenado.

* Método Hummer-Offeman o exfoliación química del grafito permite la ruptura interlaminar de las capas de grafeno que componen el grafito y las oxida para incrementar la hidrofobicidad de las láminas de extraídas, obteniéndose una suspensión de óxido de grafeno.

Finalmente, 0,68 g del material sedimentado fue dispersado en 230 mL de agua ultra pura mediante ultrasonido por una hora, obteniéndose una suspensión acuosa estable de óxido de grafeno al 3 mg mL⁻¹ (Fig. 26)⁷³.

3.1.2. Impregnación y conversión térmica de las fibras de algodón impregnadas con GO

Diversas piezas rectangulares de fibras de algodón comercial fueron sumergidas en una suspensión de óxido de grafeno (GO) de 3 mg mL⁻¹ durante 0, 5, 15, 30 y 45 minutos, para luego ser secadas a temperatura ambiente por 72 horas. Las muestras secas fueron denominadas como **A**, **A5**, **A15**, **A30** y **A45** correspondiente al tiempo de impregnación en la suspensión de GO. Cada muestra de fibra de algodón impregnada con GO fue tratada térmicamente bajo un flujo de nitrógeno o argón de 20 L h⁻¹ a 800 °C (3 °C min⁻¹) durante 30 minutos al interior de un horno tubular de cuarzo Nabertherm® R120/500/13. Seguidamente, las muestras carbonizadas fueron rotuladas como **N**, **N5**, **N15**, **N30** y **N45**, para las muestras tratadas térmicamente bajo una atmosfera de nitrógeno; y como **AR**, **AR5**, **AR15**, **AR30** y **AR45**; para aquellas preparadas bajo un flujo de argón. Así mismo, la numeración correspondiente indica los tiempos de impregnación a los que fueron sometidos sus precursores (Fig. 27).

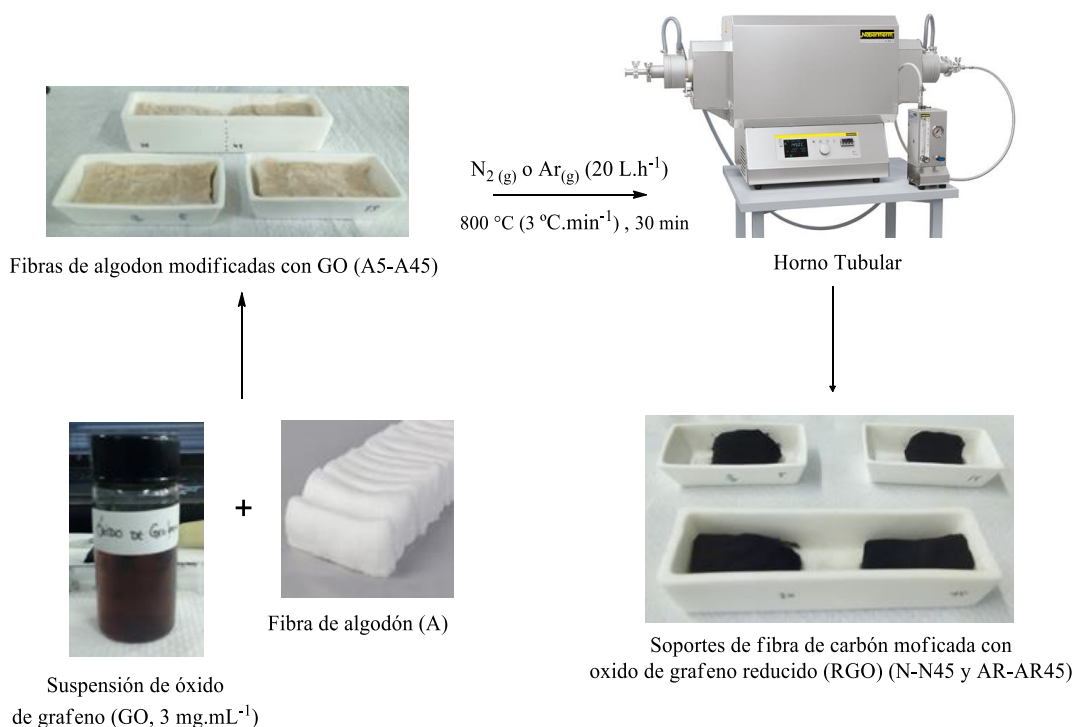


Figura 27: Esquema de síntesis de los soportes de fibra de carbón modificados con óxido de grafeno reducido, **N-N45** y **AR-AR45**.

3.2. Síntesis asistida por cristales líquidos liotrópicos (CLL) de electrocatalizadores de Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con RGO

Los electrocatalizadores de Ni y NiCo fueron sintetizados en presencia de un molde molecular preparado a partir de la mezcla binaria Poli-oxietileno (20) cetil éter (Brij 58)/H₂O a diferentes porcentajes en masa (Tabla 6). La concentración de las sales precursoras de níquel y cobalto, así como la relación molar entre estas, no fueron modificadas durante la síntesis e impregnación sobre las fibras de carbón modificadas con RGO.

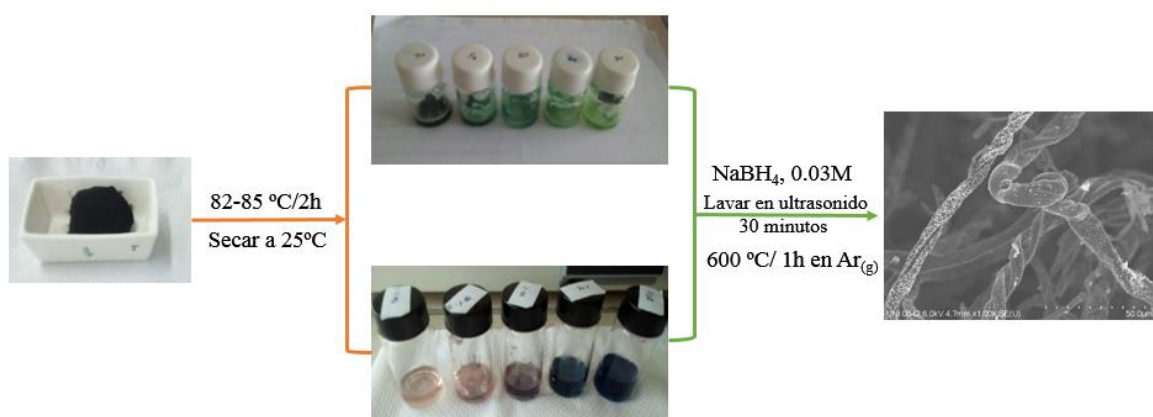


Figura 28: Esquema de impregnación y síntesis de los electrocatalizadores de Ni y NiCo.

Por otra parte, se eligió al soporte **AR15** como matriz para la inserción de los electrocatalizadores de Ni y NiCo, debido a su destacable mesoporosidad ($729,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y baja resistencia a la transferencia de carga ($2,05 \Omega$). En este sentido, el soporte AR15 fue sumergido en la solución de cristales líquidos liotrópicos (CLL) de Ni o NiCo durante 2 horas a una temperatura de 82 a 85 °C en frascos cerrados. Seguidamente, las muestras fueron extraídas y enfriadas hasta temperatura ambiente para inmediatamente ser sumergidas en 50 ml de H₂O ultra pura, sobre la cual se goteó lentamente 5 mL de una solución fresca de NaBH₄ al 0.03 M, bajo agitación constante.

Tras esta primera etapa de reducción los electrocatalizadores soportados de Ni y NiCo fueron lavados en H₂O ultra pura por ultrasonido durante 30 minutos y secadas a temperatura ambiente. Finalmente, las muestras fueron sinterizadas en una atmósfera de argón a 600 °C ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) durante una hora, bajo un flujo de 20 L h^{-1} y dispuestas para su análisis (Fig. 28).

Tabla 6: Porcentaje en masa de las mezclas binarias de Brij 58/H₂O en la síntesis de los CLL de Ni y NiCo.

% masa de Brij58		40	50	60	70	80
Brij58 (g)		8	10	12	14	16
H ₂ O (g)		12	10	8	6	4
H ₂ O (ml)		10.2	8.2	6.2	4.2	2.2
CLL-Ni	NiCl ₂ .H ₂ O (g)	2.37 (10 mmol)				
CLL-NiCo	NiCl ₂ .6H ₂ O (g)	2.37 (10 mmol)				
	CoCl ₂ .6H ₂ O (g)	1.58 (6.6 mmol)				

3.3. Caracterización Físicoquímica

3.3.1. Soportes de fibras de carbón modificados con Óxido de Grafeno Reducido

Los grupos químicos característicos en los precursores de fibra de algodón, **A-A45** y de las muestras tratadas térmicamente, **N-N45** y **AR-AR45**; fueron analizadas en un rango de 4000 a 700 cm⁻¹ mediante el uso de un espectrofotómetro FTIR-ATR Prestige, Shimadzu®. Complementariamente, los espectros de los polvos de GO y de grafito fueron usados como estándares en el estudio de las muestras antes mencionadas. Por otra parte, la identificación de los modos vibracionales inelásticos en los precursores de algodón, **A-A45**, y de sus productos de carbonización, **N-N45** y **AR-AR45**; fueron estudiados mediante la espectroscopia Raman, para lo cual, las muestras fueron analizadas en un rango de 1100 a 2800 cm⁻¹ de desplazamiento Raman mediante el uso de un espectrómetro Raman Scientific Xplora, Horiba® con un haz láser de 532 nm de longitud de onda y una potencia igual 75 mW (50 %). Adicionalmente, los espectros del grafito, GO y grafeno de multicapas en polvo fueron registrados y usados como patrones comparativos. El área específica superficial, la microporosidad y las dimensiones de poro en las muestras carbonizadas bajo un flujo de nitrógeno, **N-N45**, o de argón, **AR-AR45**; fueron registradas mediante un test de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un analizador Gemini VII 2390, Micromeritics, previa desgasificación por un flujo de He a 120 °C. De otro lado, la composición química relativa de los soportes de fibra de carbón fue determinada mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) en un analizador Quantax flatQUAD EDS, Bruker; y su morfología a través de un microscopio electrónico de barrido, SU8230, Hitachi.

3.3.2. Electrocatalizadores Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con RGO

Los patrones cristalográficos de los electrocatalizadores de Ni y NiCo soportados en la matriz AR15, fueron registrados mediante difracción de rayos X. Para lo cual, una pequeña muestra de los electrocatalizadores fue adherido a un soporte plástico y expuesto a una fuente de radiación Cu K α proveniente de un cátodo de cobre presente en un difractómetro AXS B8 Advance, Bruker. Por otra parte, el porcentaje en masa metálico relativo de los electrocatalizadores soportados fue determinado mediante la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) haciendo uso de un analizador Quantax flatQUAD EDS, Bruker; y la morfología de las especies metálicas insertadas en la matriz carbonosa fue analizada a través de un microscopio electrónico de barrido con efecto de campo (FSEM), SU8230, Hitachi.

3.4. Caracterización Electroquímica

3.4.1. Soportes electródicos de fibras de carbón modificada con RGO

El estudio electroquímico de los soportes de fibra de carbón se llevó a cabo mediante un sistema de tres electrodos compuesto por un electrodo de referencia de hidrógeno (RHE), un contra-electrodo (CE) de fibra de carbón de gran área superficial y la muestra N-N45 o AR-AR45 como electrodo de trabajo (WE) (Fig. 29). Tanto el CE como el WE fueron encerrados en una caja de malla de acero inoxidable para mejorar el contacto eléctrico y reducir las posibles resistencias óhmicas. Así mismo, se usó una solución electrolítica de H₂SO₄ 1.0 M, previamente depurada de oxígeno mediante un flujo de N₂ durante 15 minutos. El registro voltamperométrico fue realizado en un rango de potencial de 100 mV tomando como punto de partida el potencial de circuito abierto (OCP) y a una velocidad de 1 mV.s⁻¹ en un potenciostato/galvanostato PGSTAT302N modular AUTOLAB, Metrohm. La prueba de carga-descarga fue realizado en el mismo arreglo electroquímico de tres electrodos, exponiendo las muestras en estudio a 1.5, 3.0, 6.0 y 12.0 mA de corriente de carga. Por otra parte, el análisis de impedancia electroquímica (EIS) fue realizado en un rango de frecuencia de 10⁴ a 10⁻² Hz a 10 Hz dec⁻¹ y bajo la aplicación del OCP como potencial constante.

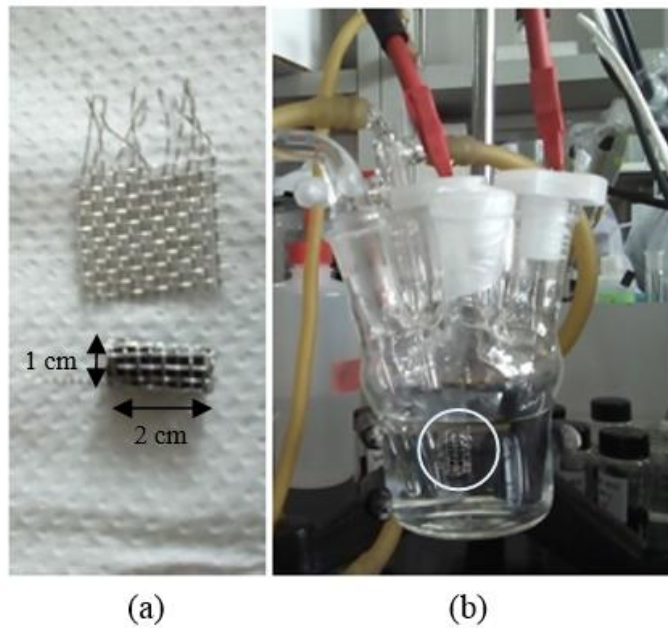


Figura 29: (a) soportes de fibra de algodón encerrado en una jaula de malla de acero inoxidable de 2 cm². (b) a) Soporte de fibra de algodón encerrado en una jaula de malla de acero inoxidable de 2 cm². (b) Sistema electroquímico de tres electrodos, para el estudio capacitivo de los soportes de fibra de algodón carbonizados.

3.4.2. Electrocatalizadores Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con RGO

3.4.2.1. Arreglo electroquímico

El análisis electroquímico de los electrocatalizadores de Ni y NiCo soportados en la matriz AR15 mediante voltamperometría cíclica y espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) fue realizado de manera simultánea, para lo cual, se adecuó el arreglo electroquímico en la celda DEMS, existente en el laboratorio de Nanomateriales y Electrocatálisis de la Universidad de La Laguna, Tenerife, España. De esta manera, entre los diferentes arreglos electroquímicos de análisis (M1-12) se elige al **M9** debido a que proporciona una adecuada señal del fragmento $m/z=2$ asociado al H₂. Los electrocatalizadores soportados fueron pesados y adheridos a un disco de tela de carbón (TC) que a su vez se coloca sobre un disco de membrana hidrofóbica de PTFE (Scimat)¹¹⁹. Seguidamente; el contacto eléctrico realizado mediante un disco de carbón vítreo (GC) posicionado encima de la muestra en estudio. La respuesta voltamperométrica de las diferentes configuraciones fue registrada en un rango de potencial de -1,0 a 1,0 V a 20 mV s⁻¹ en NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando un contra-electrodo de tela de carbón y un electrodo de referencia de hidrogeno (RHE). Adicionalmente, se registró la respuesta electroquímica de los discos de TC y el GC para comprobar que la contribución eléctrica de estos es mínima

con respecto al soporte micro-mesoporoso y a los electrocatalizadores diseñados. La optimización en la etapa de inserción del electrocatalizador en la celda electroquímica fue llevada a cabo mediante la prueba de diversos “set up” o métodos, los cuales son descritos en la Tabla 7.

Tabla 7: Arreglos electroquímicos probados previo al análisis de los electrocatalizadores de Ni y NiCo.

Método	Características
TC	Soporte de tela de carbón.
M1	AR15 fue humectado con agua, soportado en un disco de tela de carbón (CC) y prensado a 25 °C y 50 bares durante 90 segundos.
M2	AR15 fue humectado con agua, soportado en un disco de tela de carbón (CC) y prensado a 80 °C y 50 bares durante 90 segundos.
M3	AR15 fue humectado con agua, soportado en un disco de tela de carbón (CC) de 7 mm de diámetro y prensado a 135 °C y 50 bares durante 90 segundos.
M4	AR15 fue humectado con 20 µL de Nafion al 5 %, soportado en un disco de tela de carbón (CC) y prensado a 80 °C y 50 bares durante 90 segundos.
M5	AR15 fue humectado con 20 µL de Fumion (FAA-3) al 10 %, soportado en un disco de tela de carbón (CC) y prensado a 80 °C y 50 bares durante 90 segundos.
M6	AR15 fue humectado con 20 µL de Fumion (FAA-3) al 10 %, soportado en un disco de tela de carbón (CC) y prensado a 135 °C y 50 bares durante 90 segundos.
M7	Un disco de tela de carbón (CC) de 7 mm de diámetro fue humectado con 20 µL de Nafion al 5 %, seguidamente se soportó la muestra AR15 sobre este y el sistema fue prensado a 80 °C y 50 bares durante 90 segundos.
M8	AR15 fue humectado con agua, soportado entre dos discos de tela de carbón (CC) y prensado a 80 °C, 50 bares y durante 90 segundos.
M9	AR15 fue humectado con una solución de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , soportado en un disco de tela de carbón (CC) de 7 mm y prensado a 25 °C y 100 bares durante 90 segundos.
M10	AR15 fue humectado con una solución de NaOH 1,0 mol L ⁻¹ , soportado en un disco de tela de carbón (CC) de 7 mm y prensado a 80 °C y 100 bares durante 90 segundos.
M11	AR15 fue humectado con 20 µL de Fumion (FAA-3) al 10 %, soportado en un disco de tela de carbón (CC) y prensado a 25 °C y 100 bares durante 90 segundos.
M12	AR15 fue humectado con 20 µL de Fumion (FAA-3) al 10 %, soportado en un disco de tela de carbón (CC) y prensado a 80 °C y 100 bares durante 90 segundos.

3.4.2.2. Voltamperometría Cíclica y Espectroscopia de Masas Diferencial Electroquímica (DEMS)

Mediante la aplicación del método M9, mencionado en el apartado anterior, se registró el comportamiento electroquímico en la reacción de evolución de hidrogeno (HER) de los electrocatalizadores de Ni y NiCo y del soporte AR15 mediante voltamperometría cíclica en un rango de potencial de -0,6 a 0,2 V a $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ y en una solución de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ desoxigenada con argón por 15 minutos. De manera paralela, la corriente iónica correspondiente a la fracción $m/z = 2$ del H_2 fue registrada en un voltamperograma de masas (MSCV) para cada uno de los electrocatalizadores por DEMS. Para lo cual, fue requerida una presión de $5,0$ a $6,0 \cdot 10^{-6}$ mbar aplicando un potencial de inicio de 0,2 V y una corriente inferior a -0,05 mA (Fig. 30).



Figura 30: (a) Espectrómetro DEMS y sus componentes. (b) Celda electroquímica DEMS utilizada en el estudio de los electrocatalizadores soportados de Ni y NiCo aplicados a la reacción HER.

El registro simultáneo de las corrientes faradaicas e iónicas por CV y MSCV se realizaron en un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302 (Ecochemie) acoplado a una cámara de vacío de un espectrómetro de masas, Balzers QMG112.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Soportes electródicos de fibras de carbón modificada con Óxido de Grafeno Reducido (RGO)

Con el objetivo de diseñar una matriz carbonosa de gran área superficial y buenas características electroquímicas que sirva como soporte electródico para electrocatalizadores de Ni o NiCo. La síntesis de los soportes de carbón a base de fibras de algodón fue realizada en dos etapas, (1) impregnación de las fibras de algodón con óxido de grafeno (GO) y (2) conversión térmica de las fibras de algodón modificadas con GO a soporte de fibra de carbón modificados con oxido de grafeno reducido (RGO). En la primera etapa, diversas piezas de algodón de fueron sumergidas en una suspensión de GO durante 0, 5, 15, 30 y 45 minutos y secadas a temperatura ambiente por 72 horas. Las muestras obtenidas fueron rotuladas como **A**, **A5**, **A15**, **A30** y **A45**, en relación al tiempo de inmersión aplicado. Tras esta primera etapa las fibras de algodón adquirieron una coloración marrón y una resistencia mecánica superior a la mostrada antes de la impregnación con el GO. En principio, esto nos indica que la interacción superficial entre las fibras de algodón y las láminas de GO es viable. En una segunda etapa, las muestras **A-A45** fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 800 °C ($3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) durante 30 minutos bajo un flujo constante de N_2 o Ar de 20 L h^{-1} , y catalogadas como **N-N45** y **AR-AR45**, en relación al precursor usado y al gas aplicado durante la conversión térmica. Se registró que el valor del porcentaje en masa perdido tras el tratamiento térmico difiere del tipo de gas usado durante la conversión térmica, para una atmósfera de N_2 se reporta una reducción de masa de 87,39 %, en contraste, al valor registrado en una atmósfera de argón (Ar) de 89,75 %. Esto implicaría una reducción, ligeramente superior, de los grupos oxigenados presentes en las fibras de algodón y en el GO bajo una atmosfera de argón. De acuerdo al análisis EDS, las fibras de algodón reportan un porcentaje en masa de carbón (%m de C) igual a 49,1 %, el cual se incrementa a 63,9 % tras la primera etapa de impregnación, presumiblemente, debido a la presencia de láminas de GO en la superficie de las fibras de algodón.

Así mismo, tras el tratamiento térmico se registra un ascenso a 95,6 %; este gran incremento en el porcentaje de masa de carbón ha sido asociado a la ruptura de enlaces C-O como parte de un proceso de polimerización en la fibra de celulosa cuando es tratada a una temperatura

superior a 400 °C¹²², pero sin una alteración aparente de la estructura fibrilar de la misma; tal como se observa en las imágenes FSEM (Fig. 31). Por otra parte, las fibras carbonizadas recubiertas por RGO registraron la misma influencia de la atmosfera utilizada durante el tratamiento térmico en el porcentaje en masa de carbón, reportándose valores de 90,7 % (N45) y 92,87 % (AR45); corroborando que la reducción grupos oxigenados en las fibras de algodón y el GO es superior bajo una atmosfera de argón.

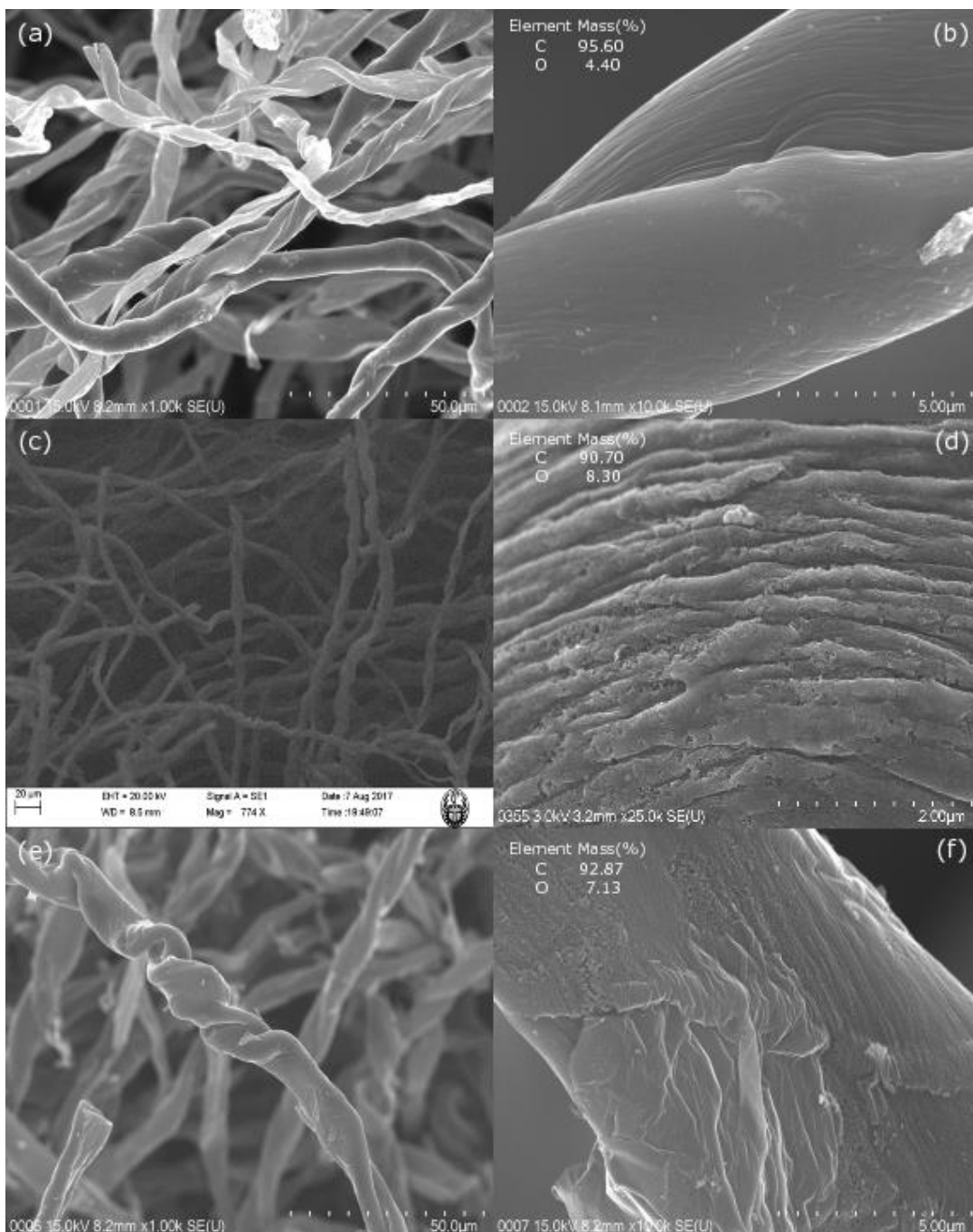


Figura 31: Imágenes FSEM de los soportes de fibra de algodón carbonizado en (a, b) N₂ o Ar sin RGO, (c, d) N₂ con RGO y (e, f) Ar con RGO. (b, d, f) Porcentajes relativos en masa de % C y % O.

Tanto las fibras de **N-N45** y **AR-AR45** presentan una estructura fibrilar similar tal como se observa en las Fig. 31a, 31c y 31e. Sin embargo, al observar más de cerca las características superficiales de cada fibra de carbón, se observa que las muestras **N** y **AR** presenta una superficie ligeramente rugosa (Fig. 31b) en contraste con las muestras modificadas con RGO (**N5-N45** y **AR5-AR45**). Estas últimas se presentan cubiertas por una capa de carbón de aspecto poroso, lo cual indicaría que las láminas de RGO se insertaron eficientemente y de manera independiente al gas usado en el tratamiento térmico. Existen diferencias marcadas entre ambos sistemas, las muestras carbonizadas bajo una atmósfera de N₂ presentan una superficie rugosa más compacta y con una apariencia escamosa, por otro lado; aquellas tratadas térmicamente bajo una atmósfera de argón muestran una capa de RGO de aspecto laminar alrededor de la fibra y con regiones de rugosidad homogénea (Fig. 31d, 31f).

En ambos casos, las características antes mencionadas son una primera apreciación de la morfología que presentan ambos sistemas y su aplicación como matrices electródicas será definida tras los siguientes análisis. Una manera de dilucidar el tipo y grado de interacción presente entre el GO y las fibras de algodón o entre RGO y las fibras de carbón obtenidas por carbonización es mediante la espectroscopía IR. Mediante IR, se reportan los principales modos vibracionales correspondientes a los enlaces químicos característicos presentes en las fibras de algodón (**A**) antes y después de la etapa de impregnación (**A5-A45**) y de la etapa de carbonización (**N-N45** y **AR-AR45**) (Fig.32). Tras la primera etapa, se observa que los grupos químicos C=O (1033,8 cm⁻¹), CH₂ (1322,2 cm⁻¹), C=O (1639,5 cm⁻¹), C-H (2893,2 cm⁻¹) y O-H (celulósico, 3325,3 cm⁻¹) experimentan una reducción en intensidad, lo cual, podría correlacionarse con la presencia de la capa de RGO observada por microscopía SEM. Por otra parte, también puede ser correlacionado con la interacción entre los grupos funcionales del GO y de las fibras de celulosa.¹²³ Dado que el grupo O-H celulósico y el grupo C=O registran una caída marcada en su intensidad, se puede asumir que existe una interacción directa de estos grupos químicos, presentes en ambos compuestos¹²³. Asimismo, podemos suponer la presencia de una interacción tipo puente de hidrógeno entre ambos grupos químicos promoviendo la formación del recubrimiento de las láminas de GO sobre las fibras de algodón (Fig. 32). Por otra parte, la etapa de carbonización de las muestras **A-A45** no conlleva a un cambio estructural aparente, aunque sí un cambio en su composición. Específicamente las bandas a 979,8 y 1512,2 cm⁻¹ relacionadas con los enlaces C-C_{ring} y C=C, respectivamente, confirmarían cierto grado de grafitización debido a que ambas bandas

son registradas por los anillos hexagonales en el grafito.¹²⁴ Esta conversión térmica ha sido descrita por M. M. Tang y col., reportando que la celulosa en las fibras de algodón experimentan una ruptura del enlace glicosídico a temperaturas por encima de los 250 °C permitiendo la eliminación de diversos enlaces C-O y a la ruptura de varios enlace C-C junto a una pérdida sustancial en masa de la muestra mediante la eliminación de H₂O, CO y CO₂¹²⁴. Por otra parte, a temperaturas superiores a los 400 °C, las fracciones restantes de anillos de hidrocarburos C-H inician una etapa de aromatización con la pérdida de H₂ y la formación de los enlaces C=C como parte de una estructura polimérica de carbono¹²². De esta manera, la matriz de carbón derivada de la fibra celulósica estaría formado por enlaces C=C y C-C_{anillo} característicos de una estructura tipo grafito (Fig. 33).

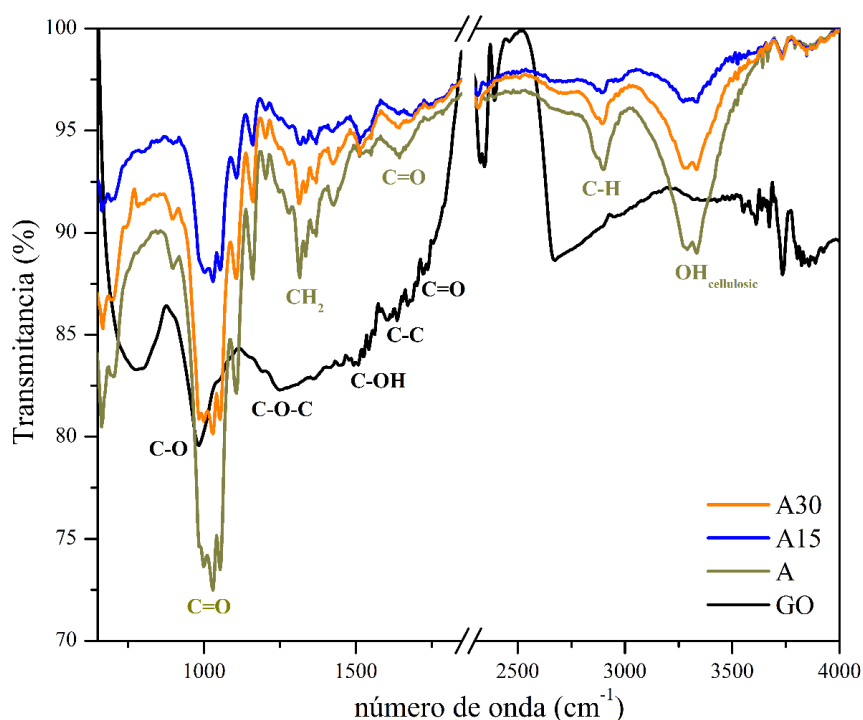


Figura 32: Espectro infrarrojo de los precursores A, A15, A30 y GO.

Al comparar los espectros de las muestras N-N45 y AR-AR45, observamos que el proceso de conversión a un sistema tipo grafitico es similar (Fig. 34). Ambos sistemas presentan las bandas correspondientes a los enlaces C=C y C-C_{anillo} del grafito, aunque con un cierto desplazamiento a frecuencias de menor energía en la banda C-C_{anillo}. Esta banda presenta un mayor desplazamiento para las muestras N30 y N45, contrariamente a sus similares AR30 y AR45; esto presupone que el enlace C-C_{anillo} presenta una menor energía de vibración debido a una mayor distancia entre los átomos de carbono que lo conforma, lo cual puede ser correlacionado con el tipo de estructura tridimensional de la capa de RGO, en el cual los

enlaces C-C presentarían una menor rigidez que los enlaces C-C_{anillo} hexagonales del grafito. La Tabla 8 resume y compara los principales grupos químicos registrados en las muestras obtenidas.

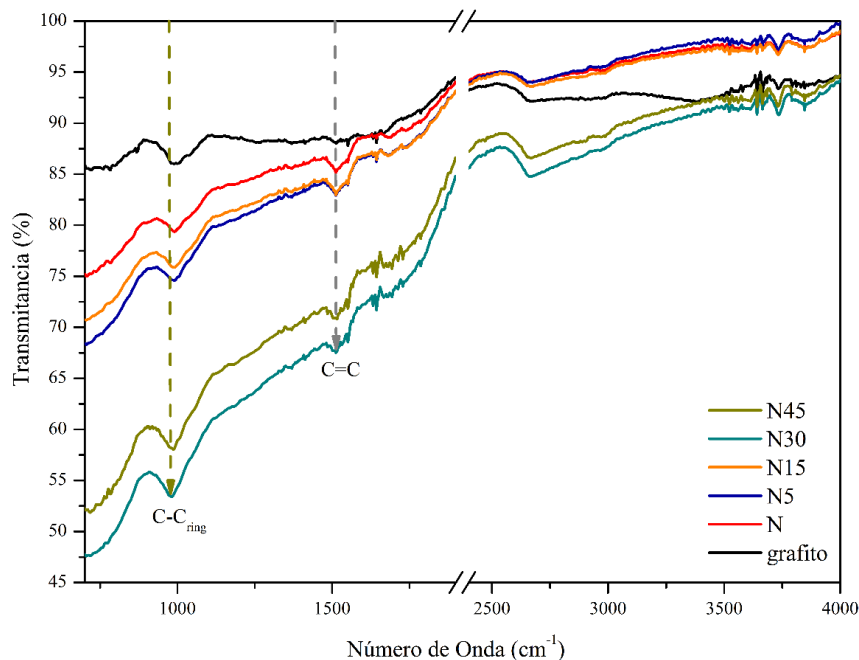


Figura 33: Espectro infrarrojo de los soportes N-N45 en contraste con el grafito.

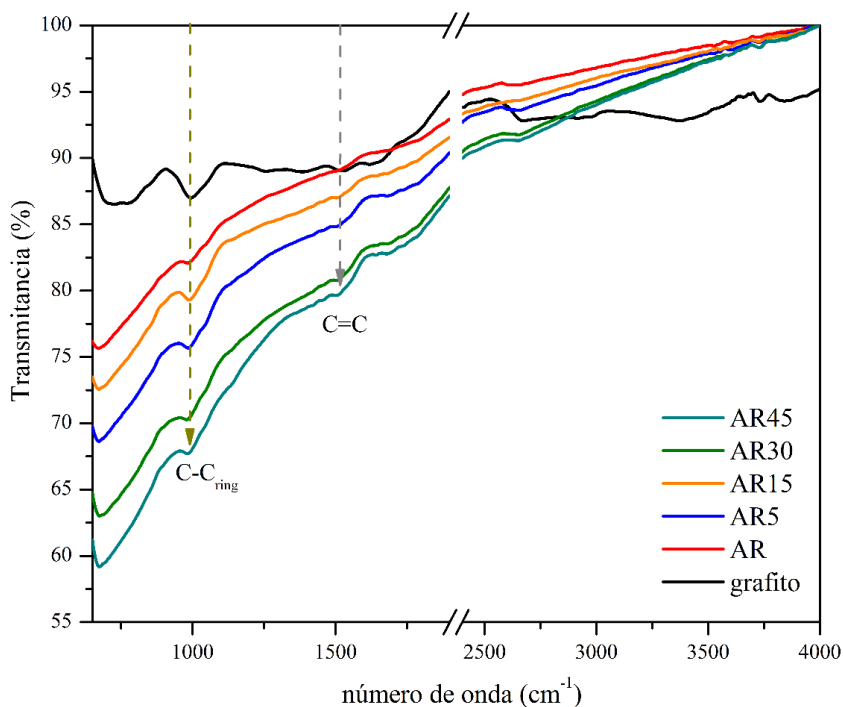


Figura 34: Espectro infrarrojo de los soportes AR-AR45 en contraste con el grafito.

Por lo tanto, podemos afirmar que el tipo de atmósfera usada en la conversión térmica de las muestras A-A45 genera productos de carbonización con composición química similar. Dado

que, en ambos casos se expuso la presencia de los grupos C=C y C-C_{anillo}, presentes en el grafito. Sin embargo, las características de red presentes en ambos productos pueden diferir mucho, para elucidar estas características nos apoyamos en la espectroscopia Raman, dado que la respuesta vibracional en los enlaces de carbono es muy marcada y característica frente a otras técnicas.

Tabla 8: Reporte de los grupos químicos presentes en el grafito, óxido de grafeno (GO), las fibras de algodón (A) y fibras de algodón carbonizadas (N-N45 o AR-AR45) obtenidos por espectroscopia FTIR-ATR.

Muestra	Numero de onda (cm ⁻¹)	Numero de onda (cm ⁻¹) [Ref.]	Grupo Químico
Grafito (Gr)	983,5	995 ¹²²	C-C (anillo)
	1512,2	1500-1650 ¹²⁴	C=C (red)
Óxido de grafeno (GO)	995,3	1050 ¹²³ , 1053 ¹²³	C-O
	1249,9	1250 ¹²³	C-O-C
	1411,9	1413 ¹²³	C-OH
	1604,8	1600 ¹²³	C-C
	1735,9	1728 ¹²³ , 1730 ¹²³	C=O
Fibra de algodón (A)	1033,8	1104 ¹²³ , 1111 ¹²²	C=O
	1323,2	1200-1700 ¹²³ , 1315,6 ¹²²	CH ₂
	1639,5	1638 ¹²³ , 1639 ¹²²	C-C
	1665,5	1651 ¹²³	C=O
	2893,2	2893 ¹²³ , 2890 ¹²²	C-H
Fibra de carbón (N-N45 o AR-AR45)	3325,3	3373, 3389 ¹²²	O-H (celulósico)
	979,8	995 ¹²²	C-C (anillo)
	1512,2	1500-1650 ¹²⁴ , 1613 ¹²²	C=C (red)

Una manera de cuantificar el grado de interacción existente entre las láminas de GO y las fibras de algodón es determinando el tamaño de cristalita y la densidad de defectos en el GO inmediatamente después de las etapas de impregnación y de carbonización. Para lo cual, se determina el valor de la proporción $\frac{I(D)}{I(G)}$ para cada sistema gráfico. De esta manera, se

observó que el GO sintetizado registró un valor de $\frac{I(D)}{I(G)}$ igual a 2,06, muy superior al valor registrado por su precursor, el grafito (0,14). Lo cual se traduce como un incremento en la densidad de defectos (n_D) de un sistema gráfitico, conforme a lo mencionado por Robertson y O'Reilly^{98,99}. El proceso de exfoliación química incrementó el valor de n_D en el grafito desde 3,19 a $45,5 \cdot 10^{10}$ defectos. cm^{-2} , así mismo, este presentó una disminución en el tamaño de cristalita desde 132,99 nm a 9,33 nm (Fig. 35). Extendiendo este análisis a las muestras de fibras de algodón modificadas con GO (A-A45), se reporta que las láminas de GO como parte de una matriz celulósica presentan una disminución en su densidad de defectos, desde un valor de 45,5 a $21,6 \cdot 10^{10}$ defectos cm^{-2} , así como un incremento en el tamaño de cristalita, desde 9,33 a 23,9 nm (**A15**). Esto indica que las capas de GO, inicialmente en suspensión, utilizan la matriz celulósica como un soporte agrupándose entre ellas y adquiriendo una cierta regularidad, esta última afirmación puede ser relacionada con el incremento de la banda O-H celulósica o C-C, mostrado anteriormente en el análisis IR (Fig. 35).

Además, se observa que las muestras **N-N45** presentaron una ligera mejora en su cristalinidad con respecto a las fibras de algodón modificadas, reportando un tamaño de cristalita desde 19,39 (**A30**) a 20,10 nm (**N30**), es decir una mejora del 4 al 5 % (Fig. 36). Este porcentaje también fue observado en la variación de la densidad de defectos entre las muestras **A-A45** y **N-N45**, por ejemplo, el **A30** registró 21,9 defectos cm^{-2} en comparación con el **N30**, cuyo valor fue $21,1 \cdot 10^{10}$ defectos cm^{-2} (Tabla 9).

De esta manera podemos afirmar que en la etapa de impregnación y carbonización incrementaron la poli cristalinidad de las láminas de GO, inicialmente en suspensión. De acuerdo a Yo-Rhin Rhim y col. los picos centrados en 1620 cm^{-1} , entre 1500 a 1550 cm^{-1} y cerca de 1100 cm^{-1} , son asociados con enlaces π ordenados, sistemas amorfos sp^2 y enlaces sp^3 , respectivamente. Y que a temperaturas cercanas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ se puede alcanzar la mayor cristalinidad, y dado que el sistema en estudio fue tratado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ la restitución de los enlaces C=C, en el RGO, está garantizada y se mantiene estable al interior de la matriz de fibra de carbón⁷¹.

De manera similar, las muestras **AR-AR45** presentaron un ligero incremento en el tamaño de cristalita, por ejemplo, **AR30** registró un valor de 19,5 nm en contraste al reportado **A30** de 19,39 nm (Fig. 37). Si bien esta variación es pequeña, el efecto de la etapa de carbonización se aprecia mejor al comparar la densidad de defectos presente en ambas

muestras, **AR30** reportó una densidad de $21,8 \cdot 10^{10}$ defectos cm^{-2} mientras que **A30** muestra $21,9 \cdot 10^{10}$ defectos. cm^{-2} , es decir que las láminas de GO soportado en las fibras de algodón presentan un exceso de $0,1 \cdot 10^{10}$ defectos cm^{-2} en comparación al RGO presente en la muestra **AR30** (Tabla 9).

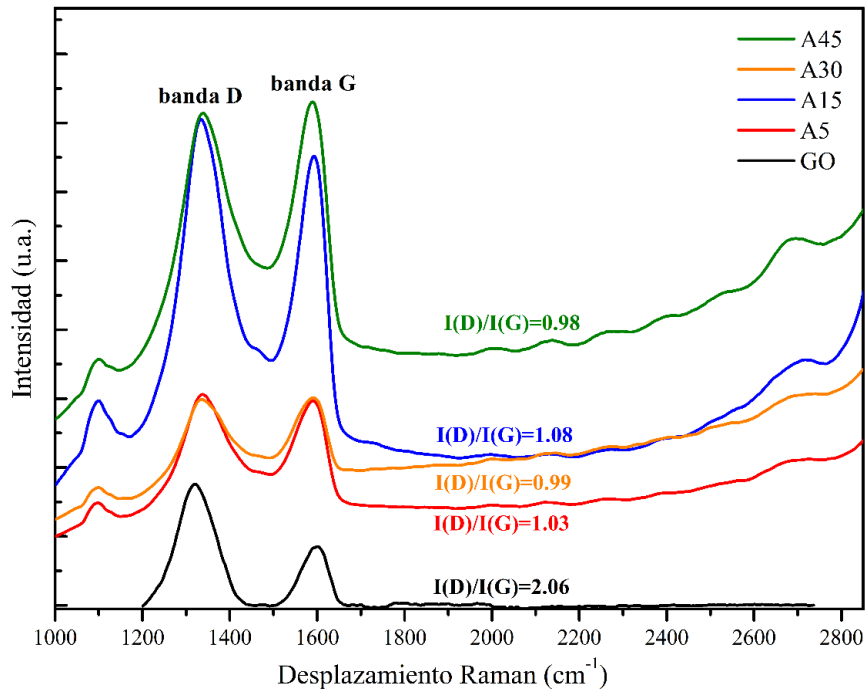


Figura 35: Espectro Raman de los precursores A, A15, A30 y el GO.

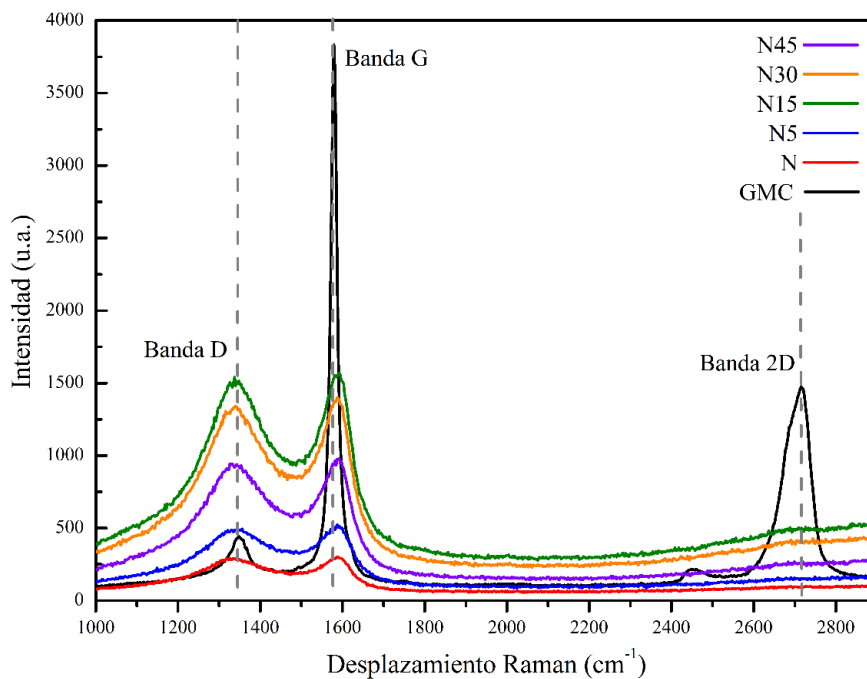


Figura 36: Espectro Raman de los soportes de fibras de carbono N-N45 preparados bajo una atmosfera de N_2 .

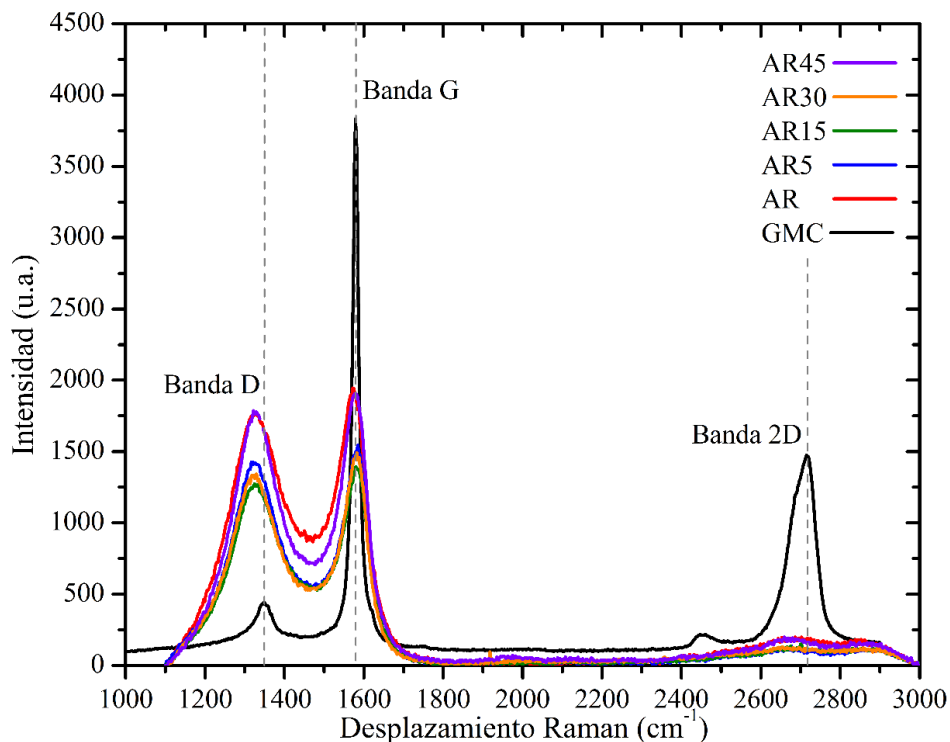


Figura 37: Espectro Raman de los soportes de fibras de carbono **AR-AR45** preparados bajo una atmosfera de argón.

Por ende, la naturaleza de la atmósfera inerte influye sobre el grado de grafitización de los productos obtenidos. Entre las muestras sintetizadas bajo una atmósfera de N₂, se registra una mayor cristalinidad en **N5** con valor igual a 20,3 nm y una densidad de defectos de 20,9 10¹⁰ defectos cm⁻², contrariamente cuando las fibras de algodón modificadas con GO son tratadas térmicamente bajo una atmosfera de argón, el soporte óptimo registrado es **AR15** con un tamaño de cristalita de 19,6 nm y una densidad de defectos de 21,6 10¹⁰ defectos cm⁻². De acuerdo al análisis IR y Raman se confirma que las láminas de GO se encuentran íntimamente impregnadas sobre las fibras de algodón mediante interacciones O-H o C=O, y que tras la etapa de carbonización esta interacción se intensifica. Este efecto es corroborado como un aumento de la cristalinidad y una disminución de la densidad de defectos (Tabla 9). Por lo tanto, a través de la espectroscopía Raman es posible dilucidar aquellos soportes carbonosos que presentan un grado de cristalinidad superior y una menor densidad de defectos entre las muestras sintetizadas. Por lo que, muestras como **N5**, **N30**, **AR15** y **AR30** se muestran como matrices prometedoras en el diseño de los electrocatalizadores propuestos, ya que al cuantificar su cristalinidad mediante esta técnica; podemos asociar que ambos presentan, además, una mayor densidad de carbonos sp² los cuales son proveedores de conductividad en matrices a base de carbono.

Tabla 9: Parámetros de red calculados a partir de la relación $\frac{I(D)}{I(G)}$ de los espectros Raman para los precursores **A-A45**, los soportes **N-N45**, **AR-AR45**, el óxido de grafeno sintetizado (GO*) y los polvos de grafito, GO y grafeno de multicapas (GMC) comerciales.

Muestra	Banda D		Banda G		Parámetros			
	$POS(D)$ (cm^{-1})	$I(D)$ (u.a.)	$POS(G)$ (cm^{-1})	$I(G)$ (u.a.)	$\frac{I(D)}{I(G)}$	L_a (nm)	L_D (nm)	$n_D \cdot E^{10}$ (defectos/ cm^2)
GO*	1319,9	2648,7	1602,9	1285,8	2.060	9,3	8.4	45,5
A5	1337,5	4594,0	1589,7	4449,8	1.032	18,6	11,8	22,8
A15	1334,8	10576,6	1592,3	9777,8	1.082	17,8	11,6	23,9
A30	1337,5	4481,6	1592,3	4520,6	0.991	19,4	12,1	21,9
A45	1340,2	10712,2	1589,7	10958,6	0.978	19,7	12,1	21,6
N	1326,7	291,7	1587,1	302,3	0.965	19,9	12,2	21,3
N5	1356,4	494,0	1587,1	522,5	0.945	20,3	12,3	20,9
N15	1337,5	1541,0	1592,3	1569,0	0.982	19,6	12,1	21,7
N30	1340,2	1339,5	1587,1	1400,5	0.956	20,1	12,3	21,1
N45	1326,7	943,5	1592,3	979,0	0.964	19,9	12,2	21,3
AR	1324.64	2044.94	1571.9	2059.09	0.993	19.4	12.1	21.9
AR5	1321.94	1617.06	1582.4	1614.67	1.001	19.2	12.0	22.1
AR15	1324.64	1468.74	1582.4	1501.59	0.978	19.6	12.1	21.6
AR30	1321.94	1554.29	1582.4	1575.75	0.986	19.5	12.1	21.8
AR45	1330.04	2129.98	1577.2	2092.39	1.018	18.9	11.9	22.5
Grafito	1342,9	163,3	1576,6	1129,7	0.145	132,9	31,6	3,19
GO	1337,5	441,0	1566,2	1843,5	0.239	80,4	24,6	5,28
GMC	1348,3	443,3	1579,3	3832,5	0.116	166,2	35,3	2,55

Otra de las características requeridas en un soporte catalítico es que esté presente una gran área superficial específica (S_{BET}), que la dispersión de los sitios electroquímicamente activos a la evolución de H_2 . Como se observó en las micrografías SEM, tanto las matrices **N-N45** como las **AR-AR45** presentan una superficie rugosa, esto indicaría la presencia de poros lo

cual incrementaría el área superficial de las mismas. Por lo cual, para indagar en las características superficiales de las muestras sintetizadas fue necesario el uso del test de adsorción-desorción de N_2 , con el cual, fue posible conocer el grado y tipo de porosidad que presenta la superficie de los soportes diseñados. Así mismo, se pudo cuantificar el valor del área superficial específica (S_{BET}) y los diferentes tipos de porosidad que la componen. A partir del test de adsorción-desorción de N_2 , se registró que los soportes **N-N45** presentan una isoterma tipo I asociada a materiales microporosos, los cuales; son fácilmente llenados por el gas de prueba debido a su alta energía de adsorción y muestran una curva de adsorción con una rápida saturación^{102,125} (Fig. 38a, 38b).

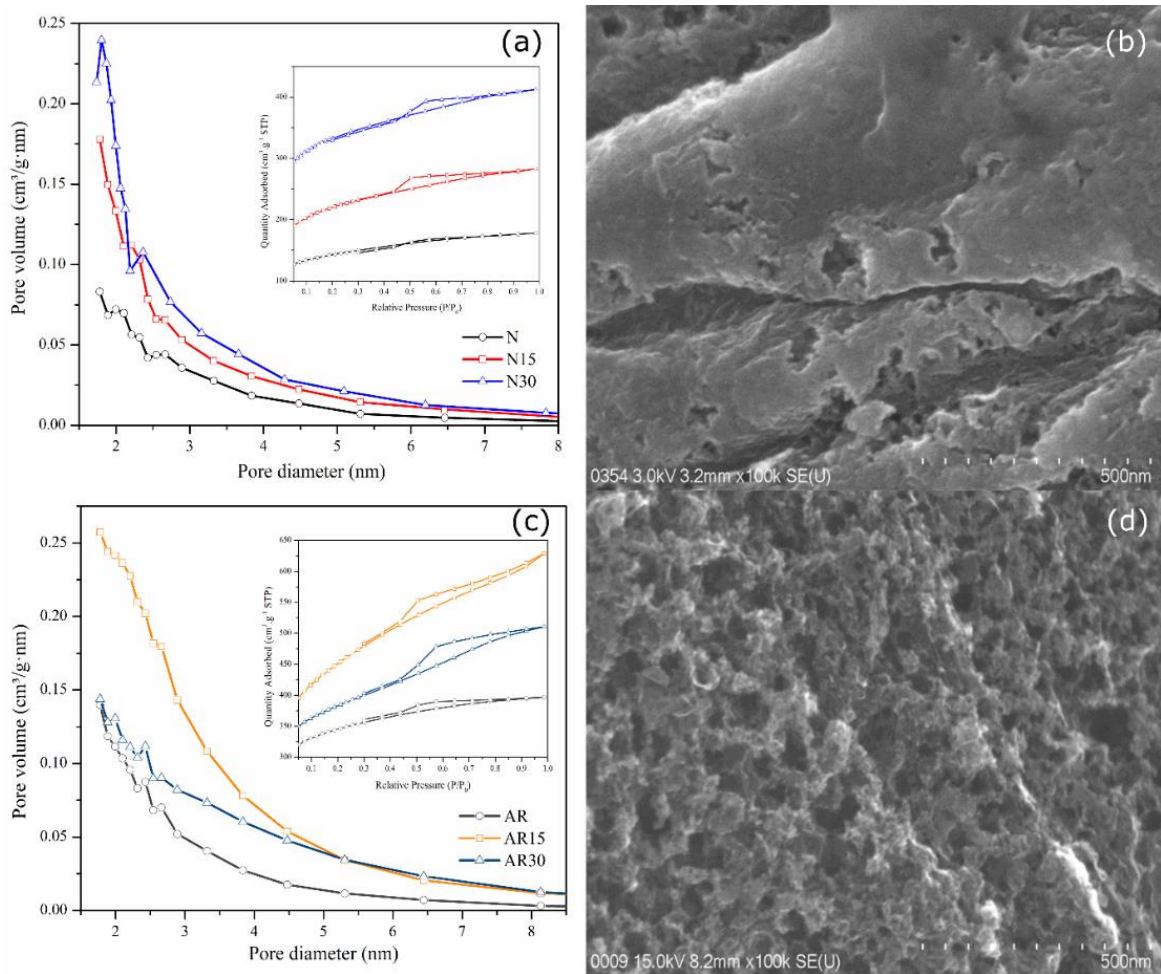


Figura 38: (a) Distribución del tamaño de poro en los soportes **N**, **N15** y **N30** e isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K (inset). (b) Distribución del tamaño de poro en los soportes **AR**, **AR15** y **AR30** e isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K (inset). (c) Imagen FSEM de la superficie porosa de las fibras en el soporte **N15**. (d) Imagen FE-SEM de la superficie porosa de las fibras en el soporte **AR15**.

Al usar los datos de la curva de adsorción de las matrices **N**, **N15** y **N30**; se registra que la matriz de carbón no recubierta con RGO en atmósfera inerte presenta una área específica superficial (S_{BET}) igual a $453,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ conformada por un área microporosa (S_{micro}) de $265,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y con tamaño de poro de $1,99 \text{ nm}$, lo cual confirma la microporosidad de esta matriz enunciada previamente al analizar el tipo de isoterma (Fig. 38a). Por otra parte, las matrices **N15** y **N30** muestran un valor de S_{BET} de $1221,26$ y $1804,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Lo cual nos indica la presencia de una capa de RGO altamente porosa sobre las fibras carbonizadas de algodón preparadas en atmósfera de N_2 . Específicamente, se reporta una alta microporosidad de $882,4$ y $1350,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para los soportes **N15** y **N30**, respectivamente.

Esta es una consecuencia del gran volumen de microporos con diámetros cercanos a $1,88 \text{ nm}$ (**N15**) y $1,80 \text{ nm}$ (**N30**). Otras de las características observadas es la ausencia de un cambio en el tipo de histéresis (H1), la cual es particular en poros de forma cilíndrica¹⁰². Esto indicaría la posibilidad de un colapso del posible arreglo laminar de RGO durante el tratamiento térmico en atmósfera de N_2 . Contrariamente, las muestras sintetizadas en atmósfera de argón registraron una transición en el tipo de histéresis desde H1 (**AR**) a H4 (**AR15**), siendo este último asociado a poros laminares¹⁰² (Fig. 38c, 38d). Esto implicaría que no existe un colapso de la capa laminar de RGO impregnada durante el tratamiento térmico en esta atmósfera. Así mismo, se registró un incremento en el S_{BET} desde $1073,6$ a $1457,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pero con un incremento sustancial de la mesoporosidad desde $298,6$ a $729,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para los soportes **AR** y **AR15**, respectivamente (Fig. 38b). Adicionalmente, se observó que la matriz **AR15** presenta un equilibrio entre la micro y mesoporosidad con una proporción igual a 1:1, en contraste al reportado por **AR** (2.6:1) y **AR30** (1.9:1) (Tabla 10).

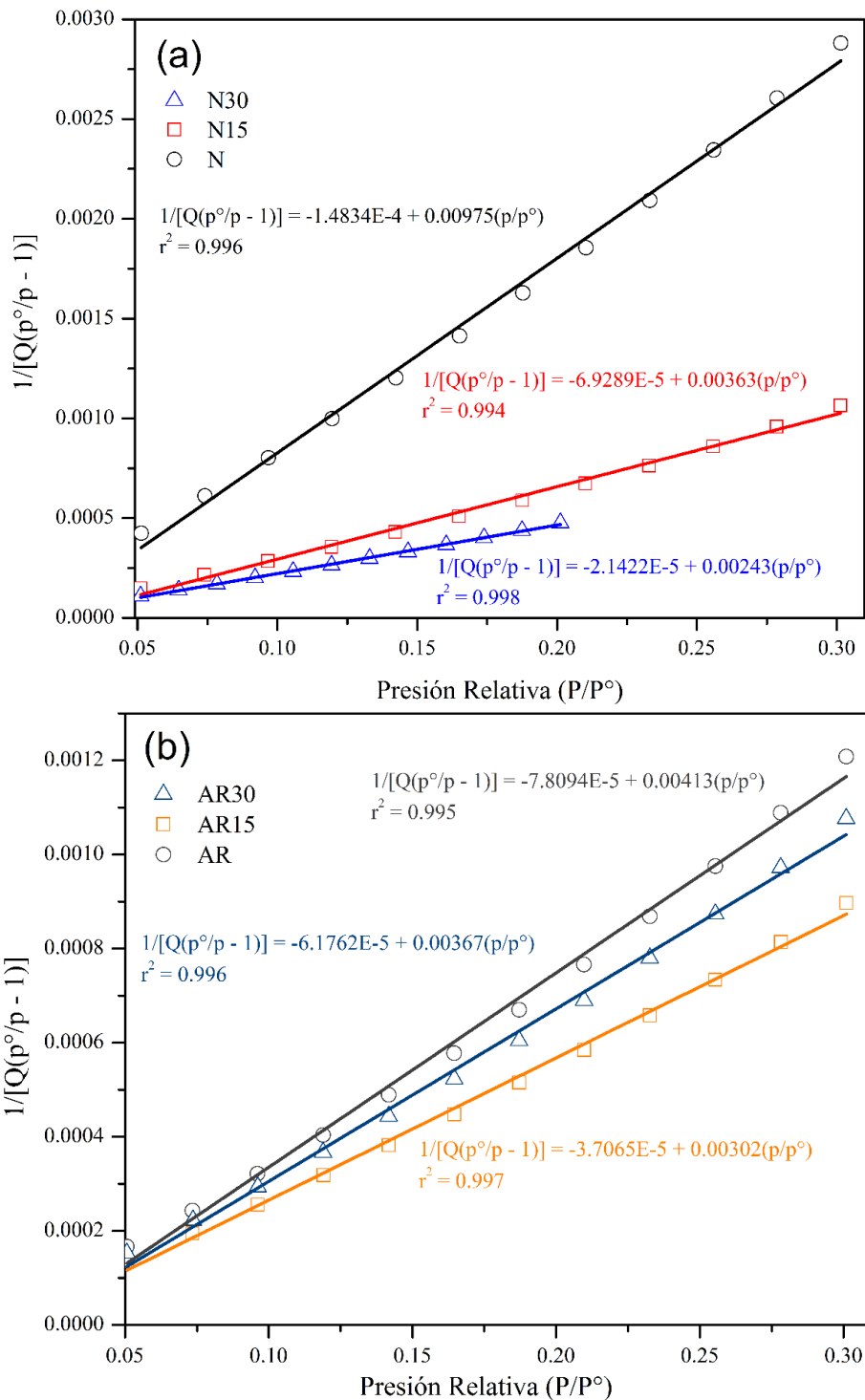


Figura 39: (a) Análisis matemático de las isotermas de adsorción de N₂ en los soportes de N, N15 y N30 y los soportes (b) AR, AR15 y AR30.

Los valores de área superficial BET, mencionados previamente, fueron calculados a partir de los datos asociados a la formación de la primera monocapa de nitrógeno adsorbido en la superficie de los soportes obtenidos, mediante la relación lineal de los valores $\left(\frac{p}{p_0-p}\right) \left(\frac{1}{N_a}\right)$

y de la presión relativa $\left(\frac{p}{p_0}\right)$, siendo N_a , el número de moléculas adsorbidas (Fig. 39). Además, es posible afirmar que un incremento en el pendiente de las gráficas lineales $\left(\frac{p}{p_0-p}\right)\left(\frac{1}{N_a}\right)$ versus $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ representa un incremento de la mesoporosidad en las superficies electródicas (Fig. 39b). Por ende, se puede asociar la caída en el valor de las pendientes a un incremento del área microporosa (Fig. 39a). Por lo tanto, estos valores nos confirman el efecto del tipo de atmósfera inerte durante la etapa de carbonización sobre las características superficiales de la matriz carbonosa, y específicamente; se ha determinado su influencia sobre el recubrimiento laminar de RGO impregnado en las fibras de carbón. Por ende, se puede afirmar que la carbonización en una atmósfera de N_2 provee de soportes altamente microporosos, en contraste con aquellos sintetizados en una atmósfera de argón los cuales pueden ser señalados con soportes bimodales micro/mesoporosos.

Tabla 10: Resumen de los valores de área específica superficial (S_{BET}), área superficial microporosa (S_{micro}) y mesoporosa (S_{meso}) y de las dimensiones de poro calculados a partir del test de adsorción-desorción de N_2 en los soportes **N**, **N15**, **N30**, **AR**, **AR15** y **AR30**.

Muestra	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{meso} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Diámetro BJH de poro (nm)	Volumen del microporo ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
N	453,3	265,9	187,4	1.995	0.139
N15	1221.3	882.4	338.9	1.887	0.460
N30	1804,8	1350,2	454,6	1,803	0.619
AR	1073.6	775.0	298.6	2.099	0.403
AR15	1457.5	727.7	729.8	1.993	0.378
AR30	1206.8	784.1	422.7	1.993	0.408

Claramente hemos observado que tanto la composición, la cristalinidad y la porosidad de los soportes carbonosos son dependientes del entorno en el cual se sintetizan. En este sentido, es factible afirmar que las propiedades electroquímicas serán modificadas de igual manera y que estarán correlación con las propiedades fisicoquímicas antes mencionadas. Esta afirmación, fue evaluada, en primera instancia, mediante un test voltamperométrico con el fin de describir el carácter resistivo y capacitivo de los soportes elaborados. En este sentido, se observó que los soportes **N** y **AR** registran un perfil característico de un capacitor de doble capa (EDLC)¹²⁶ (Fig. 40a, 40b). Lo cual nos indica que ambos sistemas son capaces de acumular carga eléctrica en su superficie, mediante la polarización de la misma por un potencial externo. Por otra parte, se visualiza una ligera inclinación en el perfil de sus

voltamperogramas, lo cual es asociado a una componente resistiva en la superficie en ambos electrodos. Tras la inserción de RGO, se registra que el perfil resistivo de las muestras tratadas en una atmósfera de nitrógeno incrementa en gran medida, mientras que aquellas muestras tratadas en una atmósfera de argón mantienen el mismo perfil y presentan un incremento de su carácter capacitivo.

Este comportamiento, dependiente de la atmósfera de carbonización, puede ser relacionado con las características superficiales que provee la cubierta de RGO tras el tratamiento térmico; dado que un exceso en el valor de la microporosidad contribuye negativamente al transporte iónico conforme a lo reportado en otros sistemas microporosos y es asociado a la alta energía libre de adsorción que presentan esta clase de poros.^{74,127} En relación a lo anterior, se observa un considerable incremento del carácter capacitivo del soporte **AR** al ser modificado con RGO, lo cual puede ser atribuido a la disminución en la proporción de micro/mesoporosidad desde 2,6 (**AR**) a 1,0 (**AR15**). Con el objetivo de cuantificar y demostrar la correlación propuesta entre las características superficiales de los soportes obtenidos y sus propiedades electroquímicas, se calculó el valor de sus capacitancias específicas (C_s) mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (VC), carga-descarga galvanostático (CDG) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Como primera estimación, se utilizaron los datos de las corrientes registradas por VC y se aplicó la Ec. 47 en la determinación de C_s ^{128,129}.

$$C_s(F \cdot g^{-1}) = \frac{\int idE}{2 \cdot \Delta E \cdot v \cdot m} \dots \text{(Ec. 47)}$$

Donde $\int idE$ es el área absoluta del voltamperograma, ΔE es la ventana de potencial utilizada en el test CV, v es la velocidad de barrido de potencial en $mV s^{-1}$ y m la masa del electrodo. El análisis indica que las muestras tratadas en una atmósfera de nitrógeno, registran un valor C_s igual a 70,3 (**N**); 66,2 (**N5**); 45,3 (**N15**); 42,7 (**N30**) y 56,4 (**N45**) $F g^{-1}$. En contraste, las muestras tratadas en una atmósfera de argón presentan valores de 69,6; 117,4; 197,8; 176,2 y 115,2 $F g^{-1}$ para **AR**, **AR5**, **AR15**, **AR30** y **AR45**, respectivamente. Si estos valores se asocian al perfil voltamperométrico y a la proporción de micro/mesoporosidad determinada mediante el test de adsorción-desorción de N_2 (BET); es posible afirmar que un incremento de la microporosidad induce un aumento del carácter resistivo y una disminución del comportamiento capacitivo en los electrodos de **N-N45**. Por ende, un aumento de la mesoporosidad superficial registrará un carácter capacitivo superior, tal como se observó en los electrodos **AR-AR45**. En este último caso, cabe mencionar que

los electrodos preparados en una atmósfera de argón alcanzan un valor óptimo (197,8 F g⁻¹), por lo que, una disminución en el valor de C_s puede ser atribuido a otro fenómeno de sinterización de las láminas de RGO insertadas en la superficie de las fibras.

Una segunda estimación en el valor de C_s fue realizada mediante la técnica de carga-descarga galvanostático (CDG). Adicionalmente, se determinó el potencial de caída óhmica asociada a cada electrodo durante la etapa de descarga. A diferencia de la CV, el análisis por CD no depende de la velocidad de barrido por lo cual, presenta una mayor precisión en el estudio de sistemas electródicos porosos.¹³⁰ En este caso, el valor de C_s fue determinado a partir de la siguiente expresión:^{128,131}

$$C_s(F \cdot g^{-1}) = \frac{2 \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \dots \text{(Ec. 48)}$$

Donde, I representa la corriente de descarga, Δt el tiempo de descarga, ΔV la caída de potencial en proceso de descarga y m la masa del electrodo analizado. Así mismo, las corrientes aplicadas en el test CD galvanostático fueron iguales a 1,5; 3,0; 6,0 y 12,0 mA. En el cálculo C_s se aplicaron los valores obtenidos a una densidad de corriente de 0,4 A g⁻¹ (1,5 mA), dado que a densidades de corriente superiores el valor de la caída óhmica se ve igualmente incrementado. Esta última afirmación, ha sido reportada como un efecto causado por el aumento de las resistencias equivalentes en serie generadas en la interface electrodo-electrolito a medida que la superficie microporosa aumenta^{74,127}. En este sentido, se observa que el valor de C_s en los soportes **N-N45** decrece desde 177,6 a 135,6 F g⁻¹ a medida que el área microporosa aumenta. Contrariamente, los soportes **AR-AR45** registran un incremento en el valor de su C_s desde 129,1 a 218,9 F g⁻¹ a medida que el área superficial mesoporosa se incrementa y su contraparte microporosa desciende o se mantiene constante (Tabla 11). El valor del potencial de caída óhmica muestra la misma tendencia que el C_s , incrementándose en los soportes **N-N45** desde 0,06 V hasta un máximo de 0,78 V (Fig. 48c-e) y reduciendo su valor en los soportes **AR-AR45** desde 0,48 a 0,11 V (Fig. 40d-f).

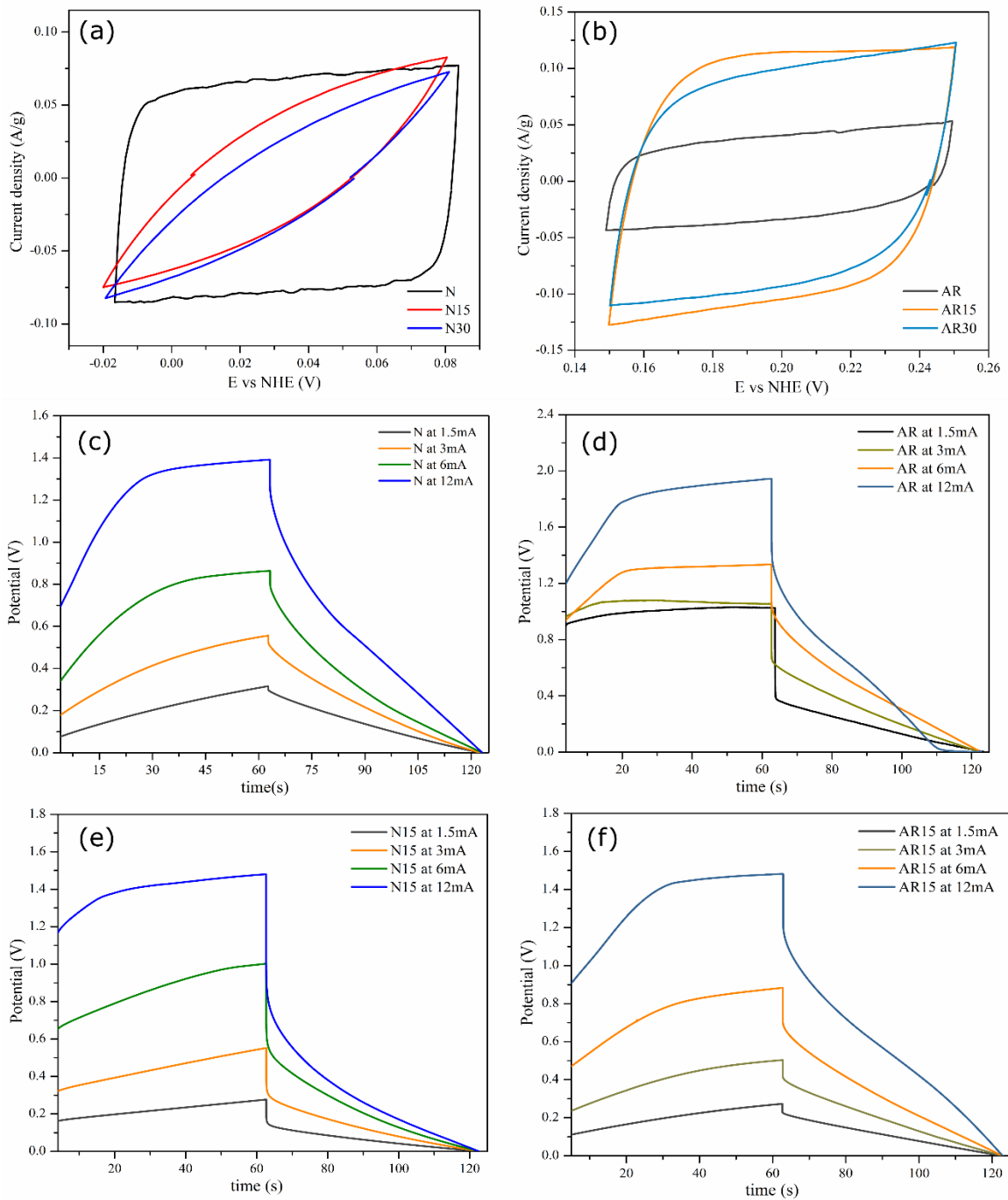


Figura 40: (a, b) Análisis voltamperométrico de los soportes **N**, **N15**, **N30**, **AR**, **AR15**, **AR30** en 100 mV rango de potencial a partir del potencial de circuito abierto (OCP) y a una velocidad de barrido de potencial de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ en H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Test galvanostático de carga-descarga de (c, e) **N**, **N15** y (d, f) **AR** y **AR15** aplicando una corriente de 1,5; 3,0; 6,0 y 12,0 Ma.

Tabla 11: Valores de la capacitancia específica (C_s), el potencial de caída óhmica (IR_{drop}) y el área electroquímicamente activa (ESA) en los soportes de **N-N45** y **AR-AR45** determinadas mediante la técnica de carga-descarga a una densidad de corriente de $0,4 \text{ A g}^{-1}$ en sistema de tres electrodos.

Muestra	Masa (mg)	C_s at 0.4 A/g (F g ⁻¹)	IR_{drop} (V)	ESA (m ² g ⁻¹)	Muestra	Masa (mg)	C_s at 0.4 A/g (F g ⁻¹)	IR_{drop} (V)	ESA (m ² g ⁻¹)
N	3,41	177,6	0,06	355,2	AR	3,61	129,1	0,48	258,1
N5	5,85	157,2	0,08	314,4	AR5	4,06	185,4	0,33	370,8
N15	8,53	135,6	0,33	271,1	AR15	3,64	218,9	0,15	437,8
N30	1,89	162,9	0,78	325,8	AR30	4,84	201,7	0,11	403,5
N45	4,53	162,3	0,39	324,5	AR45	3,31	164,9	0,35	329,8

Considerando la composición y naturaleza superficial de ambos sistemas, se estimó el valor del área electroquímicamente activa (ESA) utilizando como valor referencial la capacitancia superficial a $50 \mu\text{F cm}^{-2}$ asociada a superficies electródicas a base de carbón.^{132–134} De esta manera, se observa que las muestras tratadas térmicamente en N_2 registran una disminución en el valor del ESA desde 355,2 (**N**) a 324,5 (**N45**) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, en contraste; las muestras preparadas en argón reportan un valor óptimo de 437,8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para el soporte **AR15** (Tabla 11). Podemos afirmar que la disminución en el valor del ESA para las muestras **N-N45** y el incremento reportado en las muestras **AR-AR45** son consecuencias directas de la relación entre la micro/mesoporosidad superficial presente en ambos sistemas. Un incremento de la microporosidad aumenta considerablemente el área superficial específica (S_{BET}), pero afecta en la misma medida la transferencia de carga iónica. En contraposición, al mantener un valor de microporosidad constante e incrementar el área superficial mesoporosa se observa un incremento del carácter capacitivo de soporte, junto a una disminución del voltaje de caída óhmica y un aumento del ESA.

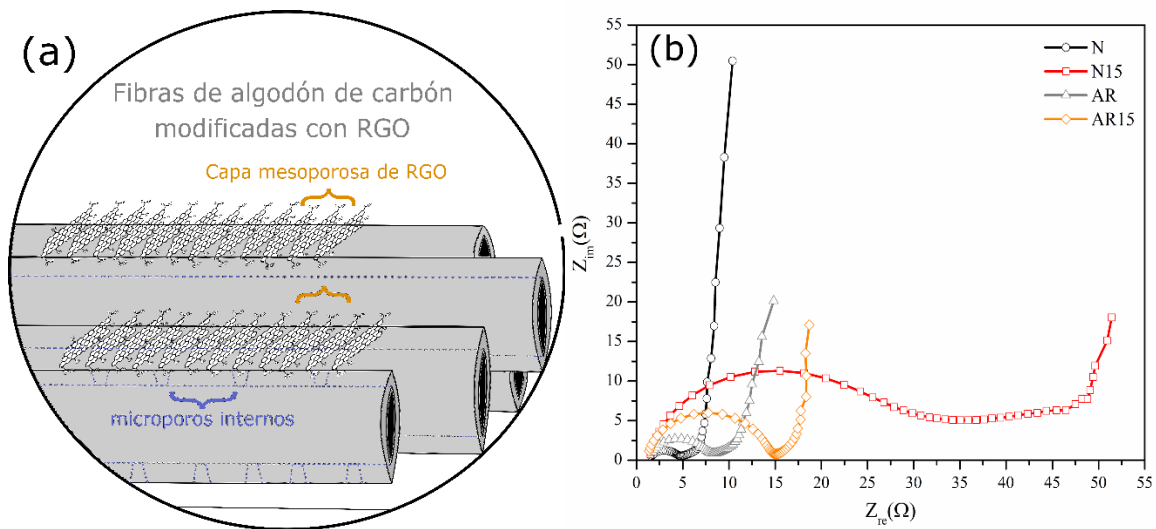


Figura 41: (a) Esquema de la superficie de las fibras de carbón modificadas con RGO. (b) Diagrama Nyquist comparativo entre los soportes **N**, **N15**, **AR** y **AR15** al potencial de circuito abierto (OCP) desde 10^4 a 10^{-3} Hz en H_2SO_4 1,0 M.

En relación a lo antes mencionado, es posible describir la superficie de los soportes obtenidos mediante la Fig. 41a. En este esquema la inserción de láminas de RGO proveen un grado adicional de porosidad a la superficie de las fibras de algodón carbonizadas, las cuales registran, principalmente, un sistema bimodal macro/microporoso. Adicionalmente, se puede inferir que el transporte iónico y electrónico a través de esta superficie, de porosidad laminar, diferirá de una superficie microporosa en ausencia de RGO. Por ende, para alcanzar una comprensión más precisa de los procesos electroquímicos a través de estas superficies porosas se aplicó la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) (Fig. 41b).

Un primer análisis de los diagramas Nyquist a altas frecuencias, nos muestra que la inserción de la cubierta de RGO sobre las fibras tratadas en nitrógeno o argón incrementa el valor de la resistencia al transporte de carga eléctrica (R_{ct}), claramente este aumento en el carácter resistivo es superior en las muestras carbonizadas bajo una atmosfera de nitrógeno, tal como se observa entre **N15** y **N30**; que en aquellas preparadas bajo una atmosfera de argón, tal como **AR15** y **AR30** (Fig. 42). Otra característica presente en este rango de frecuencias, es la asimetría entre el valor de la impedancia real (Z') y la imaginara (Z''), de tal manera que no existe un semicírculo definido asociado a un circuito resistencia-capacitor en paralelo ($R|C$)^{112,135}. Por ende, este comportamiento puede ser asociado a la presencia de elementos de circuito presentes en superficies electródicas porosas tales como los elementos de fase constante (Q), de difusión semi-infinita o de Warburg (W) o de difusión finita (M)^{112,136}. Por otra parte, a frecuencias medias y tras el cierre de los semicírculos asimétricos se observa

una primera pendiente o una curvatura convexa al eje real que es asociado, principalmente, a un elemento de difusión finita (M) compuesto por un elemento Warburg y un capacitor en serie (W-C) o un elemento de fase constante y un Warburg en serie (W-Q). Conforme a lo reportado por Stefan Klink, este elemento de circuito (M) describe la difusión de los iones en solución a través de poros de longitud finita y morfología definida; comportándose como un elemento Warburg (W) a frecuencias medias o como un capacitor (C) a bajas frecuencias ($f \rightarrow 0$)^{112,114}. Bajo este último régimen, se visualiza una segunda pendiente que se extiende casi en paralelo al eje imaginario (Z''), lo cual indicaría la presencia de elementos capacitivos internos en serie R-Q o en paralelo R|Q, que finalmente describen el comportamiento capacitivo total de un electrodo poroso^{112,137}. Para cuantificar el valor de los elementos asociados al circuito equivalente que describen la interface electrodo/electrolito en cada uno de los electrodos, se aplicó un ajuste no-lineal complejo (ANLC) y se modelaron los circuitos equivalentes mediante el paquete computacional ZMAN 2.3.2, Zivelab¹¹⁶. Considerando un coeficiente de correlación (R^2) superior a 0.999 en el ANLC, se presentan los diagramas Nyquist experimentales y simulados de los principales soportes electroquímicos (Fig. 42, 44). El ANLC de las muestras preparadas bajo una atmosfera de nitrógeno es representado mediante un circuito equivalente conformado por cuatro elementos, principalmente; una resistencia externa dependiente de la conductividad del electrolito (R_s), un capacitor (C) y/o un elemento de fase constante ($Q, \Omega^{-1} s^{\alpha 1}$) asociado al carácter capacitivo superficial o al interno en los electrodos porosos y un arreglo de resistencias en serie o en paralelo a los elementos de fase constantes (R-Q o R|Q) que representa la sumas de resistencias atribuidas al transporte de carga eléctrica superficial o al transporte iónico al interior de los poros^{112,114,115}(Fig. 43). En contraste, el ANLC de los soportes preparados en una atmosfera de argón presentan, adicionalmente, un elemento de Warburg (W) atribuido a la difusión de los iones de solución a través de la superficie porosa (Fig. 44, 45).

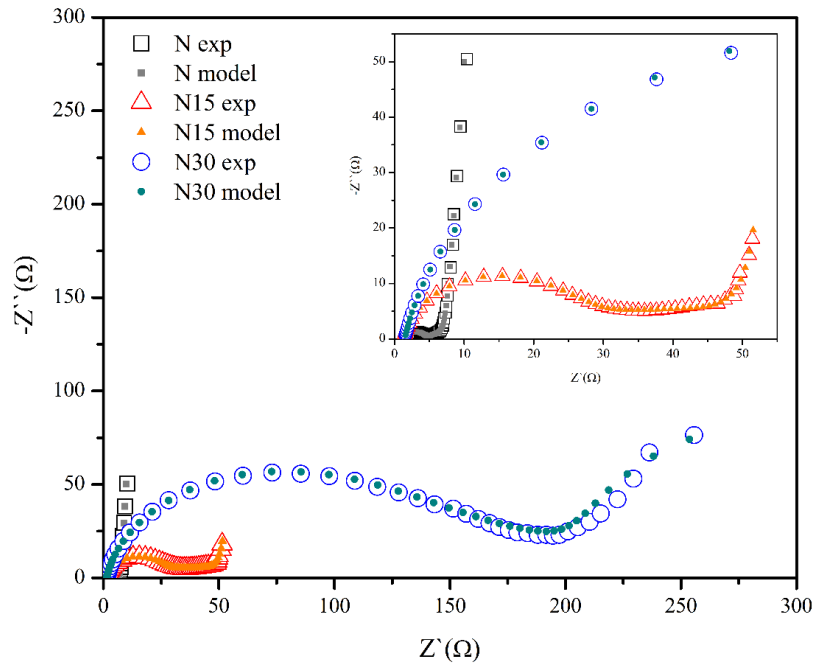


Figura 42: Ajuste no-lineal complejo del diagrama Nyquist experimental en los soportes N, N15 y N30.

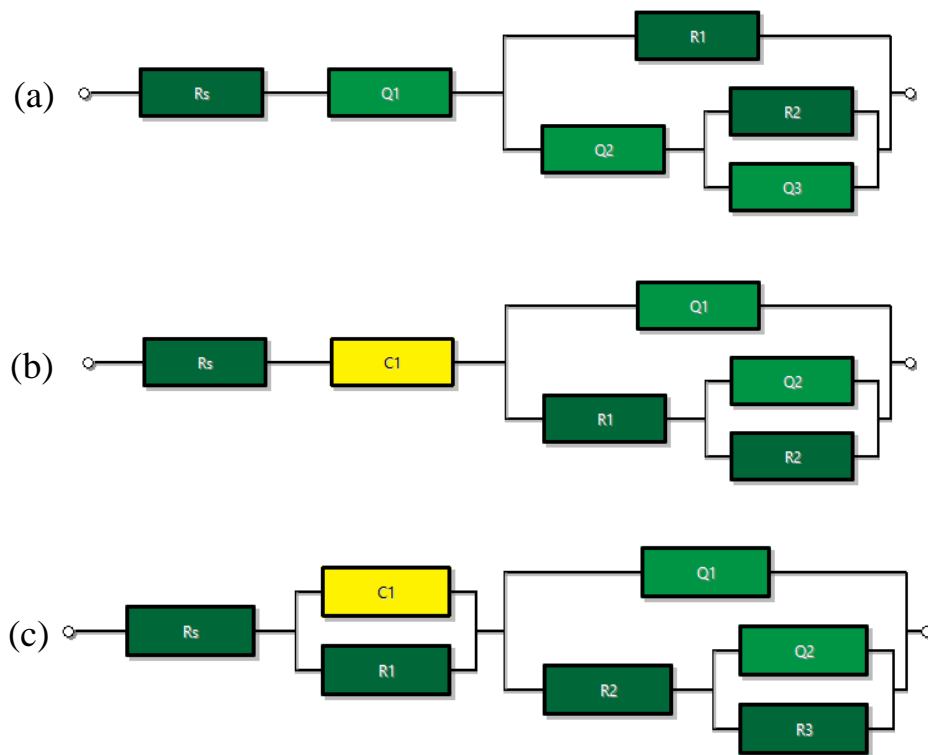


Figura 43: Circuito equivalente de los soportes (a) N, (b) N15 y (c) N30.

En este sentido, se registra un valor de R_s promedio igual a $1,46 \Omega$, mientras que la muestra **N** reporta una componente capacitiva superficial $Q1$ igual a $1,83 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} s^{\alpha 1}$ ($\alpha 1, 0,85$) y una componente interna igual a $0,291 \Omega^{-1} s^{\alpha 3}$ ($\alpha 3, 0,97$). La presencia de una cubierta de RGO, en las muestras **N15** y **N30**, incrementa la capacitancia superficial que es representada por un capacitor $C1$ con un valor de $4,794 \cdot 10^{-5}$ y $8,068 \cdot 10^{-5}$ F, respectivamente. Por otra parte, se puede asociar la resistencia por transferencia de carga (R_{ct}) a R_1 cuyo valor es igual a $5,60$, $22,47$ y $100,34 \Omega$ para los soportes antes mencionados. Asimismo, las resistencias internas al transporte de carga iónica al interior de los poros que conforman la superficie de los electrodos son representadas por R_2 y R_3 , y son reportadas en la Tabla 12.

En relación a las muestras preparadas bajo una atmosfera de argón, la interacción del soporte **AR**/electrolito puede ser descrita a través de un circuito equivalente conformado por una componente capacitiva superficial igual a $2,995 \cdot 10^{-5}$ F, y registrada a altas frecuencias. Tras la inserción de la cubierta mesoporosa de RGO bajo las mismas condiciones de síntesis se observa que el carácter capacitivo superficial es menos ideal y puede ser descrito como un elemento $Q1$ de valor igual a $2,389 \cdot 10^{-5}$ ($\alpha 1, 0,95$) y $2,558 \cdot 10^{-5}$ ($\alpha 1, 0,95$) $\Omega^{-1} s^{\alpha 1}$ para las muestras **AR15** y **AR30**, respectivamente. A frecuencias medias, se registra una difusión finita de los iones en solución a través de la superficie porosa, debido a la existencia de un elemento Warburg en serie con capacitor ($W - C2$, **AR**) o un elemento Q ($W - Q3$, **AR15** y **AR30**), el valor de esta componente difusional se incrementa desde $0,158$ a $0,321 \Omega^{-1} s^{0,5}$. A frecuencias bajas, el comportamiento de la componente de difusión finita se comporta como un capacitor (C) o un elemento Q y describe el carácter capacitivo interno en los poros, su valor varía desde $0,229$ F en el soporte **AR** hasta $0,626$ ($\alpha 3, 1,0$) y $0,721$ ($\alpha 3, 1,0$) $\Omega^{-1} s^{\alpha 3}$ para los soportes **AR15** y **AR30**, respectivamente. A diferencias de los soportes preparados en una atmosfera de nitrógeno, **AR**, **AR15** y **AR30** presentan una resistencia al transporte de carga (R_1) igual a $5,806$, $2,047$ y $2,801 \Omega$ y una reducción en el valor de las resistencias internas en serie o en paralelo (R_2) (Tabla 12). Esta diferencia puede ser asociada con la disposición topológica que adquieren las láminas de RGO sobre las fibras de algodón carbonizado. Como se discutió anteriormente, el uso de una atmosfera de nitrógeno provee una coraza de RGO microporosa y de porosidad cilíndrica, mientras que bajo una atmosfera de argón se obtiene una cubierta mesoporosa y laminar; por ende, tanto el transporte eléctrico como iónico se promueven en el segundo caso, dado que la morfología y transporte electrónico en las láminas de RGO no se alteran tras el tratamiento térmico.

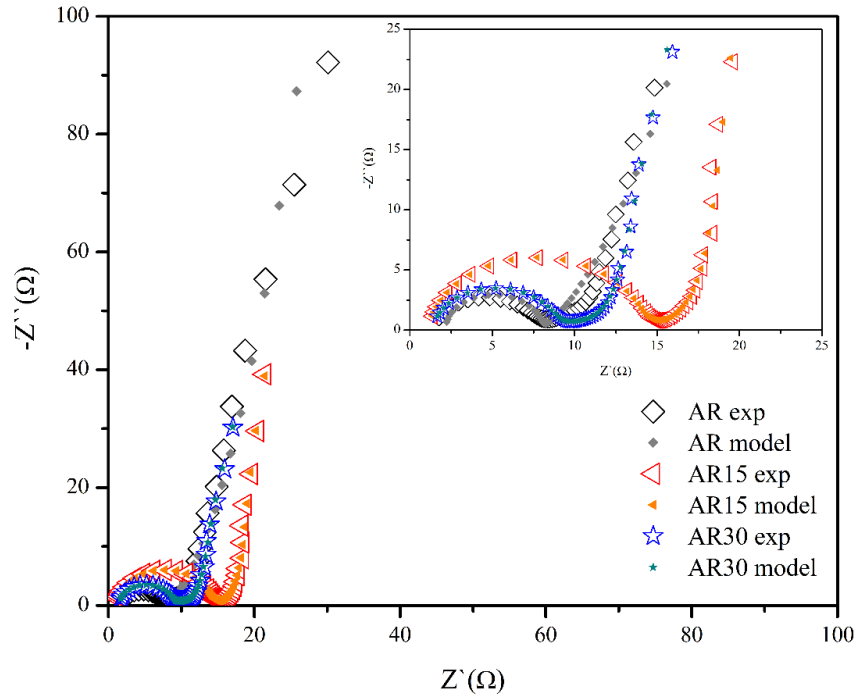


Figura 44: Ajuste no-lineal complejo del diagrama Nyquist experimental en los soportes **AR**, **AR15** y **AR30**.

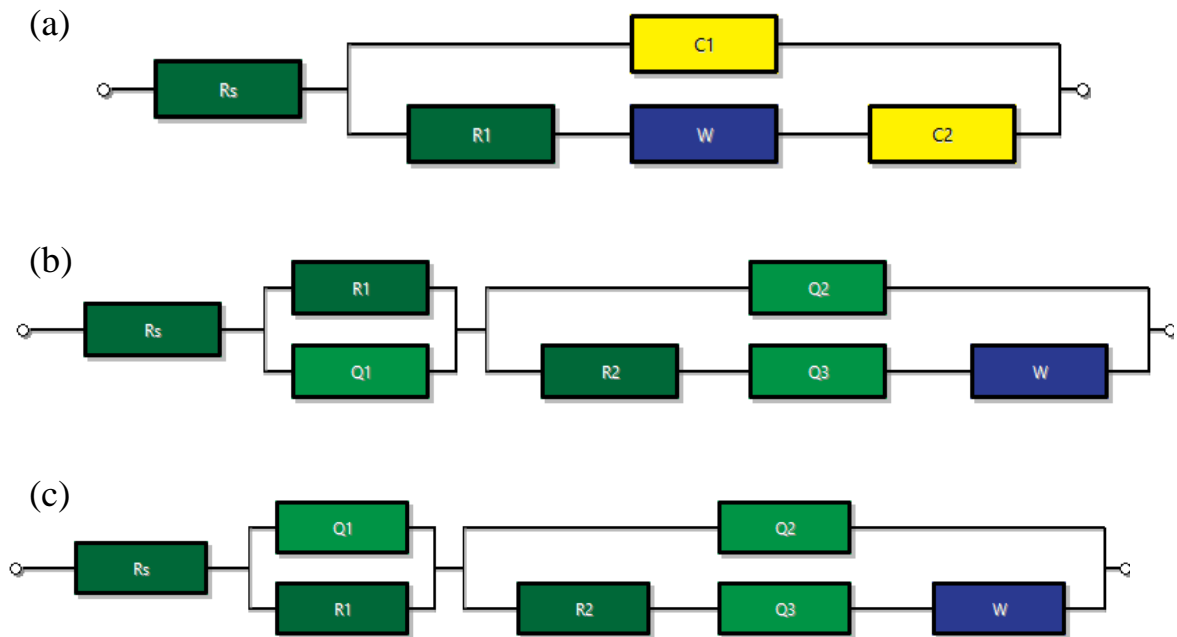


Figura 45: Circuito equivalente de los soportes (a) **AR**, (b) **AR15** y (c) **AR30**.

Por otra parte, la capacitancia específica total (C_s) fue determinada a partir del valor de elementos capacitivos internos señalados en cada circuito equivalente, en el caso de ser capacitores su valor fue usado directamente, mientras que si se trata de elementos de fase constante (Q) su valor fue estimando considerando el coeficiente $\alpha \approx 1$.

De esta manera, se reporta que los soportes **N-N45** presentan un C_s igual a 85,4, 59,5, 111,9, 94,4 y 57,4 $F g^{-1}$; mientras que las muestras preparadas en argón reportan valores de 63,5, 107,6, 171,9, 149,01 y 110,8 $F g^{-1}$ para **AR-AR45**, respectivamente (Figura 46, 47).

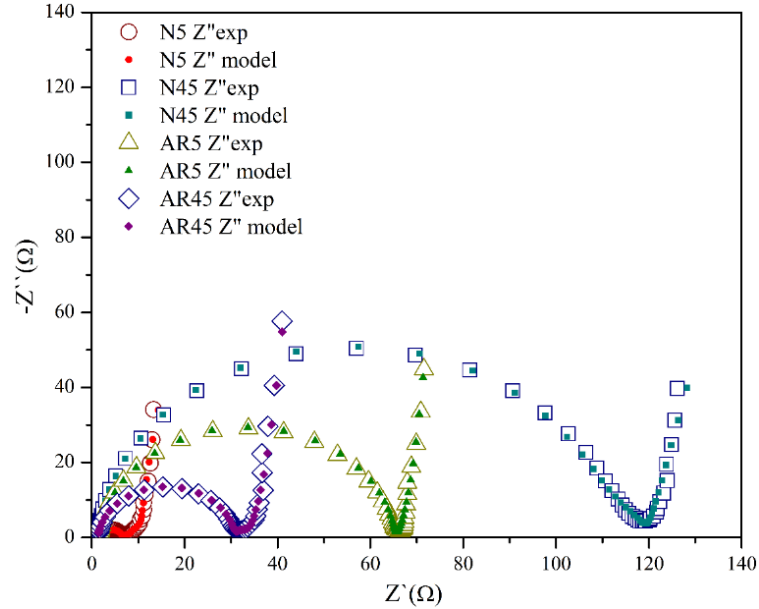


Figura 46: Ajuste no-lineal complejo del diagrama Nyquist experimental en los soportes **N5**, **N45**, **AR5** y **AR45**.

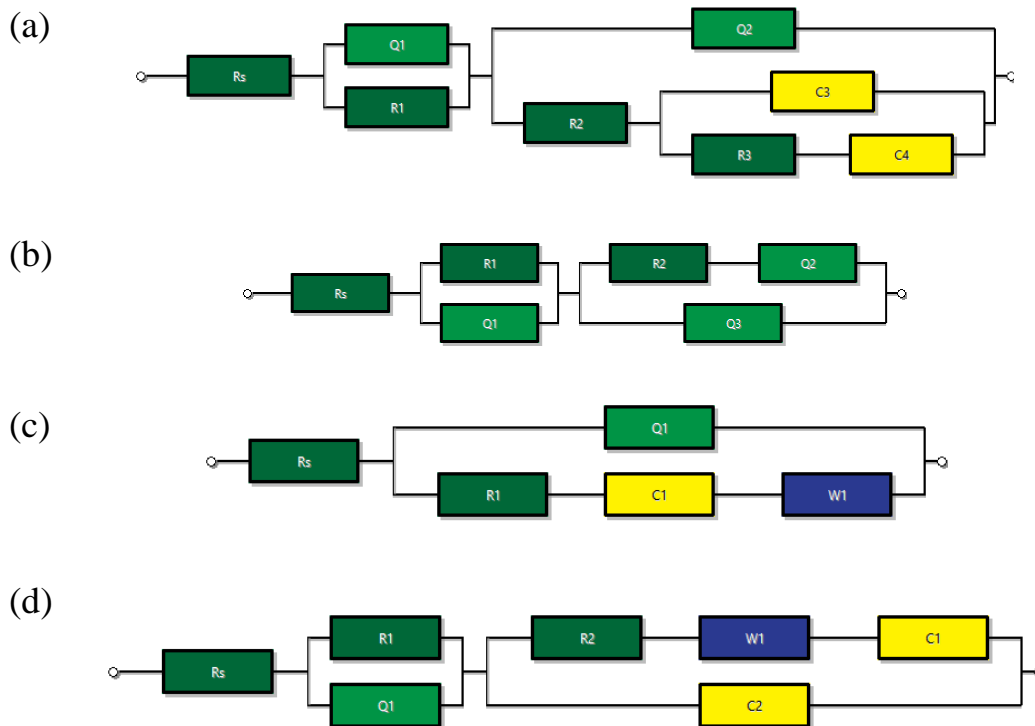


Figura 47: Circuito equivalente de los soportes (a) **N5**, (b) **N45**, (c) **AR5** y (d) **AR45**.

Tabla 12: Elementos de circuitos determinados a partir del ajuste no-lineal complejo de los diagramas Nyquist en los soportes preparados.

Elemento de circuito	R_5	R_1	R_2	R_3	$C1$	$C2$	$Q1$	$\alpha1$	$Q2$	$\alpha2$	$Q3$	$\alpha3$	W
Soporte	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	(F)	(F)	($\Omega^{-1} s^{\alpha1}$)		($\Omega^{-1} s^{\alpha2}$)		($\Omega^{-1} s^{\alpha3}$)		($\Omega^{-1} s^{0.5}$)
N	1,31	5,60	6,31	--	--	--	$1,83 \cdot 10^{-4}$	0,849	0,022	0,505	0,291	0,967	--
N5	1.53	2.68	4.99	6.38	0.113	0.234	$3.823 \cdot 10^{-5}$	0.897	0.047	0.662	--	--	--
N15	1,38	22,47	33,63	--	$4,79 \cdot 10^{-5}$	--	0,0193	0,363	0,955	0,917	--	--	--
N30	1,46	100,34	125,82	149,31	$8,07 \cdot 10^{-5}$	--	$3,27 \cdot 10^{-3}$	0,398	0,178	0,890	--	--	--
N45	1.34	11.86	107.16	--	--	--	$2.294 \cdot 10^{-5}$	0.954	$7,21 \cdot 10^{-3}$	0.759	0.260	0.866	--
AR	2,14	5,81	--	--	$2,99 \cdot 10^{-5}$	0,229	--	--	--	--	--	--	0,158
AR5	1.59	63.56	--	--	0.437	--	$2.402 \cdot 10^{-5}$	0.949	--	--	--	--	0.454
AR15	1,14	2,05	12,75	--	--	--	$2,389 \cdot 10^{-5}$	0,949	0,042	0,551	0,626	1,0	0,251
AR30	1,34	2,80	7,28	--	--	--	$2,558 \cdot 10^{-5}$	0,945	0,045	0,498	0,721	1,0	0,321
AR45	1.32	2.78	29.52	--	0.019	0.307	$2.353 \cdot 10^{-5}$	0.945	--	--	--	--	0.336

Finalmente, la Tabla 13 resume los valores de C_s calculados a partir de las técnicas antes mencionadas. Si bien la tendencia en el valor de C_s es congruente en los tres análisis, la diferencia en los valores calculados puede ser asociado al modelo matemático que implica cada una de estas técnicas y la complejidad superficial de los electrodos discutida anteriormente.^{130,136,137} Por lo tanto, es posible afirmar que la inserción de láminas de RGO duplica el carácter capacitivo y triplica el área superficial de las fibras de algodón carbonizadas, si estas son sintetizadas bajo una atmosfera de argón. Asimismo, es posible concluir que los electrodos porosos sintetizados pueden ser aplicados como sistemas de almacenamiento de energía, debido a su alta C_s , o como soportes electródicos, por su gran S_{BET} , en el diseño de electrocatalizadores que promuevan diversas reacciones de interés, tales como, la reacción de reducción de oxígeno (ORR), la reacción de evolución de oxígeno (OER) o la reacción de evolución de hidrogeno (HER).

Tabla 13: Cuadro comparativo de la capacitancia especifica (C_s) determinada por voltamperométrica cíclica (CV), carga-descarga galvanostática (CD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para los soportes obtenidos.

Soporte	N	N5	N15	N30	N45	AR	AR5	AR15	AR30	AR45
Técnica	C_s (F g ⁻¹)									
CV	70.3	66.2	45.3	42.7	56.7	69.6	117.4	197.8	176.2	115.2
EIS	85.4	59.5	111.9	94.4	57.4	63,5	107.6	171.9	149.0	110.8
CD	177,6	157.2	135,6	162,9	162,3	129,1	185,4	218,9	201.7	164,9

4.2. Electrocatalizadores Ni y NiCo soportados en fibras de carbón modificadas con RGO

La inserción de los sitios electroactivos de Ni o NiCo sobre el soporte AR15, fue realizada en presencia de un arreglo micelar o molde molecular a base de una mezcla binaria del surfactante Poli-oxietileno (20) cetil éter (Brij 58) y agua. Con el objetivo de diseñar sitios electroactivos con diferentes planos cristalinos preferenciales, a partir del arreglo micelar utilizado. Ciertos reportes apuntan al uso de estos moldes moleculares debido a la versatilidad de fases cristalinas que muestran como parte de una mezcla binaria y a su fácil extracción. Por otra parte, el uso de precursores metálicos como el Ni y Co está basado en el desarrollo de electrocatalizador libres de platino para la generación de H₂, dado de que son relativamente abundantes y de bajo costo.

Específicamente, el cristal líquido liotrópico (CLL) de Ni fue sintetizado a partir de 10 mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en la mezcla binaria respectiva de Brij 58/ H_2O . Dado que la sal precursora presenta un porcentaje de agua en su estructura, los volúmenes de agua utilizados en la preparación de la mezcla binaria fueron corregidos considerándose este valor, es cual es cercano a 1.8 ml. Seguidamente, la mezcla fue homogenizada a una temperatura entre 82-85 °C, en la cual las características de viscosidad varían en función de la concentración del surfactante. Por ejemplo, se observó que la mezcla Brij 58/ H_2O al 50% presentó la mayor viscosidad en relación a las otras mezclas. Las propiedades ópticas también fueron alteradas, el CLL de Ni40 mostro una tonalidad verde oscuro la cual disminuye en intensidad al aumentar la concentración de Brij 58 (Fig. 48).



Figura 48: Cristales líquidos liotrópicos precursores de $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{O}/\text{Brij 58}$ al 40, 50, 60, 70 y 80 % en masa de Brij 58.

Estas características pueden ser relacionadas al tipo de fase cristalina que presenta la mezcla binaria en función de la concentración de Brij 58. S. Fall y col., reportaron que la mezcla binaria Brij 58/ H_2O modificada su fase cristalina de cinco maneras principalmente; (1) un arreglo micelar cúbico $Fm3m$ de 30 a 50% en masa de Brij 58, (2) un arreglo 2D hexagonal $p6m$ /cúbico $Fm3m$ de 55 a 60%, (3) una fase 2D hexagonal $p6m$ a 65% y (4) un arreglo 2D hexagonal $p6m$ mas una fase laminar de 70 a 90% y una fase laminar pura a 95% en masa de Brij 58¹³⁸. Por ende, al presentarse una transición de fases tan versátil es posible esperar diferentes características fisicoquímicas en las mezclas binarias. S. Fall y col., además reportan que la temperatura de transición de la fase gel a líquido, igual a 80 °C, puede ser alterada por la concentración del surfactante o debido a la presencia de otras especies químicas en la mezcla, tales como iones metálicos¹³⁸. Al tomar en cuenta estas consideraciones, es fácil explicar porque la temperatura de síntesis fluctuó en un rango de 82-85 °C, de tal manera que se garantice la transición de fase en la mezcla Brij 58/ H_2O .

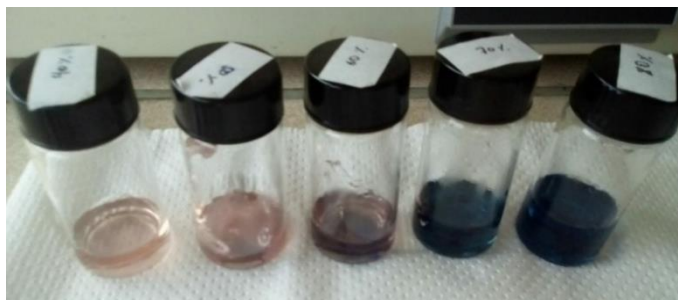


Figura 49: Cristales líquidos liotrópicos precursores de $(\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+})/\text{H}_2\text{O}/\text{Brij } 58$ al 40, 50, 60, 70 y 80 % en masa de Brij 58.

De igual manera, los CLLs de NiCo mostraron una similar tendencia en la viscosidad y en las características ópticas virando desde un rosa claro a un azul intenso a medida que la concentración de Brij 58 se incrementa (Fig. 49). Adicionalmente, se consideró una relación molar de Ni:Co de 60:40 en la síntesis de los CLLs bimetálicos buscando el diseño de una aleación o un óxido mixto de ambos precursores. En relación a esta proporción molar, Tingting Sun y col la destacan por su gran actividad catalítica a la HER en la electrodeposición de sistemas bimetálicos asistida por CLL.⁸³ Tomando en cuenta estas consideraciones, diversas muestras del soporte AR15 fueron impregnadas con cada uno de CLLs durante 2 horas en frascos cerrados para evitar la pérdida de agua y por ende, la modificación sustancial de la fase en estudio. Al extraer y enfriar cada una de las muestras a temperatura ambiente, estas se gelificaron a la fase correspondiente enunciada anteriormente; obteniéndose de esta manera un soporte carbonoso impregnado con un CLL precursor de Ni^{2+} o $(\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+})$. Por otra parte, el exceso de CLL metálico fue extraído durante la etapa de reducción al sumergir la muestra impregnada en 50 ml de agua y sobre la cual se goteó lentamente una solución reductora de NaBH_4 al 0,03 M; bajo agitación constante. El ingreso de este agente reductor a bajas concentraciones garantiza la formación partículas metálicas de Ni o NiCo con una alta cristalinidad, dado que altas concentraciones de este reductor genera la inserción de átomos de boro en la red de las partículas metálicas haciéndolas más amorfas³⁸. Considerando el posible efecto del agente reductor sobre la cristalinidad de las partículas mono o bimetálicas sintetizadas, fue requerida una etapa de sinterización en atmosfera de inerte a 600 °C con el objetivo de mejorar la cristalinidad de las partículas insertadas y su adherencia con el soporte **AR15**. El efecto de ambas etapas de reducción es observado en las imágenes SEM y FSEM (Fig. 56). De acuerdo a lo reportado por Yusuke Yamauchi y col., las dimensiones nanométricas de las partículas de **Ni** y **NiCo** se debe al carácter altamente reductor del NaBH_4 .³⁸

Este debería originar una rápida nucleación de los iones metálicos reducidos seguido por una rápida aglomeración de estos, sin embargo; al tener un soporte altamente poroso donde alojarse las nanopartículas se impregnan sin aglomerarse drásticamente. Este efecto es más claro en el catalizador de **NiCo**, donde la dimensión de los agregados formados por las nanopartículas de **NiCo** presenta una distribución más homogénea alrededor del soporte **AR15**. Contrariamente, las nanopartículas de Ni muestran una distribución aleatoria alrededor del soporte carbonoso (Fig. 50a, 50b).

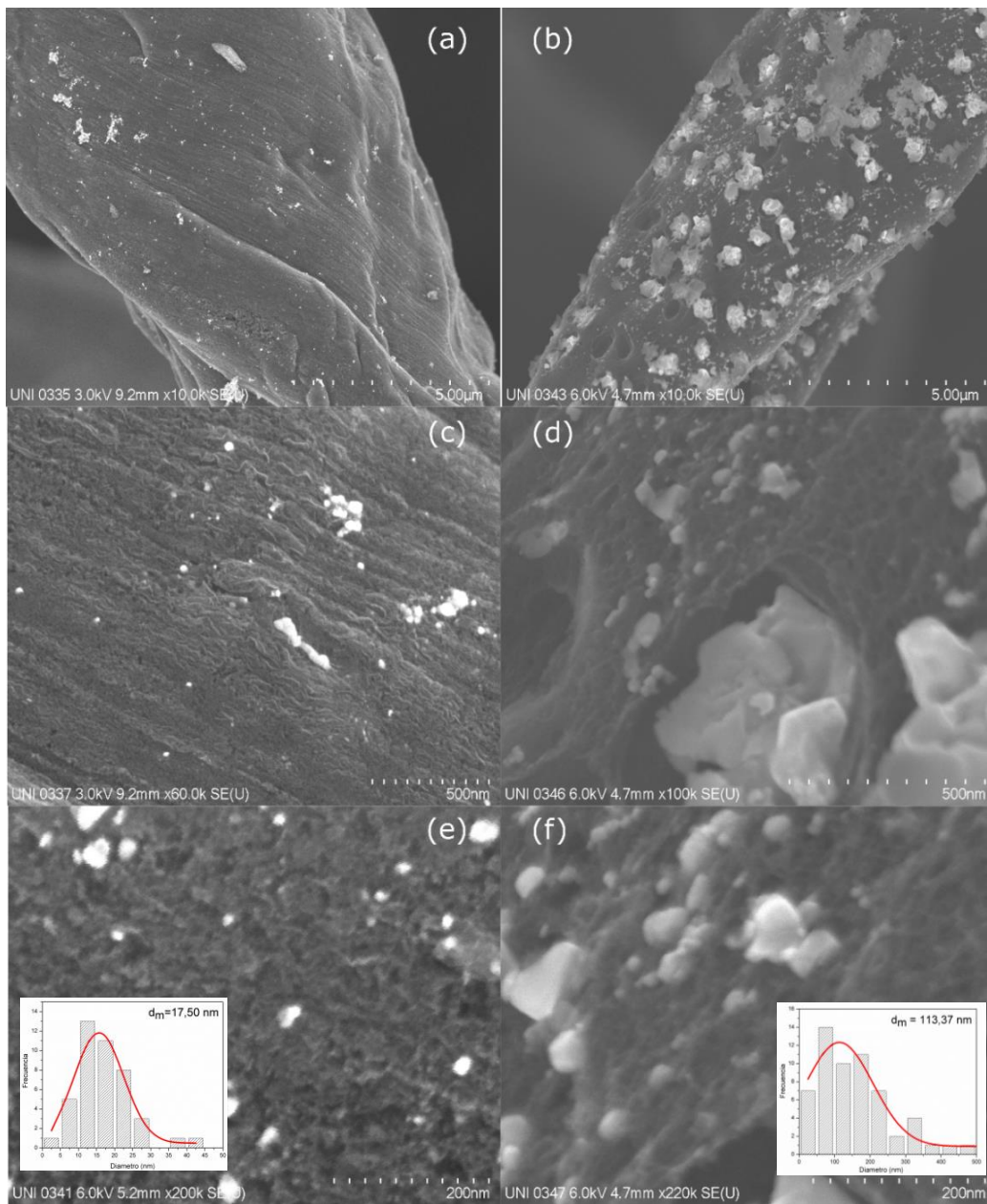


Figura 50: (a) Imagen SEM del electrocatalizador de Ni y (b) NiCo soportados en la matriz AR15. (c, e) Imagen FSEM de las nanopartículas de Ni y (d, f) NiCo impregnadas en la superficie fibrilar del soporte AR15. (Insertadas) Distribución de diámetro para los sitios activos de (e) Ni y (f) NiCo impregnados en la matriz de fibra de carbón.

Así mismo, se observa una mejor inserción de las partículas de **NiCo** sobre el soporte **AR15** en contraste, a las partículas de **Ni**; lo cual pueda estar correlacionado a la presencia del cobalto durante el proceso de sinterización (Fig. 50c, 50d). Por otra parte, se observa que las nanopartículas de Ni alcanzan un diámetro promedio de 17,5 nm; mientras que los aglomerados bimetalicos de NiCo, de aproximadamente 500 nm, estarían formado por nanopartículas de 113,4 nm de diámetro (Fig. 50e, 50f).

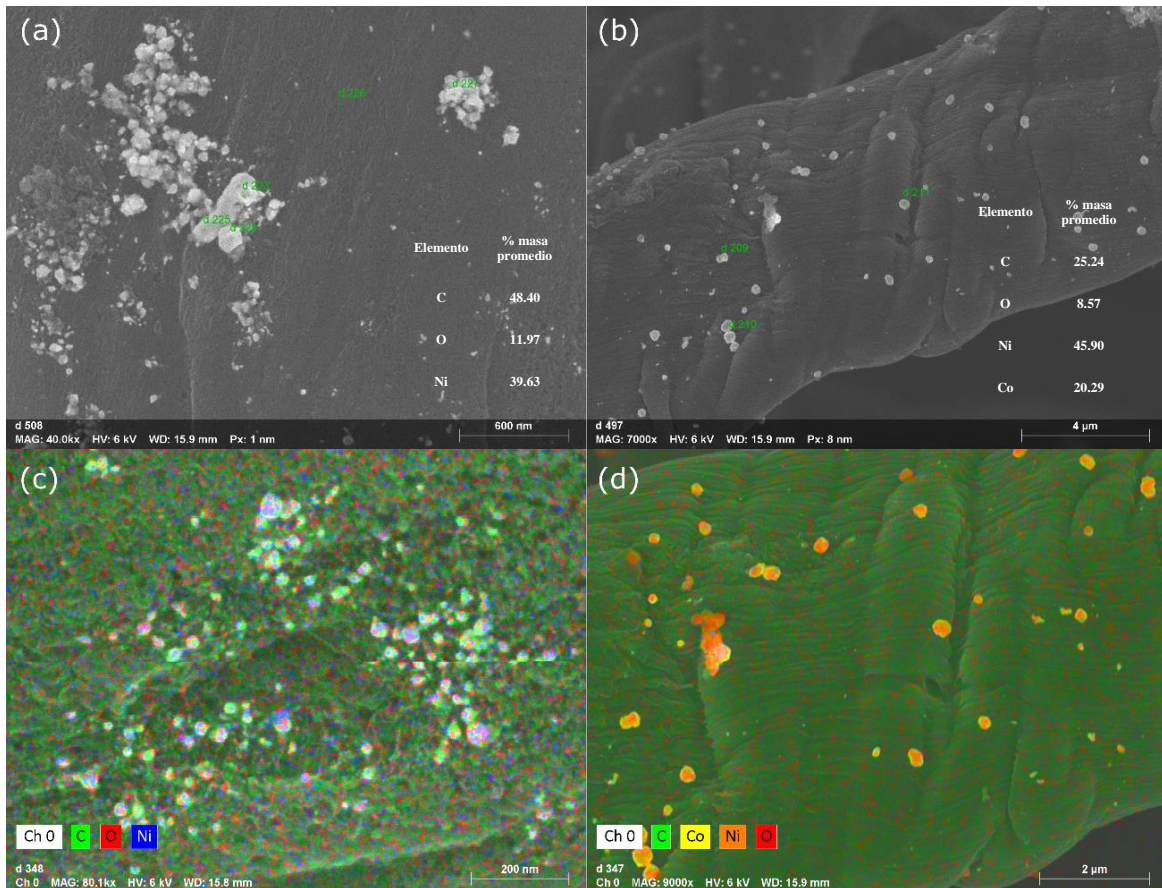


Figura 51: (a, c) Composición porcentual de la carga metálica en el electrocatalizador de **Ni** y (b, d) **NiCo** soportados en la matriz **AR15** por EDS.

La carga metálica relativa de **Ni** y **NiCo** insertada en el soporte **AR15** fue determinada por EDS, registrándose un porcentaje en masa promedio de **Ni** igual a 39.63%. Dado que aproximadamente 7% en masa de oxígeno pertenece al soporte; es factible suponer que el porcentaje restante está asociado a las partículas de **Ni**, con lo cual existe la posibilidad de estar en presencia de un óxido metálico. Por otra parte, el electrocatalizador de **NiCo** presenta una carga metálica compuesta por 45.90 % de Ni y 20.29% de Co; sobre la matriz **AR15** (Fig. 51a, 51b). Adicionalmente, el perfil del análisis elemental confirma que las partículas de NiCo se asocian de un modo más regular que las partículas de Ni, focalizando

la carga metálica en regiones más definidas alrededor de la fibra **AR15** (Fig. 51c, 51d). Por otra parte, el análisis DRX demuestra que las nano estructuras insertadas en las fibras AR15 pertenecen principalmente a un sistema mono y bimetálico de Ni y NiCo, respectivamente. En primera instancia, se observan dos picos de difracción anchos a 24 y 43° pertenecientes al soporte AR15, siendo el primero atribuido al plano (002) característico en materiales a base de carbono con cierto grado de grafitización^{70,139}. En los electrocatalizadores de **Ni40-80** se destaca la presencia tres picos de difracción correspondientes a los planos (111), (200) y (220) en un arreglo cristalino cúbico centrado en las caras (*fcc*) de Ni metálico¹⁴⁰⁻¹⁴² (Tabla 14). Los cuales experimentan cierto grado de desplazamiento que puede ser atribuido al tipo de fase que presentaba el molde molecular de Brij58 durante la síntesis de estas nano estructuras. Así mismo, se reporta la posible existencia de un pico en 43° correspondiente al plano (200) del NiO, el cual podría estar solapado por la presencia del pico, en el mismo ángulo, correspondiente a la matriz **AR15**^{141,142} (Fig. 52). Por otro lado, el desplazamiento y alteración de los principales picos de difracción en el arreglo cristalino *fcc* de las nanopartículas de Ni metálico, puede ser atribuido al tipo de fase que presenta el molde molecular de Brij 58 utilizado durante la etapa de síntesis.

Tabla 14: Principales ángulos de difracción registrados en los electrocatalizadores Ni40-80.

Muestra	Ni40	Ni50	Ni60	Ni70	Ni80
2θ (°)	44.30	44.21	43.82	44.76	43.64
	51.67	51.46	51.23	52.00	51.12
	76.11	76.18	76.68	76.85	75.75
Ni 2θ (°)/plano (h, k, l) ^{82,140-142}			44.30 (111)		
			52.10 (200)		
			76.60 (220)		
NiO 2θ (°)/plano (h, k, l) ^{141,142}			43.00 (200)		

Como se mencionó anteriormente el surfactante presenta arreglo micelares cúbicos, hexagonales y laminares, principalmente, por ende, el crecimiento de los núcleos metálicos dentro de estos moldes puede generar en alteración en los principales planos de difracción. La alteración cristalográfica más relevante es la registrada en el electrocatalizador **Ni60**, en el cual el plano (111) presenta dos ángulos de difracción en 43,82 y 44.76 °, efecto que se observa en sus otros dos planos cristalográficos. Así mismo, este efecto parece iniciarse en la muestra **Ni50** desplazando el pico característico, presente en 44.3 °, a menores ángulos de

difracción (Fig. 53). Este efecto puede ser cuantificado mediante la determinación del tamaño de cristalita en cada uno de los electrocatalizadores de Ni.

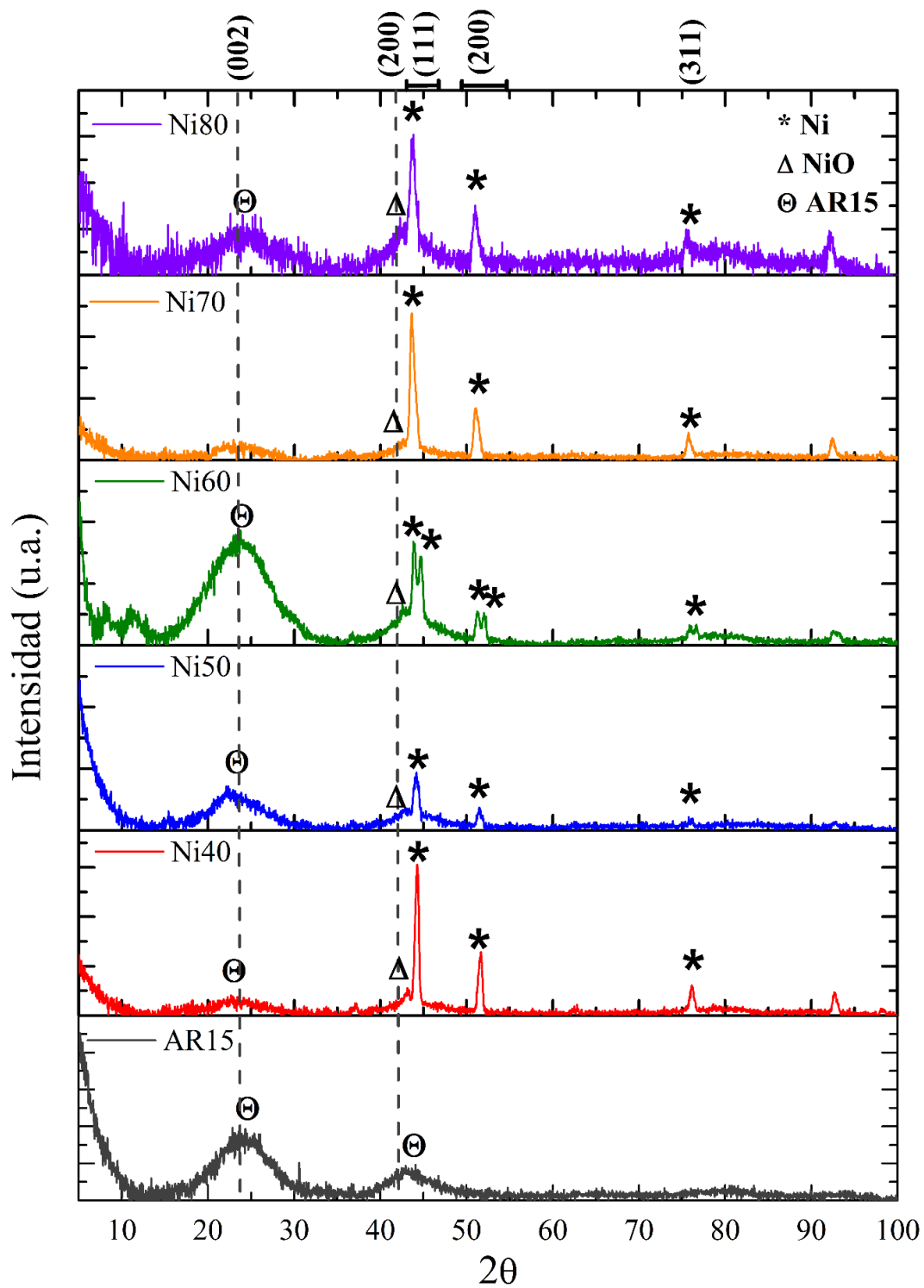


Figura 52: Difractograma del soporte AR15 y los electrocatalizadores Ni40-80.

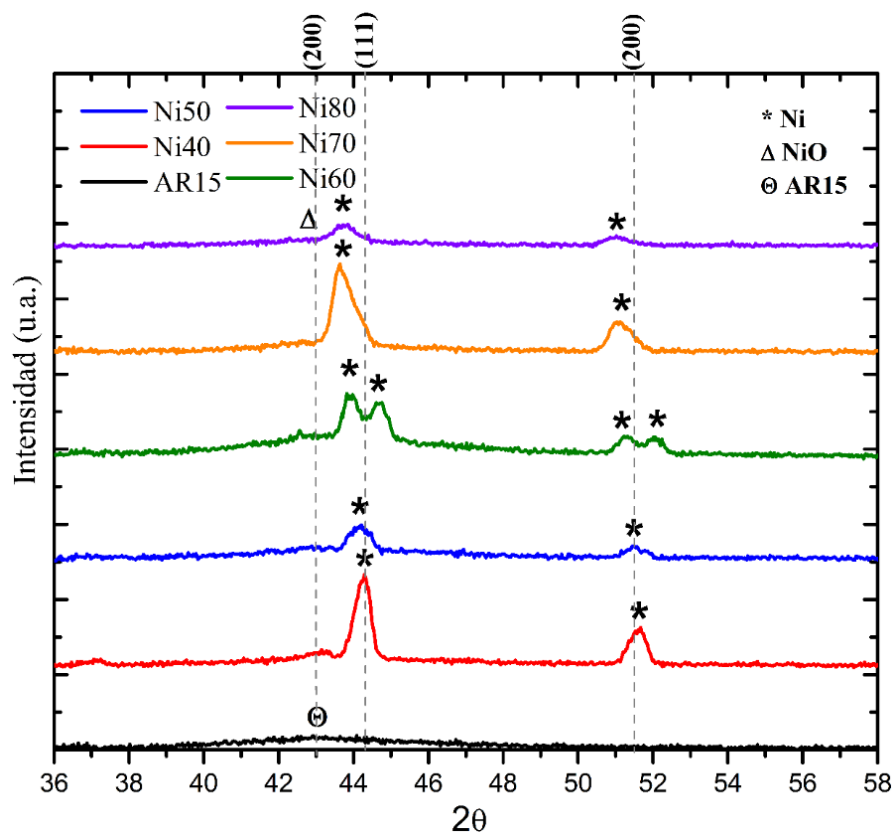


Figura 53: Amplificación de la región de picos de difracción característicos en el soporte **AR15** y los electrocatalizadores **Ni40-80**.

Tabla 15: Parámetros de red determinados por DRX y aplicados al cálculo del tamaño de cristallita en los electrocatalizadores de Ni.

	FMHW (°)	FMHW (rad)	2θ (°)	θ (rad)	cos(θ)	d/nm
Ni40	0.5054	0.008821	44.3	0.773	0.926	16.98
Ni50	0.6774	0.011823	44.21	0.772	0.926	12.67
Ni60	1.5524	0.027094	43.82	0.765	0.928	5.52
Ni70	0.722	0.012601	43.64	0.762	0.928	11.86
Ni80	0.9683	0.016900	43.84	0.765	0.928	8.85

En la Tabla 15, se observa una disminución en el tamaño de cristallita de 16.98 a 5.52 nm seguido por incremento en el valor de este, por ende; es posible afirmar que las nanopartículas reducidas bajo un molde hexagonal, característico del CLL de Brij 58 al 60%, adquiere regiones regulares de menores dimensiones o una mayor policristalinidad, en comparación con los otros electrocatalizadores. Factor que podría proveer de una mayor actividad catalítica para la HER. Con relación a los electrocatalizadores de NiCo, se registran

picos de difracción más definidos y compuestos por la señal de los planos difracción del Ni metálico, antes mencionados, junto a los asociados al Co metálico. Estos últimos, se posicionan se presentan en ángulos muy cercanos a los del Ni, principalmente; relacionados a los planos (002) y (110) propios del Co metálico con arreglo cristalino *hcp* (Fig. 54). Adicionalmente, y con menos intensidad se aprecia la presencia de un pico a 47° en cual es asociado al plano (101) para el mismo empaquetamiento cristalino^{84,143}. Por otra parte, ha sido reportado que la formación de nanopartículas de Co *hcp* conlleva la presencia de átomos de Co empaquetados en un sistema *fcc*, el cual presenta un plano (200) en ángulos cercanos a 51.26° (Tabla 16).^{84,143} La presencia de átomos de Co con una disposición a generar arreglos hexagonales, disminuye la alteración en los planos de difracción, tal como se observó en las nanopartículas de Ni. Esto indicaría una mayor predisposición al ocupar el espacio otorgado por el molde molecular de Brij 58. Otra manera de comprobar esta afirmación es observando la dimensión del tamaño de cristalita la cual, no se modifica considerablemente en comparación a los electrocatalizadores de Ni.

Tabla 16: Principales ángulos de difracción registrados en los electrocatalizadores NiCo40-80.

Muestra		NiCo40	NiCo50	NiCo60	NiCo70	NiCo80
2θ (°)		43.89	44,03	44.16	44.13	44.62
		51.07	51.26	51.57	51.52	51.52
		75.48	75.69	76.03	76.06	76.06
		92.15	92.34	92.67	92.65	92.88
Ni	2θ (°)/plano (h, k, l) ^{82,140-142}			44.30 (111)		
				52.10 (200)		
				76.60 (220)		
NiO	2θ (°)/plano (h, k, l) ^{141,142}			43.00 (200)		
				44.47 (002)		
Co-hcp	2θ (°)/plano (h, k, l) ^{83,84,143}			47.41 (101)		
				75.85 (110)		
Co-fcc	2θ (°)/plano (h, k, l) ^{84,143}			51.26 (200)		

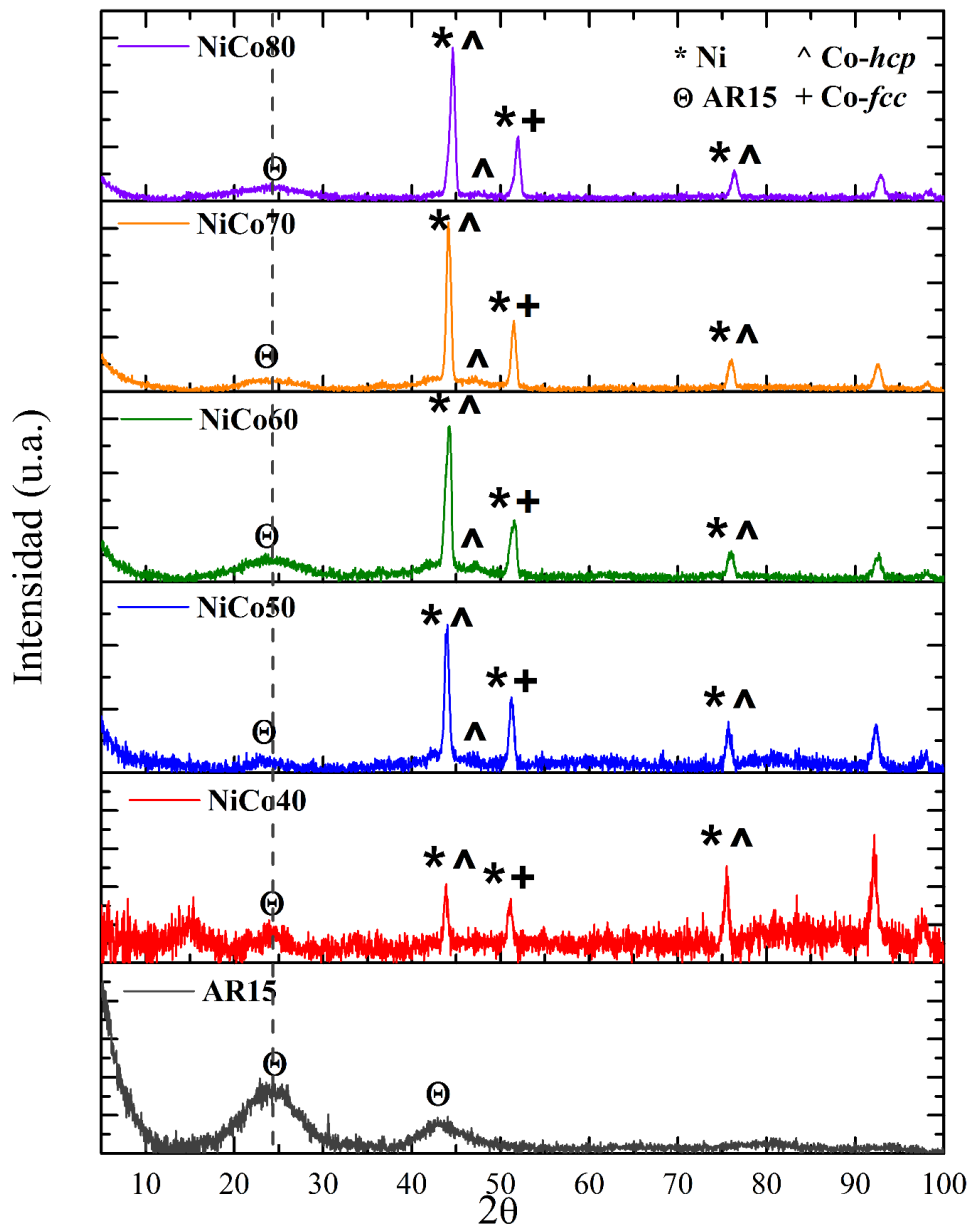


Figura 54: Difractograma del soporte AR15 y los electrocatalizadores NiCo40-80.

Esta presenta una disminución en su valor desde 14,5 a 11,5 nm, aproximadamente; lo cual explicaría la similitud de los patrones observados para estos catalizadores (Tabla 17). Una de las anomalías registradas por estos catalizadores es la presencia de un pico de difracción en 92,15° de mayor intensidad al comúnmente usado para el electrocatalizador NiCo40. Un pico que no ha sido reportado por la literatura para ninguno de los dos metales y que requerirá un análisis posterior (Fig. 54, 55). A partir del último análisis fisicoquímico realizado podemos afirmar que los electrocatalizadores diseñados están conformados por una matriz micro/mesoporosa de gran área superficial sobre la cual se insertaron nanopartículas policristalinas de Ni o NiCo. Las primeras principalmente formadas por átomos de Ni

empaquetados en un arreglo cristalino *fcc*, presentan diámetros promedios de 25 nm; mientras que las segundas presentan un arreglo cristalográfico mixto que incluye empaquetamientos *hcp* y *fcc* en los átomos de Ni y Co como parte de nanopartículas de 50 nm de diámetro promedio.

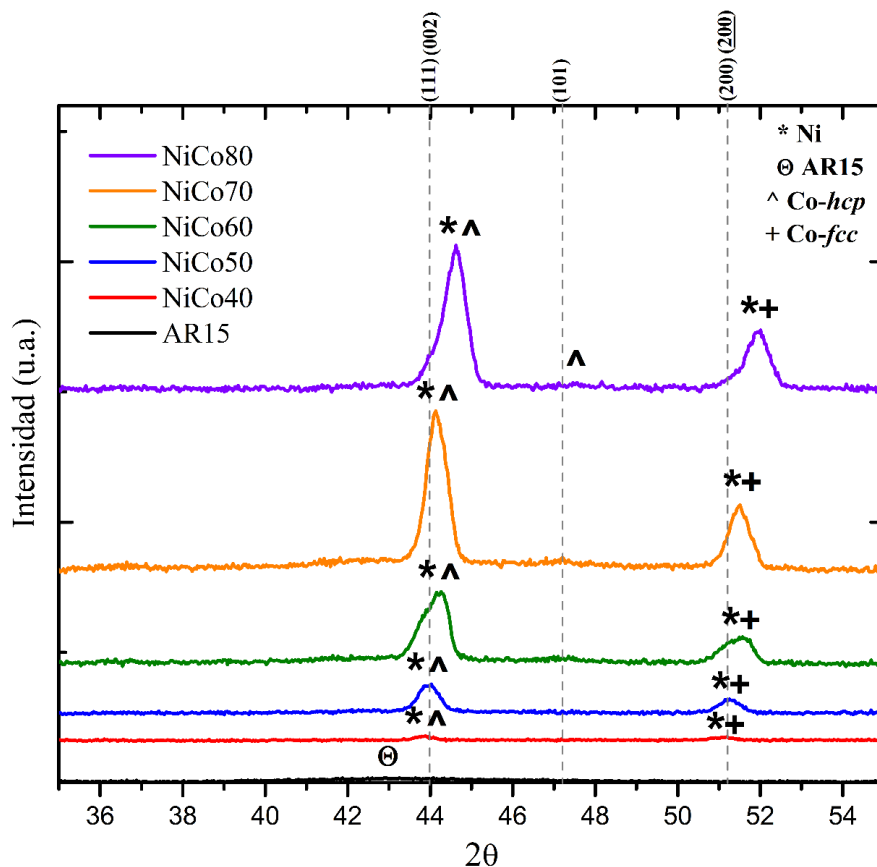


Figura 55: Amplificación de la región de picos de difracción característicos en el soporte **AR15** y los electrocatalizadores **NiCo40-80**.

Tabla 17: Parámetros de red determinados por DRX y aplicados al cálculo del tamaño de cristallita en los electrocatalizadores de NiCo.

	FMHW (°)	FMHW (rad)	2θ (°)	θ (rad)	cos(θ)	d/nm
NiCo40	0.5192	0.009062	43.89	0.766	0.928	16.51
	0.803	0.014015	92.15	1.608	0.694	14.27
NiCo50	0.6112	0.010667	44.03	0.768	0.927	14.03
NiCo60	0.7492	0.013076	44.16	0.771	0.927	11.45
NiCo70	0.5865	0.010236	44.13	0.770	0.927	14.63
NiCo80	0.6795	0.011860	44.62	0.779	0.925	12.65

4.2.1. Configuración electroquímica

En relación con las características fisicoquímicas antes mencionadas se analizó la actividad electroquímica de estos sistemas hacia la reacción de evolución de H_2 (HER) mediante voltamperometría cíclica y espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS). A través de ambas técnicas, aplicadas en simultáneo, se estudió tanto la termodinámica como la cinética de la HER. Para lo cual fue requerido modificar el arreglo electroquímico que presentaba la celda DEMS, buscando reducir las resistencias óhmicas o los problemas de detección en el espectrómetro de masas presente en el DEMS. Como se mencionó en el procedimiento experimental, fue requerida una presión de $5,0 \cdot 10^{-6}$ mbar durante el análisis DEMS, de tal manera que las corrientes registradas solo sean las asociadas a la fracción $m/z = 2$ del H_2 . Para este fin una bomba diferencial extrae gran parte del gas generado durante la reacción redox de tal modo que las cantidades que llegan al detector son mínimas, evitando así la saturación de señal. Por ende, las configuraciones probadas previas al análisis electroquímico son descritas a continuación.

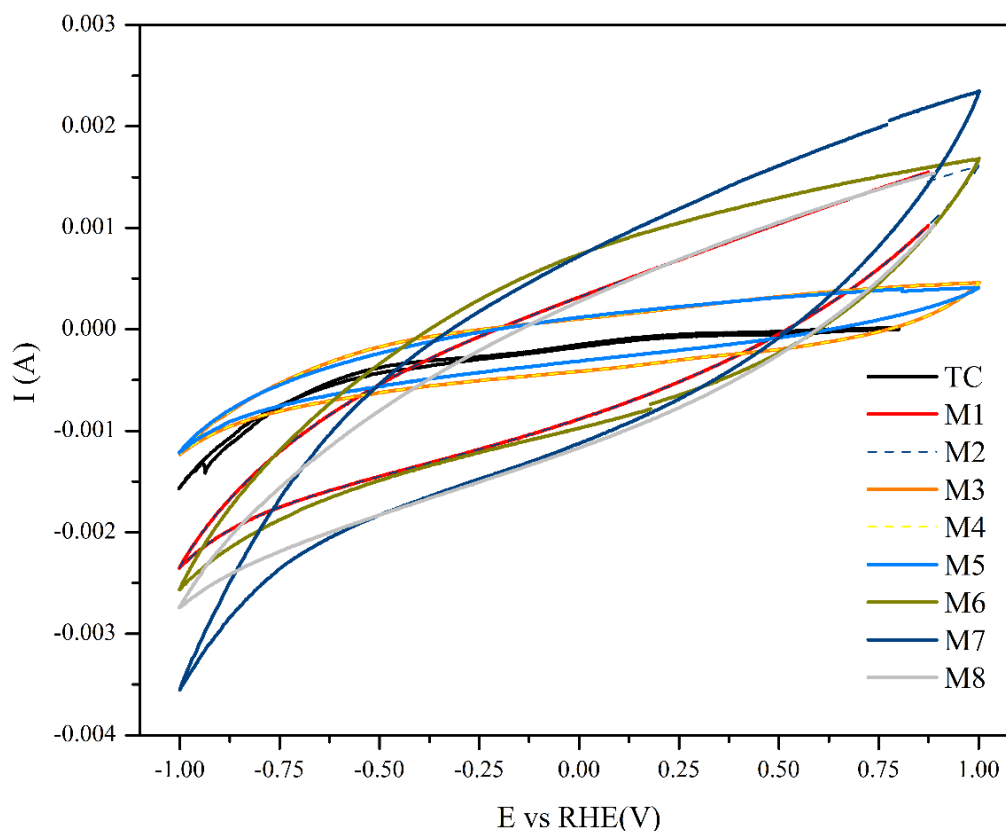


Figura 56: Respuesta electroquímica del AR15 en los diferentes set-up elaborados a 50 bares de presión y analizados entre -1,0 a 1,0 V a 20 mV s^{-1} en NaOH 1M.

Uno de los problemas detectados en el análisis de los electrocatalizadores fue la resistividad óhmica presente entre el contacto de disco de GC sobre el electrocatalizador en estudio. Para lo cual, fue necesario compactar la muestra mediante prensado mecánico para mejorar el contacto entre las fibras del electrocatalizador. Así mismo, estas fueron humectadas con diferentes solventes intentando mejorar o eliminar este problema, muchos de estos solventes mejoraban la conductividad, pero afectaban la estabilidad mecánica de la muestra o la actividad del sitio activo, por lo cual; no fue factible su aplicación (Fig. 56). Tras diferentes pruebas, se determinó que el método **M9** era el más adecuado debido a su fácil aplicación y buena estabilidad. El método implica prensar la muestra, previamente humedecida con una solución de NaOH 1M, sobre un disco de tela de carbón de 7 mm de diámetro a 25°C y 100 bares de presión. Tras este proceso, se realiza el contacto con el disco de GC de manera manual, obteniéndose el electrodo de trabajo; seguidamente se añade una solución de NaOH 1M y se ingresan el electrodo de referencia de H₂ (HER) y un contra electrodo de fibras de carbón, cerrándose así el circuito (Fig. 57).

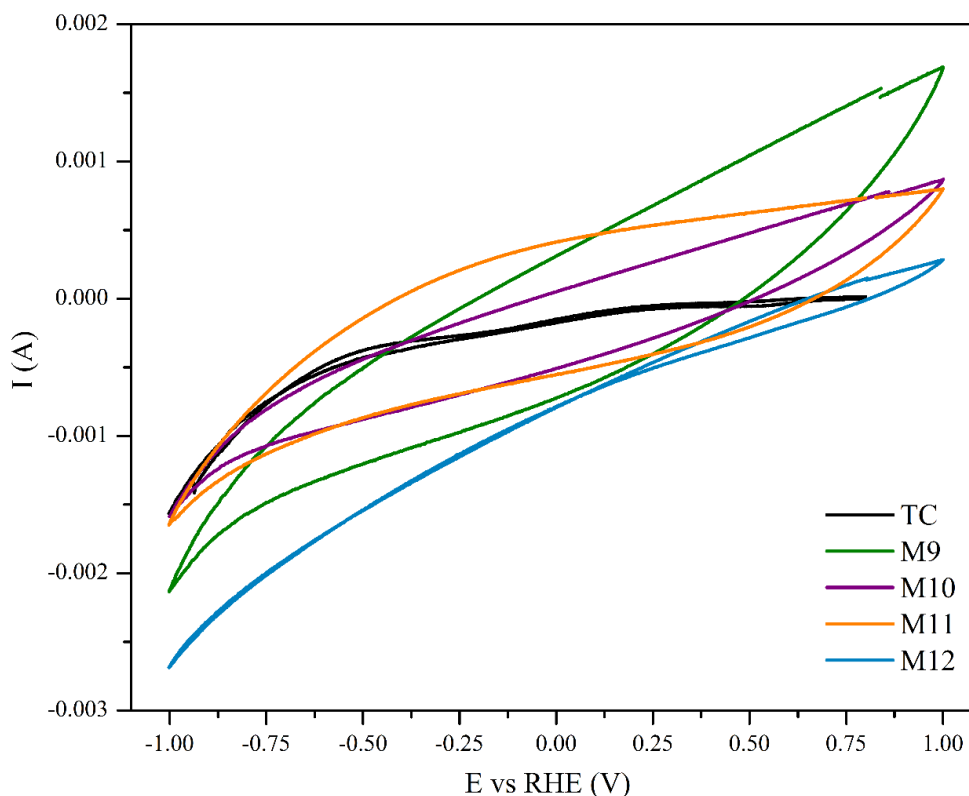


Figura 57: Respuesta electroquímica del AR15 en los diferentes set-up elaborados a 100 bares de presión y analizados entre -1,0 a 1,0 V a 20 mV s⁻¹ en NaOH 1M.

4.2.2. Voltamperometría Cíclica y Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica (DEMS)

El análisis voltamperométrico de los electrocatalizadores de Ni registro una reducción en la resistividad del soporte AR15, tras la inserción de la carga metálica. De acuerdo con la Fig. 58, los electrocatalizadores **Ni40** y **Ni50** reportan una reducción en el valor del potencial de evolución de H₂ (*onset*) igual a 120 mV, con respecto al valor reportado por el soporte **AR15** (360 mV). Así mismo, el MSCV del Ni50 presenta una corriente iónica superior a la registrada por el Ni40. Al aumentar la policristalinidad del sitio activo, muestras **Ni60-80**, se observa una mejora la electro-actividad hacia la HER, a través de una reducción adicional en el valor del *onset* igual a 40 mV. Por otra parte, se observa una aparente superposición de las curvas de corriente iónica entre los catalizadores **Ni60** a **Ni80**. Sin embargo, el electrocatalizador **Ni60** registra un rápido incremento de la corriente iónica lo cual estaría asociado a rápida cinética de evolución de H₂ (Tabla 18). Si se consideran las corrientes faradaicas reportadas por la voltamperometría cíclica se puede registrar, de manera errónea, una reducción del *onset* igual a 230 mV, por el contrario, al determinar el potencial asociado exclusivamente a la evolución de H₂ se reporta una reducción de 160 mV, entre el soporte **AR15** y el **Ni60** (Fig. 58).

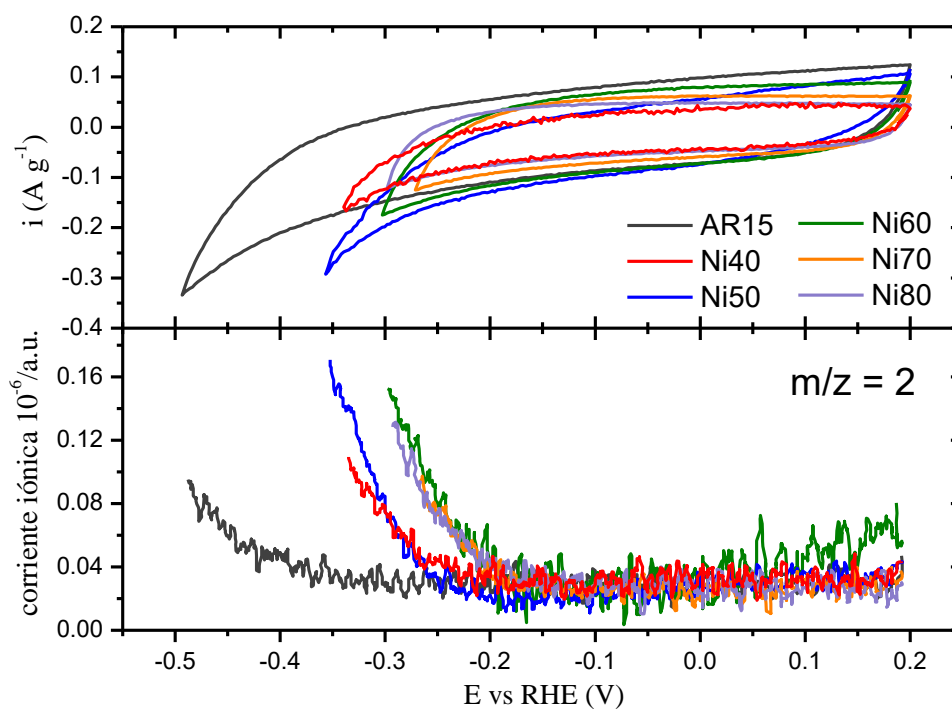


Figura 58: CV y MSCVs del $m/z = 2$ para el soporte **AR15** y los electrocatalizadores **Ni40-80** a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

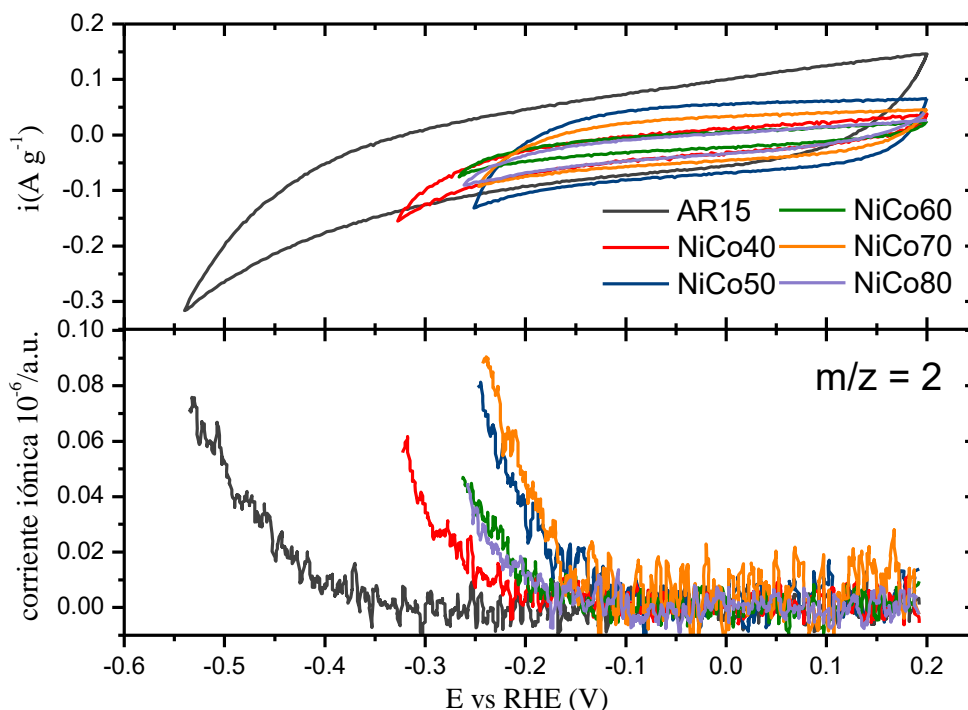


Figura 59: CV y MSCVs del $m/z = 2$ para el soporte **AR15** y los electrocatalizadores **NiCo40-80** a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{NaOH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$.

Al analizar los electrocatalizadores de NiCo, se registró una actividad catalítica superior a la observada por los electrocatalizadores de Ni. El valor del *onset* fue reducido en aproximadamente 210 mV en relación con el valor registrado por el soporte **AR15** (360 mV). Así mismo, se aprecia que el perfil resistivo del soporte **AR15** es reducido en mayor proporción a la experimentada tras la inserción de nanopartículas de Ni, lo cual podría ser asociado a una mayor carga metálica. Adicionalmente al comparar la actividad catalítica de los electrocatalizadores de NiCo se observa una reducción en el potencial *onset* de evolución de H_2 desde 360 mV para el soporte **AR15** a 220 (**NiCo40**), 140 (**NiCo50**), 160 (**NiCo60**) 150 (**NiCo70**) y 180 mV (**NiCo80**), respectivamente. De esta manera se destaca el bajo potencial de activación registrado por los electrocatalizadores **NiCo50** y **NiCo70**, en la reacción de evolución de H_2 . Este efecto puede ser correlacionado con la similitud en el tamaño de cristalita que presentan estos electrocatalizadores, por lo que; las diferencias observadas en la velocidad de evolución de H_2 deben estar relacionadas con otra característica fisicoquímica presente en estos electrocatalizadores bimetálicos (Fig. 59). Por lo tanto, podemos concluir que los electrocatalizadores **Ni60**, **Ni80**, **NiCo50** y **NiCo70** registran las mejores electro-actividades para la evolución de H_2 (Tabla 18).

4.2.3. Cinética electroquímica de la reacción de evolución de H₂ por DEMS

El tratamiento de datos de las curvas correspondientes a las corrientes iónicas ($m/z = 2$) fue testeado de tal manera que el valor del *onset* y del sobrepotencial de evolución de hidrogeno sean calculados fiablemente. En este sentido se aplicó una función cuadrática de aproximación usando 15, 25 y 50 puntos; observándose que el valor de la pendiente de Tafel varía de acuerdo al método de tratamiento matemático aplicado.

Considerando que el *onset* de evolución de hidrogeno se encuentra entre el rango señalado en la Fig. 60, se utilizó una sección de este rango de potencial para el cálculo de la pendiente de Tafel. Aparentemente, tanto el tratamiento de 25 y 50 puntos presenta similar valor de *onset*, a -340 mV, en contraposición al tratamiento de 15 puntos. En este último el ruido del análisis perturba la señal y aparenta tener un valor de *onset* de -360 mV. En la Fig. 61, se representó el sobrepotencial (η) versus el log (corriente iónica) observándose que a partir de -360 mV se inicia la evolución de hidrogeno y que ha valores menores a -410 mV la generación del gas es garantizada. Por lo tanto, el cálculo de la pendiente de Tafel se realizó en este rango potencial para cada uno de los métodos de tratamiento de datos mencionados.

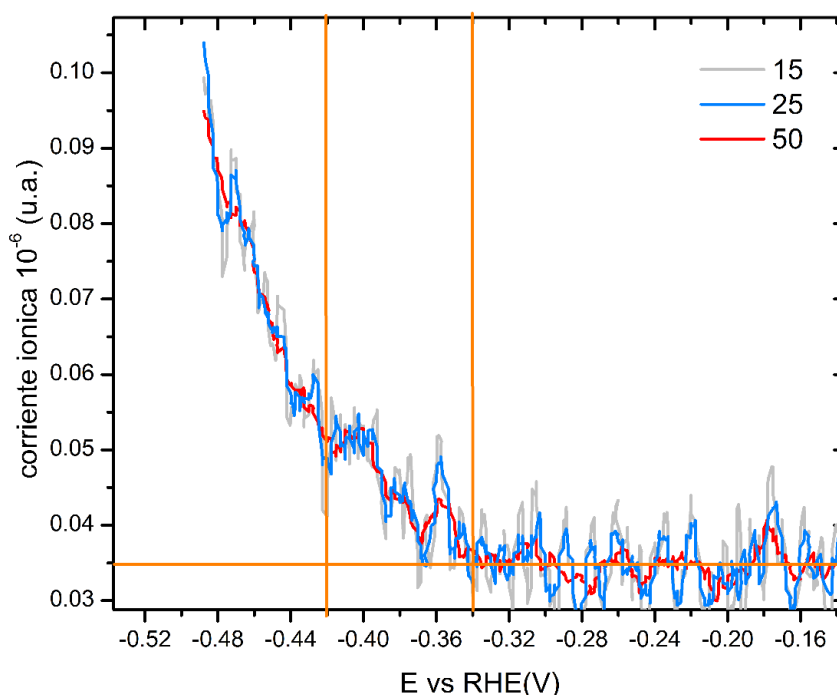


Figura 60: MSCV ($m/z = 2$) de RHE para la muestra **AR15** en NaOH 0.1M. Tratamiento de datos usando 15 (línea gris), 25(línea azul) y 50 (línea roja) puntos. Rango de potencial para la determinación de la pendiente de Tafel de -0.34 a -0.42, entre líneas naranjas.

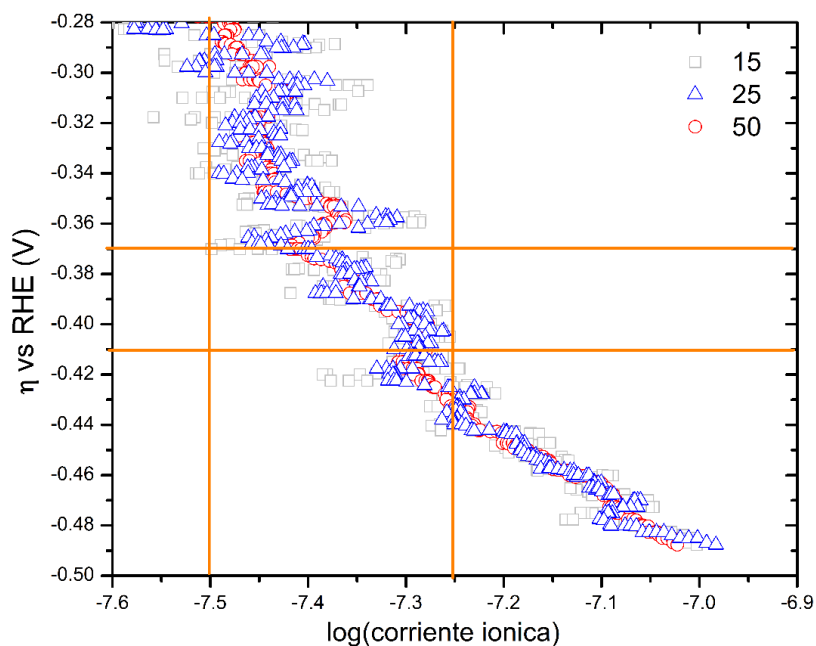


Figura 61: Determinación de la región de Tafel (entre líneas naranjas) en el rango de potencial de -0.37 a -0.41V. Tratamiento de datos usando 15 (cuadrados grises), 25(triángulos azules) y 50 (círculos rojos) puntos.

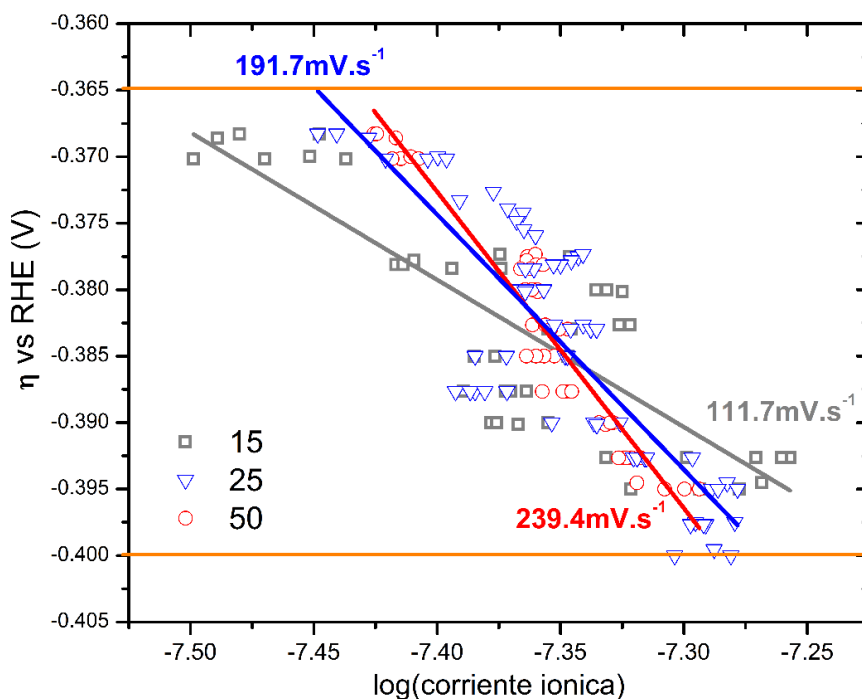


Figura 62: Estimación del sobrepotencial de activación para la reacción de RHE en el electrodo AR15. Ajuste lineal utilizando 15 (línea gris), 25 (línea azul) y 50 (línea roja) puntos entre -0.37 a -0.41V.

En la Fig. 62, se observó que el uso de 50 puntos en el tratamiento de datos delimita mejor la región de evolución de hidrogeno, pero incrementa de sobremanera el valor de la pendiente de Tafel en 239 mV s^{-1} . En contraposición con un tratamiento de 15 puntos que

presenta una pendiente de 111.7 mV s^{-1} , valor cercano al reportado para el mecanismo de Volmer, aunque esto es aún discutible. Por otra parte, un tratamiento intermedio de 25 puntos presenta un valor de 191.7 mV s^{-1} , en región de potencial señalada. Por lo tanto, se puede afirmar que el tratamiento de datos de 15 puntos sobre la región potencial de evolución de hidrogeno provee un valor real del sobrepotencial y nos permite estimar la etapa determinante que rige el proceso de evolución de H_2 . Por otra parte, un tratamiento de 50 o 25 punto puede servir de guía para elegir la región de potencial a usar, datos que evita la mala interpretación generada por el ruido (Tabla 18).

Por lo tanto, se aplicó el análisis matemático a la data correspondiente a las corrientes iónicas registradas por los electrocatalizadores de Ni y NiCo. Para el primer grupo de electrocatalizadores, el valor del onset desciende desde -360 mV para el soporte AR15, hasta valores igual a -230 (**Ni40**), -220 (**Ni50**), -190 (**Ni60**), -200 (**Ni70**) y -180 mV (**Ni80**). Lo cual describe una mejora en la termodinámica de la HER, dado que un menor potencial de evolución se traduce como la adición de un potencial externo menor para iniciar la reacción de evolución de H_2 . Por otra parte, para describir la cinética de la HER sobre estos electrocatalizadores, se calculó el valor de la pendiente de Tafel (mV dec^{-1}) la cual, permite estimar el tipo de mecanismo que puede seguir la HER. En relación a esta última afirmación, es conocido la existencia de tres procesos probables en la reacción HER; (1) el mecanismo de Tafel con una pendiente de 30 mV dec^{-1} , (2) el mecanismo de Heyrovsky con un valor de 40 mV dec^{-1} y (3) el de Volmer con una pendiente de 120 mV dec^{-1} , los cuales pueden alternarse o combinarse dependiendo de la naturaleza del electrodo.^{19,20,144,145} Al realizar el cálculo de las pendientes de Tafel en los electrocatalizadores de Ni, se registra que la reacción de evolución de H_2 en el soporte **AR15** presenta como etapa determinante un mecanismo de Volmer, con valor de sobrepotencial de evolución igual a 113 mV dec^{-1} . Por otro parte, la etapa determinante en la HER para Ni40 (114 mV dec^{-1}) y Ni50 (118 mV dec^{-1}) no se modifica hasta Ni60, el cual reporta un sobrepotencial de evolución igual a 35 mV dec^{-1} indicando que la reacción determinante es de tipo Tafel, con una cinética de evolución más rápida. De igual manera Ni70 reporta una cinética más rápida, con un valor de pendiente igual a 110 mV dec^{-1} (Tabla 18). En contraste, el electrocatalizador Ni80 reportó un valor de 119 mV dec^{-1} , más cercanos a un mecanismo tipo Volmer, aunque con un menor onset (Fig. 63, 64).

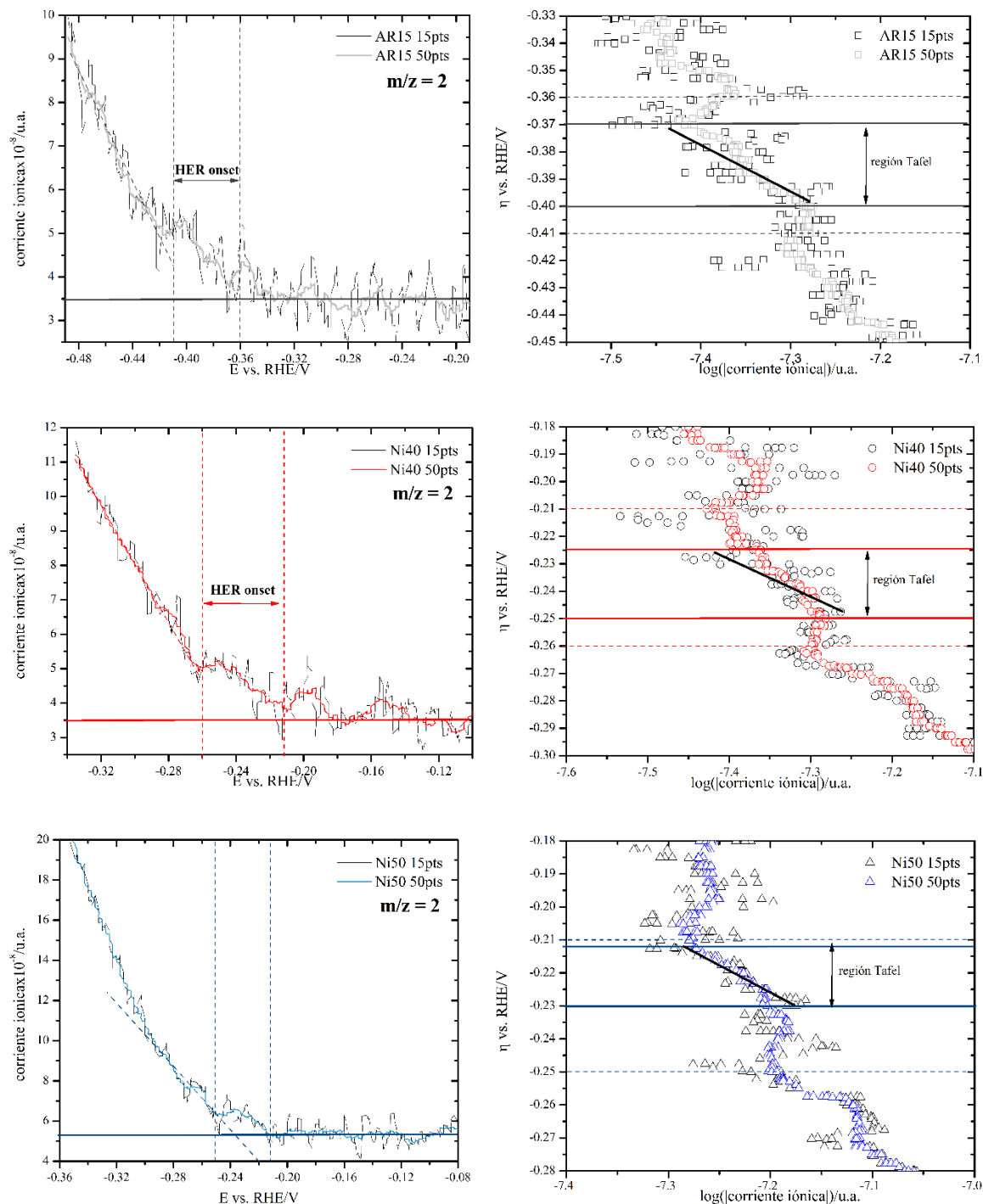


Figura 63: (Izq.) MSCVs ($m/z = 2$) y (Der.) región de Tafel para el soporte AR15 y los electrocatalizadores Ni40 y Ni50 a $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en NaOH 0.1M.

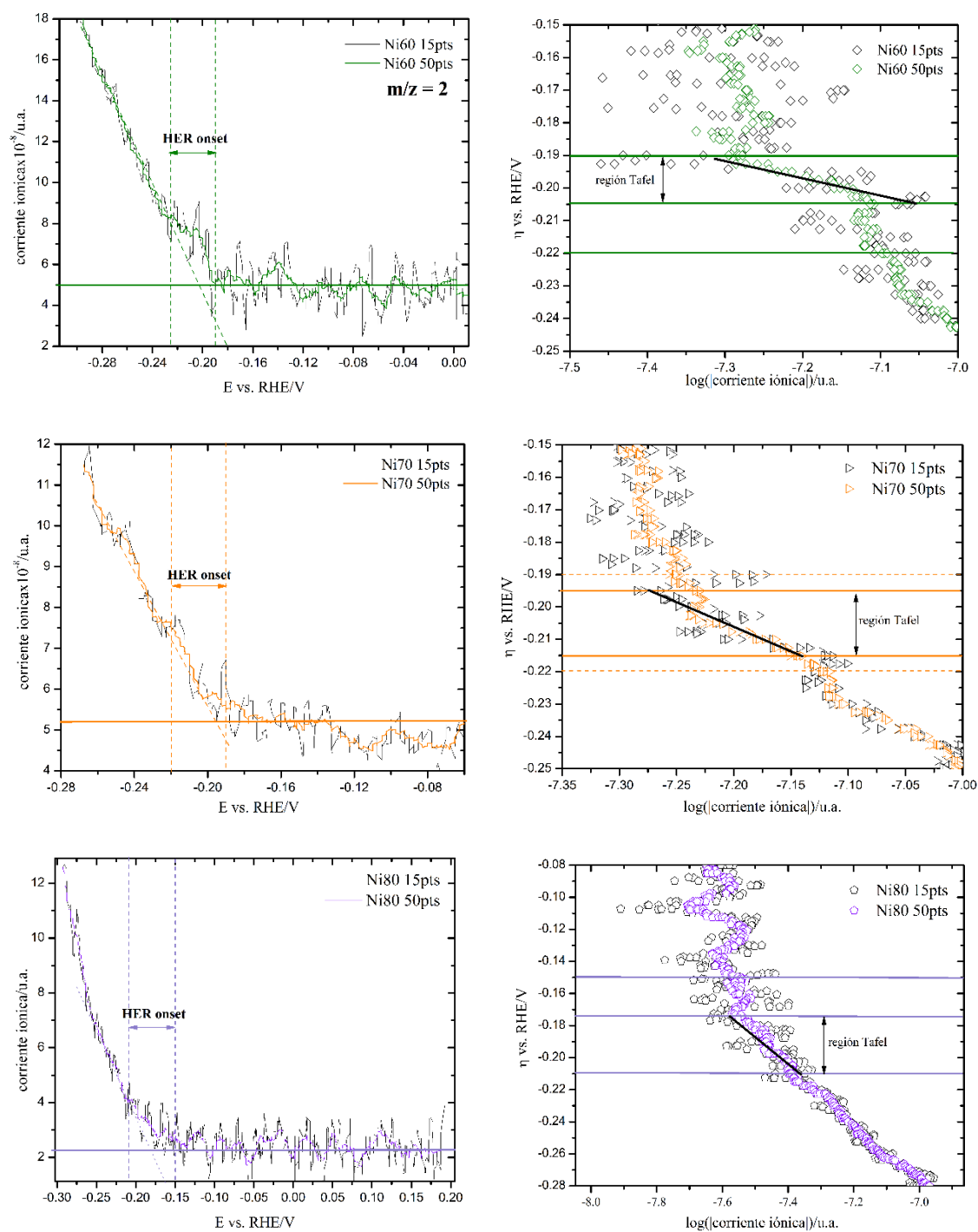


Figura 64: (Izq.) MCVs ($m/z = 2$) y (Der.) región de Tafel para los electrocatalizadores Ni60 - 80 a $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en NaOH 0.1M.

La Fig. 65 resume los valores de los sobrepotenciales de evolución de H₂ calculados para la serie de electrocatalizadores de Ni. El desplazamiento del potencial de evolución, así como, el del log (corriente iónica) a valores más positivos son la señal que un electrocatalizador es más activo termodinámica y cinéticamente. Por ende, se reporta al electrocatalizador **Ni60** como aquel más activo de este grupo de muestras. De manera similar los electrocatalizadores de NiCo, registraron una considerable caída en el valor del onset con respecto al **AR15**, pero la caída entre estos fue mucho menor. Se reporta que el soporte **AR15** presentó un *onset* igual -360 mV junto a un sobrepotencial de 114 mV.dec⁻¹, esto indica que la HER presenta a la como etapa determinante una reacción de Volmer (Fig. 66, 67). Por otra parte, la reacción de HER presenta una cinética más rápida en todos los soportes de NiCo. Observándose que el **NiCo40** registra una primera etapa de evolución tipo Tafel seguido de tipo Volmer. En contraposición, el electrocatalizador **NiCo50** registra un valor de sobrepotencial igual a 106 mV.dec⁻¹, así mismo **NiCo60** y **NiCo80** presenta valores cercanos de 104 y 105 mV.dec⁻¹, respectivamente (Tabla 18). Finalmente, el electrocatalizador NiCo70 presenta a la reacción Tafel como etapa determinante con valor de sobrepotencial igual a 32 mV.dec⁻¹ (Fig. 68).

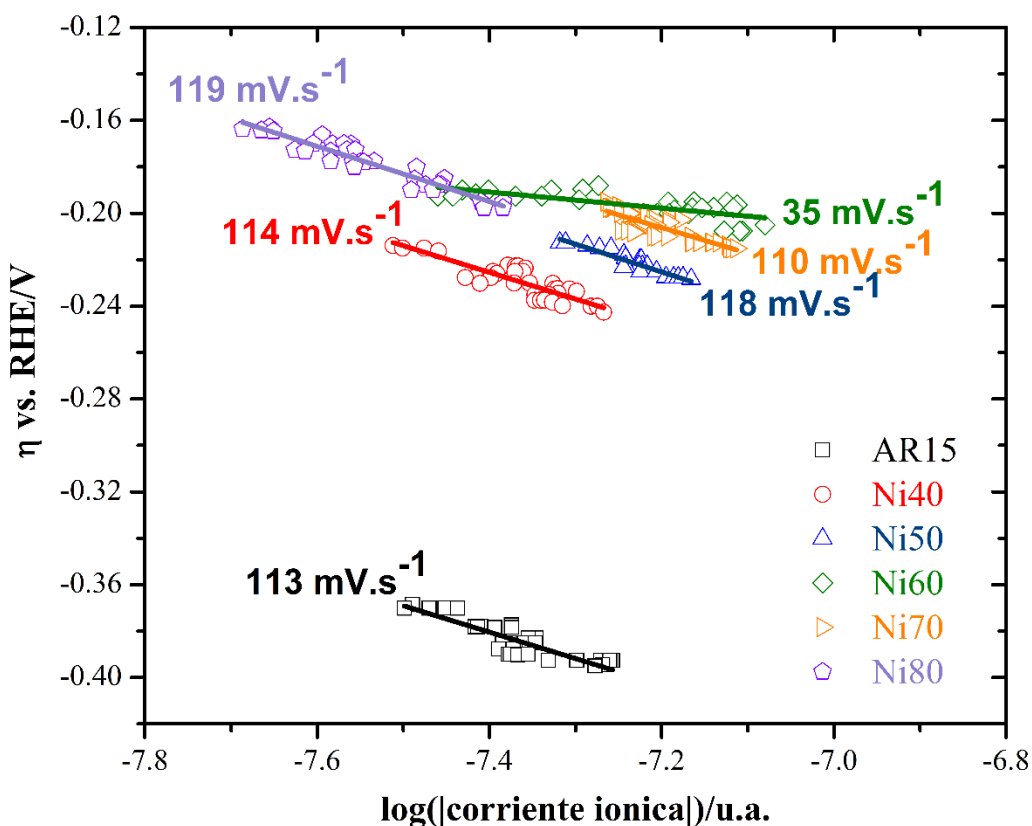


Figura 65: Pendiente de Tafel del soporte **AR15** y de los electrocatalizadores **Ni40-80** en la determinación del sobrepotencial de activación de la HER.

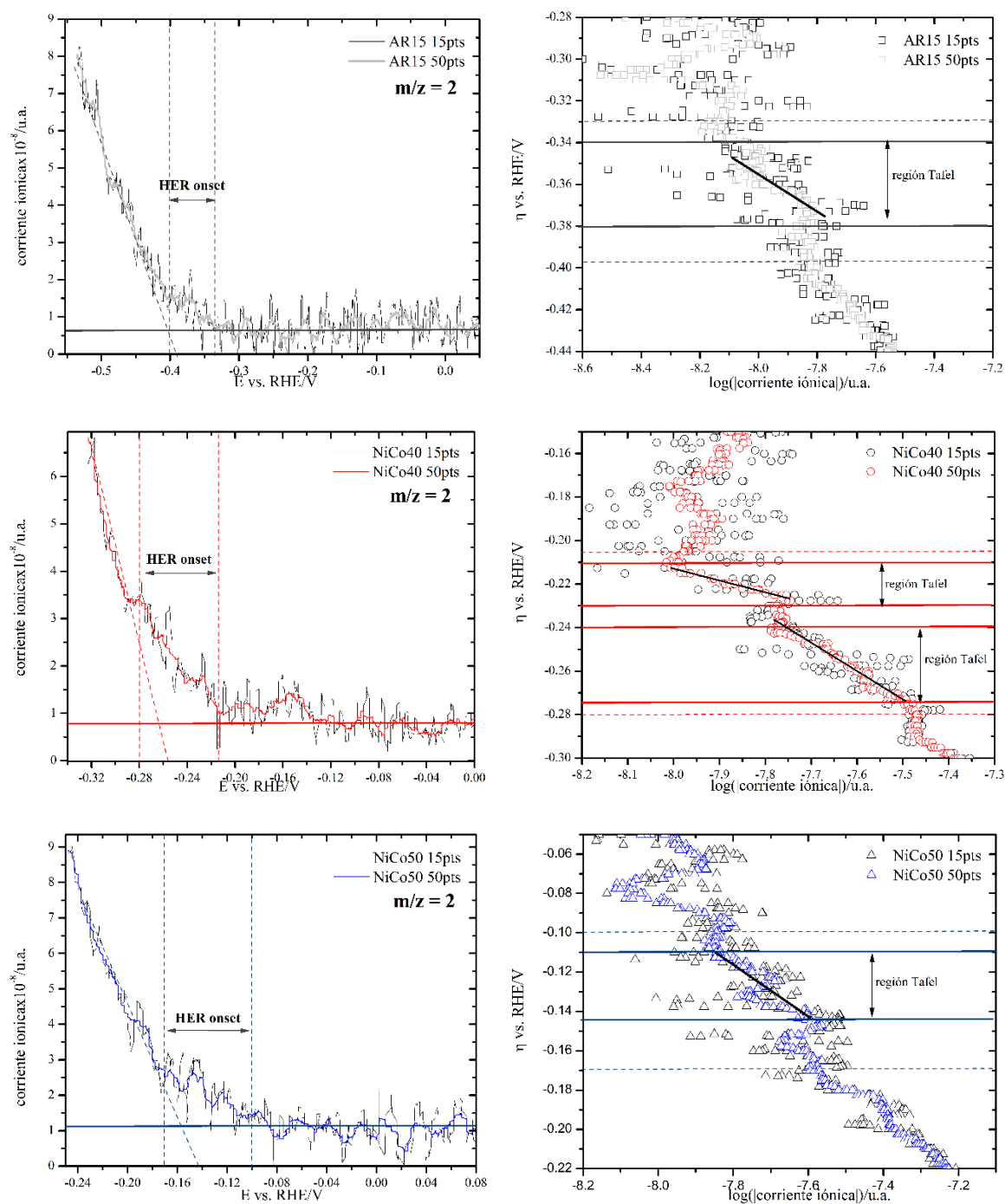


Figura 66: (Izq.) MSCVs ($m/z = 2$) y (Der.) región de Tafel para el soporte AR15 y los electrocatalizadores NiCo40 y NiCo50 a $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en NaOH 0.1M.

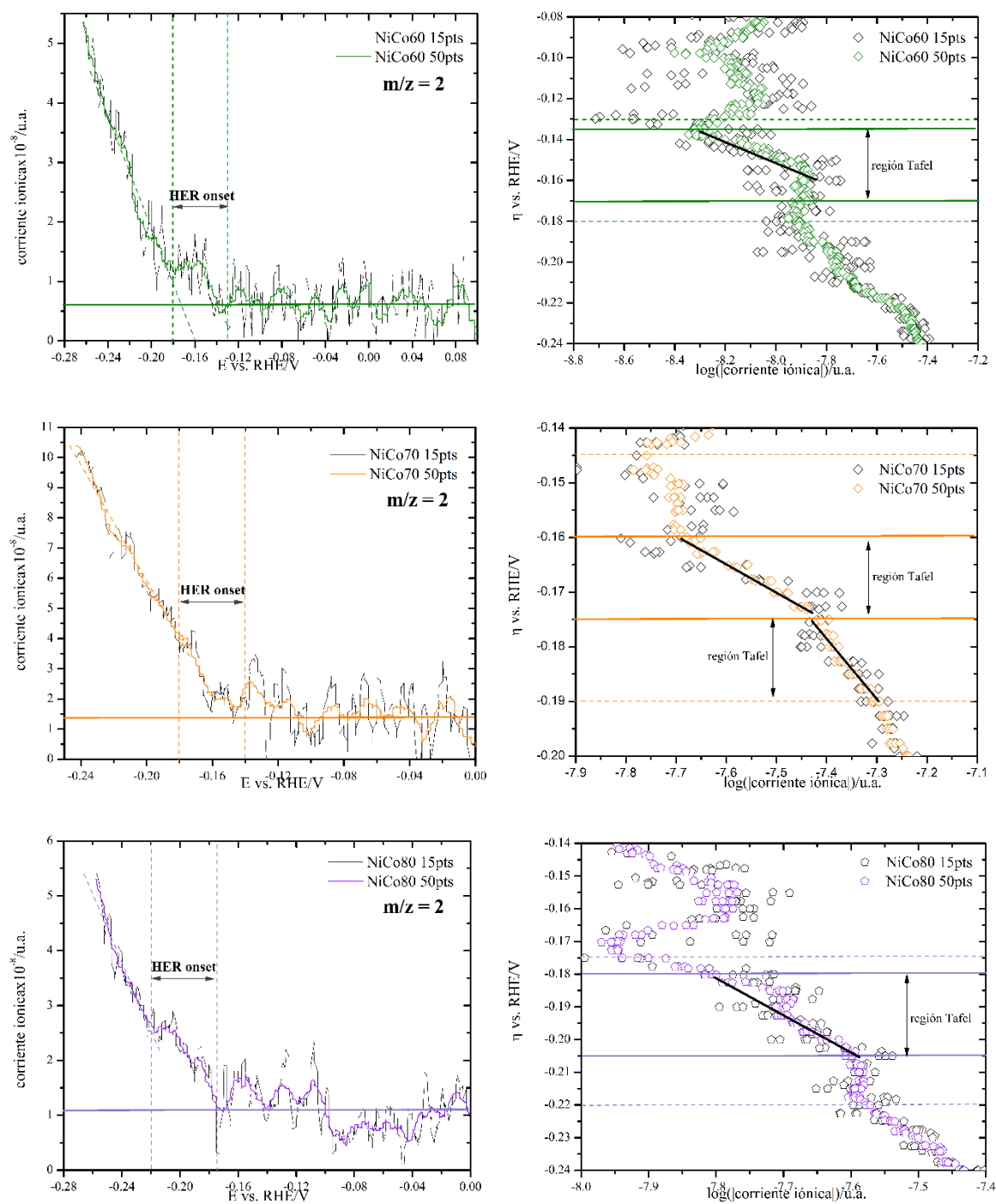


Figura 67: (Izq.) MCVs ($m/z = 2$) y (Der.) región de Tafel para los electrocatalizadores **NiCo60-80** a $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en $\text{NaOH } 0.1 \text{ M}$.

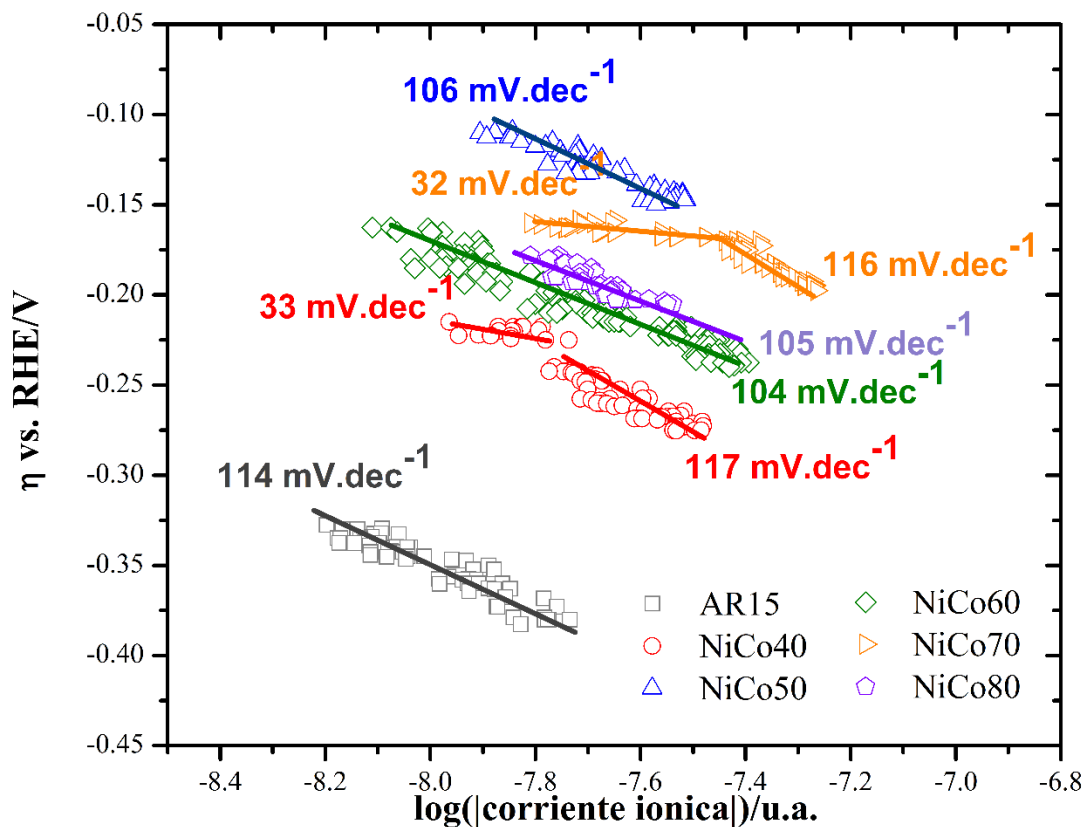


Figura 68: Pendiente de Tafel del soporte AR15 y de los electrocatalizadores NiCo40-80 en la determinación del sobrepotencial de activación de la HER.

Por lo tanto, en esta serie de electrocatalizadores se destaca al NiCo70 como aquel que presenta una mejor cinética de evolución de hidrógeno ($\eta=32 \text{ mV.dec}^{-1}$) así como, una bajo potencial de evolución (150 mV). De esta manera, podemos observar que mediante el análisis de las corrientes iónicas asociada a la especie generada (H_2), es factible realizar un estudio cinético y termodinámico de las etapas que conforman la reacción de evolución de H_2 , y poder discernir el carácter electrocatalítico de cada catalizador.

Los electrocatalizadores sintetizados presentan sobrepotenciales inferiores a los reportados por la literatura para sistemas bimetálicos de NiCo. Por ejemplo, Sun, T. y col (2016) mencionan que los electrodos del tipo $\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.42}$ registran sobrepotenciales cercanos a 200 mV y una pendiente Tafel de 60 mV.dec^{-1} . Sin embargo, en el presente trabajo se registra un sobrepotencial de 160 mV y una pendiente igual a 32 mV.dec^{-1} , lo cual indica un mecanismo tipo Tafel de cinética rápida y reportado por electrocatalizadores nobles.

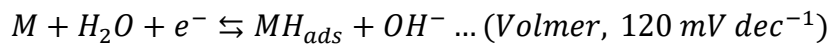
Tabla 18: Cuadro comparativo del carácter termodinámico (η) y cinético (pendiente de Tafel, mV dec^{-1}) de los electrocatalizadores de Ni y NiCo versus aquellos reportados en la literatura

Catalizador	Parámetros experimentales			Termodinámicos	Cinéticos	Ref.
	Electrolito	Soporte	v (mV s^{-1})			
Ni40	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	230	114	Este trabajo
Ni50	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	220	118	Este trabajo
Ni60	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	190	35	Este trabajo
Ni70	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	200	110	Este trabajo
Ni80	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	180	119	Este trabajo
NiCo40	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	220	33	Este trabajo
NiCo50	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	140	106	Este trabajo
NiCo60	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	160	104	Este trabajo
NiCo70	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	150	32	Este trabajo
NiCo80	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	fibra de carbón	1,0	180	105	Este trabajo
NPs de Ni	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	carbón vítreo	50	180	111	¹³
MMs de Ni	NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	carbón vítreo	2	221	68	²⁸
CoP/CC	KOH 1,0 M	tela de carbón	0,5	370	42,6	¹³
NiCo ₂ P _x /CF	KOH 1,0 M	fibra de carbón	5	58	34,3	¹³
Ni _{0,58} Co _{0,42}	NaOH 1,0 M	tela de carbón	2	200	60	²⁸

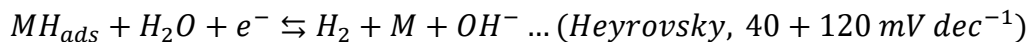
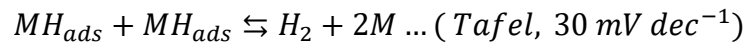
Conforme a lo reportado en la Tabla 18, el arreglo micelar presente en el molde blando Brij58/H₂O altera el comportamiento termodinámico y cinético de los sitios activo de Ni o NiCo soportados en la matriz AR15. Y tal como se mencionó anteriormente un incremento de la policristalinidad y una reducción del tamaño de cristalita con porcentajes de masa Brij58/H₂O superiores al 50 %, reduce considerablemente el sobrepotencial de activación requerido para la iniciar la reducción de H₂O a H₂ (HER). La policristalinidad de los electrocatalizadores de NiCo no se vio drásticamente alterada dado que el Co presenta fases cristalinas hexagonales y cubica, con lo cual podemos asociar que el sistema bimetalico se adapta de mejor manera a las fases del molde blanco a porcentajes de masa superiores a 60 %, en los cuales prevalece fases hexagonales y laminares, principalmente.

Específicamente, los electrocatalizadores de Ni alcanzan un óptimo en el sistema **Ni60** con un sobrepotencial de 190 mV y un pendiente de 35 mV dec⁻¹, lo cual indica que su cinética de evolución se asocia al mecanismo de Tafel en el cual, dos iones hidronio adsorbidos en los sitios activos se enlazan para forma una molécula de H₂, tras la rápida desorción de los iones hidroxilos en medio alcalino. En contraste, el sistema bimetalico **NiCo70** un menor sobrepotencial de evolución de 150 mV, presumiblemente a la presencia de Co en sistema bimetalico. Además, el electrocatalizador **NiCo70** registra una cinética de reducción conformada por dos etapas de reacción asociadas al mecanismo de Heyrovsky (32 + 116 mV dec⁻¹) tras la desorción de los iones hidroxilos, en medio básico (etapa Volmer). En consecuencia, es posible describir la secuencia de reducción de H₂ conforme a,

Adsorción de iones hidronios en medio básico (etapa Volmer)



Reacción de evolución de H₂ (HER) mediante las etapas de Tafel o Heyrovsky



Por ende, es posible optimizar el carácter termodinámico y cinético de los sitios activos presentes en un electrocatalizador mediante el uso de moldes blandos, y alcanzar sistemas electro-catalíticamente más activos a la HER.

CONCLUSIONES

Conforme a lo expuesto a través del presente trabajo, el diseño de diferentes sistemas electroactivos a la reacción de evolución de H_2 fue llevado a cabo mediante (1) el desarrollo de un soporte electródico de gran área superficial y destacables características electroquímicas, (2) la síntesis asistida de sitios catalíticos de Ni o NiCo y su inserción en el soporte óptimo y (3) el estudio de la cinética electroquímica que rige la HER sobre estos electrocatalizadores.

En relación con el primer punto, se determina la obtención de diferentes matrices carbonosas micro/mesoporosas a partir del tratamiento térmico de fibras algodón modificadas con óxido de grafeno (GO) en una atmosfera inerte de N_2 o argón. Destacándose tras la etapa de impregnación, las fibras de algodón adquirieron una coloración marrón y una resistencia mecánica superior a la mostrada antes de la impregnación con el GO. Asimismo, la etapa de carbonización registró un porcentaje de pérdida de masa dependiente del tipo de gas utilizado durante la conversión térmica, para una atmósfera de N_2 se reportó una reducción de masa de 87.39%, en contraste, al valor registrado en una atmósfera de argón (Ar) de 89.75%. Afirmándose, que existe una reducción superior de los grupos oxigenados presentes en las fibras de algodón y en el GO bajo una atmosfera de argón. Para corroborar tal suposición, el análisis por EDS indicó que las fibras de algodón incrementan porcentaje en masa relativa de carbono (%m de C) de 49,1 a 63,9 % tras la etapa de impregnación, y que tras el tratamiento térmico asciende hasta un valor de 95,6 %m de C. A escala microscópica, los soportes **N-N45** registran una superficie rugosa compacta, mientras que los soportes **AR-AR45** muestran la existencia de una coraza altamente porosa de óxido de grafeno reducido (RGO) alrededor de su estructura fibrilar.

Por otra parte, la espectroscopía IR resolvió que tras la etapa impregnación los grupos químicos de las fibras de algodón, C=O ($1033,8\text{ cm}^{-1}$), CH_2 ($1322,2\text{ cm}^{-1}$), C=O ($1639,5\text{ cm}^{-1}$), C-H ($2893,2\text{ cm}^{-1}$) y O-H (celulósico, $3325,3\text{ cm}^{-1}$), registraron una reducción en su intensidad debido a presencia de un recubrimiento de las láminas de GO sobre su superficie. Adicionalmente, se determinó que el tratamiento térmico de los soportes presenta bandas de absorción IR asociadas a los enlaces C-C_{ring} ($979,8\text{ cm}^{-1}$) y C=C ($1512,2\text{ cm}^{-1}$), característicos en sistemas gráfiticos. Conforme al análisis Raman, las características de red difieren del tipo de atmósfera utilizada en el tratamiento térmico; por ejemplo, se determinó

que los soportes **N-N45** registran un incremento en el tamaño de cristalita promedio de 5,5 %, junto a una reducción de la densidad de defectos igual a 5,6 %, mientras que los soportes **AR-AR45** registraron valores iguales a 2,1 y 2,2 %, respectivamente. Por ende, es posible afirmar que el tratamiento térmico entre las fibras de carbón y las láminas de RGO fue superior en una atmósfera de N₂, explicándose la formación de una cubierta de RGO más compacta a la obtenida bajo una atmósfera de argón. Contrariamente, esto implicaría el colapso de la estructura laminar de la capa de RGO y una reducción en el área superficial de la misma. Esta última afirmación, fue comprobada mediante la prueba de adsorción-desorción de N₂ definiéndose que la carbonización de las fibras de algodón modificadas con GO bajo una atmósfera de N₂ provee de soportes altamente microporosos, mientras que el uso de una atmósfera de argón promueve el desarrollo de soportes bimodales micro/mesoporosos. Por ejemplo, todas las matrices **N-N45** registraron una histéresis H1 asociada a materiales microporosos junto a un incremento de su área microporosa desde 882.4 y 1350.2 m².g⁻¹. Contrariamente, las matrices **AR-AR45** reportaron una transición de una histéresis H1 a una histéresis H4, correspondiente a sistemas porosos laminares. Además, estos soportes presentaron un incremento en el valor de su área mesoporosa de 298,6 a 729,8 m² g⁻¹; junto a un área microporosa promedio de 750 m² g⁻¹.

Respecto a las características electródicas de ambas matrices, se determinó que el valor de capacitancia específica (C_s) desciende en los soportes **N-N45** desde 177,6 a 135,6 F g⁻¹ a medida que el área microporosa se incrementa. Asimismo, el valor del potencial de caída óhmica se incrementa desde 0,06 V hasta un máximo de 0.78 V, en este grupo de matrices carbonosas. Por otra parte, los soportes **AR-AR45** reportaron un incremento en el valor de C_s desde 129,1 a 218,9 F g⁻¹, conforme a la prueba CD galvanostático; junto a una reducción del potencial de caída óhmica desde 0,48 a 0,11 V. Esta tendencia puede ser relacionada con el incremento de su área mesoporosa y a la accesibilidad que provee este sistema poroso para el transporte iónico. Conforme a la EIS, se determina que el carácter capacitivo interno del soporte mesoporoso **AR** es triplicado tras la inserción de la capa de RGO, mientras que el soporte microporoso **N** registra un incremento del 20 %, aproximadamente. De igual manera, se observó que el transporte iónico a través de la superficie de los soportes **AR-AR45** presenta una difusión finita controlada por la dimensión y la forma de los poros que la constituye.

En contraste, los soportes N-N45 registraron un transporte iónico restringido debido a su alta microporosidad, junto a un incremento de su resistividad al transporte de carga. En este sentido, se destaca que las características superficiales de los soportes obtenidos, y en especial del soporte AR15, los hacen ideales para su aplicación como soportes electródicos debido a su gran área superficial y su porosidad definida. De igual manera, se afirma que sus características electródicas les confieren la capacidad adicional de ser usados como sistemas de almacenamiento de energía, ya que presentan un gran comportamiento capacitivo.

Por lo tanto, se selecciona a la matriz AR15 como la adecuada para soportar los sitios electroactivos de Ni y NiCo, buscando promover la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Adicionalmente, el diseño de los sitios electroactivos se realiza en presencia de un molde molecular liotrópico, con el objetivo de desarrollar diversos planos cristalinos electrocatalíticos a la HER. En este sentido, se insertaron nanoestructuras de Ni o NiCo sobre la matriz **AR15**, con un diámetro promedio de 17,5 y 113,4 nm, respectivamente. Dependiendo del porcentaje en masa de la suspensión micelar de Brij58 / H₂O, las nanoestructuras soportadas en AR15 exhibieron distintas características fisicoquímicas y electrocatalíticas. Como primer detalle, se obtuvo que la carga metálica relativa de Ni o Ni/Co insertado en las fibras de **AR15** fue igual a 39.63% de Ni, o 45.90 % de Ni / 20.29% de Co, respectivamente. Además, se registra que la presencia de Co, como parte del sitio electroactivo, promueve una distribución más homogénea de las nanoestructuras sobre la superficie del soporte **AR15**. De acuerdo con el análisis de difracción de rayos X, se determinó que las nanoestructuras insertadas en las fibras AR15 pertenecen principalmente a un sistema mono y bimetálico de Ni y NiCo, respectivamente. En el primer caso, los electrocatalizadores **Ni40-80** presentaron tres picos de difracción correspondientes a los planos (111), (200) y (220) en un arreglo cristalino cúbico centrado en las caras (*fcc*). Mientras que los electrocatalizadores de **NiCo40-80** mostraron, adicionalmente, planos de difracción (002) y (110) asociados al Co metálico con un arreglo cristalino *hcp*, y el plano (200) relacionado a un empaquetamiento *fcc*. Asimismo, se atribuye que las fases del molde molecular utilizado propician el desdoblamiento de los picos de difracción registrados, en ambos grupos de electrocatalizadores. El efecto del arreglo micelar utilizado como molde en la síntesis de los sitios electroactivos; fue registrado como una alteración en el tamaño de cristalita de los mismo. Por ejemplo, los electrocatalizadores de **Ni40-80** mostraron una

reducción en este valor desde 16.98 a 5.52 nm, mientras que los electrocatalizadores de **NiCo40-80** presentaron una menor reducción del mismo parámetro, desde 14,5 a 11,5 nm.

Por ende, es posible afirmar que la nucleación heterogénea de las nanoestructuras es dirigida por el tipo de fase existente en el arreglo micelar. Si el arreglo natural de los núcleos metálicos difiere del arreglo cristalino que promueve la molde liotrópico existirá una notoria reducción del tamaño de cristalita y mayor policristalinidad en la nanoestructura obtenida, tal como se observa en los electrocatalizadores de Ni. Sin embargo, si la simetría del molde coincide o es similar al arreglo cristalino natural de los núcleos metálicos o bimetálicos, estos experimentaran una menor reducción del tamaño de cristalita, conforme a lo registrado por los electrocatalizadores de NiCo.

En relación con la actividad electrocatalítica para la HER, los electrocatalizadores de **Ni40-80** presentan una reducción máxima en el valor del potencial *onset* de 160 mV, mientras que sus pares de **NiCo40-80** registraron una reducción máxima de 210 mV, con respecto al soporte **AR15** (-360 mV). Por ende, la presencia de Co en el arreglo bimetálico propicio una reducción adicional en la energía requerida para la HER de 43,75 %. Adicionalmente, se determinó que los electrocatalizadores **Ni60**, **Ni80**, **NiCo50** y **NiCo70** son los más activos a la HER, destacándose los sobrepotenciales de activación (η) presentados por los sistemas **Ni60** y **NiCo70** e iguales a 35 y (32 + 116) mV dec⁻¹. En base a estos valores, se concluye que la etapa determinante en la HER para el **Ni60** es una reacción tipo Tafel, mientras que el electrocatalizador **NiCo70** presenta como etapa determinante una reacción tipo Heyrovsky. De esta manera, se determina que la actividad electrocatalítica de las nanoestructuras soportadas es dependiente de la policristalinidad adquirida tras el uso de un molde molecular específico. Finalmente, se concluye que la actividad electrocatalítica de las nanoestructuras de Ni, insertadas en una matriz carbonosa, puede ser mejorada a partir de su modificación cristalográfica, y a través de su aleación con átomos de Co metálico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) IEA. CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights. *Iea* **2015**, *SV* (IEA-STATISTICS), 1–139. <https://doi.org/10.1787/co2-table-2011-1-en>.
- (2) IPCC. *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change*; 2014. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415416>.
- (3) Nations, U. Kyoto Protocol To the United Nations Framework Kyoto Protocol To the United Nations Framework. *Rev. Eur. Community Int. Environ. Law* **1998**, *7*, 214–217. <https://doi.org/10.1111/1467-9388.00150>.
- (4) Transport, Telecommunications and Energy Council meeting, B. Council Conclusions on “Second Strategic Energy Review-An EU Energy Security and Solidarity Action Plan.” *Communication* **2009**, *32* (0), 1–5.
- (5) Wofsy, S. C.; Zhang, X.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K. B. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. *Clim. Chang. 2007 Phys. Sci. Basis* **2007**, *21* (7), 499–587. [https://doi.org/Cited By \(since 1996\) 525\rExport Date 12 August 2012](https://doi.org/Cited%20By%20(since%201996)%20525%20rExport%20Date%2012%20August%202012).
- (6) MADS; Osorio Zapata, E. M.; ONU, (Organización de las Naciones Unidas); IDEAM, PNUD, MADS, DNP, C. Convención Marco Sobre El Cambio Climático - PARIS. *J. Chem. Inf. Model.* **2015**, *21930*, 40. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (7) Aresta, M. Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce Its Accumulation in the Atmosphere. In *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*; John Wiley & Sons, Ltd, 2010; pp 1–13. <https://doi.org/10.1002/9783527629916.ch1>.
- (8) The Partnership for Advancing the Transition to Hydrogen (PATH). Annual Report on World Progress in Hydrogen. *Www.Hpath.Org/Reportbook.Pdf* **2011**, *15*, 23.
- (9) Jörissen, L. *Prospects of Hydrogen as a Future Energy Carrier*; 2012; Vol. 45. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-2369-9_12.
- (10) Borgschulte, A.; Züttel, A.; Wittstadt, U. Hydrogen Production. In *Hydrogen as a Future Energy Carrier*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008; pp 149–164. <https://doi.org/10.1002/9783527622894.ch5>.
- (11) Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. An Overview of Hydrogen Production Technologies. *Catal. Today* **2009**, *139* (4), 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>.
- (12) Ewan, B. C. R.; Allen, R. W. K. A Figure of Merit Assessment of the Routes to Hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.02.003>.
- (13) Mahmood, N.; Yao, Y.; Zhang, J. W.; Pan, L.; Zhang, X.; Zou, J. J. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions. *Advanced Science*. 2018. <https://doi.org/10.1002/advs.201700464>.
- (14) Eftekhari, A. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (16), 11053–11077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.125>.
- (15) Vesborg, P. C. K.; Seger, B.; Chorkendorff, I. Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00306>.
- (16) Kalamaras, C. M.; Efstathiou, a. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conf. Pap. Energy* **2013**, *2013*, 9. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>.
- (17) Müller, K.; Arlt, W. Status and Development in Hydrogen Transport and Storage for Energy Applications. *Energy Technol.* **2013**, *1* (9), 501–511. <https://doi.org/10.1002/ente.201300055>.
- (18) Naimi, Y.; Antar, A. Hydrogen Generation by Water Electrolysis. *Adv. Hydrog. Gener. Technol.* **2018**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76814>.
- (19) Lasia, A.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. Hydrogen Evolution Reaction Chapter 29 Hydrogen Evolution Reaction. **2003**, *2*, 416–440.
- (20) Intikhab, S.; Snyder, J. D.; Tang, M. H. Adsorbed Hydroxide Does Not Participate in the Volmer Step of Alkaline Hydrogen Electrocatalysis. *ACS Catal.* **2017**, *7* (12), 8314–8319. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02787>.
- (21) Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A. New Insights into the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Mechanism. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (7), 2255–2260. <https://doi.org/10.1039/C4EE00440J>.
- (22) Mahmood, N.; Yao, Y.; Zhang, J.; Pan, L.; Zhang, X. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes : Mechanisms , Challenges , and Prospective Solutions. **2017**. <https://doi.org/10.1002/advs.201700464>.
- (23) Call, D.; Logan, B. E. Hydrogen Production in a Single Chamber Microbial Electrolysis Cell Lacking a Membrane. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (9), 3401–3406. <https://doi.org/10.1021/es8001822>.

- (24) Rolison, D. R. Catalytic Nanoarchitectures--the Importance of Nothing and the Unimportance of Periodicity. *Science (80-.)*. **2003**, 299 (5613), 1698–1701. <https://doi.org/10.1126/science.1082332>.
- (25) Cheng, S.; Liu, H.; Logan, B. E. Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology*. 2006, pp 364–369. <https://doi.org/10.1021/es0512071>.
- (26) Kargi, F.; Eker, S. Electricity Generation with Simultaneous Wastewater Treatment by a Microbial Fuel Cell (MFC) with Cu and Cu-Au Electrodes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82 (7), 658–662. <https://doi.org/10.1002/jctb.1723>.
- (27) Gong, M.; Zhou, W.; Tsai, M.-C.; Zhou, J.; Guan, M.; Lin, M.-C.; Zhang, B.; Hu, Y.; Wang, D.-Y.; Yang, J.; et al. Nanoscale Nickel Oxide/Nickel Heterostructures for Active Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4695. <https://doi.org/10.1038/ncomms5695>.
- (28) Sun, T.; Xu, L.; Yan, Y.; Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Chen, J. Ordered Mesoporous Nickel Sphere Arrays for Highly Efficient Electrocatalytic Water Oxidation. *ACS Catal.* **2016**, 6 (3), 1446–1450. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02571>.
- (29) Bae, S.-Y.; Jeon, I.-Y.; Mahmood, J.; Baek, J.-B. Molybdenum-Based Carbon Hybrid Materials to Enhance the Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. – A Eur. J.* **2018**, 24 (69), 18158–18179. <https://doi.org/10.1002/chem.201804140>.
- (30) González-Buch, C.; Herraiz-Cardona, I.; Ortega, E.; García-Antón, J.; Pérez-Herranz, V. Study of the Catalytic Activity of 3D Macroporous Ni and NiMo Cathodes for Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* **2016**, 46 (7), 791–803. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0970-0>.
- (31) Sun, T.; Cao, J.; Dong, J.; Du, H.; Zhang, H.; Chen, J.; Xu, L. Ordered Mesoporous NiCo Alloys for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42 (10), 6637–6645. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.071>.
- (32) Miao, J.; Xiao, F.-X.; Yang, H. B.; Khoo, S. Y.; Chen, J.; Fan, Z.; Hsu, Y.-Y.; Chen, H. M.; Zhang, H.; Liu, B. Hierarchical Ni-Mo-S Nanosheets on Carbon Fiber Cloth: A Flexible Electrode for Efficient Hydrogen Generation in Neutral Electrolyte. *Sci. Adv.* **2015**, 1 (7), e1500259–e1500259. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500259>.
- (33) Xu, X.; Nosheen, F.; Wang, X. Ni-Decorated Molybdenum Carbide Hollow Structure Derived from Carbon-Coated Metal-Organic Framework for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (17), 6313–6320. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02586>.
- (34) Sun, T.; Zhang, C.; Chen, J.; Yan, Y.; Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Xu, L. Three-Dimensionally Ordered Macro-/Mesoporous Ni as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (21), 11367–11375. <https://doi.org/10.1039/C5TA01383F>.
- (35) Yamauchi, Y.; Momma, T.; Yokoshima, T.; Kuroda, K.; Osaka, T. Highly Ordered Mesostructured Ni Particles Prepared from Lyotropic Liquid Crystals by Electroless Deposition : The Effect of Reducing Agents on the Ordering of Mesostructure. **2005**, 1987–1994. <https://doi.org/10.1039/b500643k>.
- (36) Nelson, P. a; Elliott, J. M.; Attard, G. S.; Owen, J. R. Mesoporous Nickel / Nickel Oxides Nanoarchitected Electrode. *Society* **2002**, No. 8, 524–529. <https://doi.org/10.1021/cm011021a>.
- (37) Nelson, N. C. Templated Synthesis of Nickel Nanoparticles : Toward Heterostructured Nanocomposites for Efficient Hydrogen Storage, Iowa State University, 2013.
- (38) Yamauchi, Y.; Momma, T.; Yokoshima, T.; Kuroda, K.; Osaka, T. Highly Ordered Mesostructured Ni Particles Prepared from Lyotropic Liquid Crystals by Electroless Deposition: The Effect of Reducing Agents on the Ordering of Mesostructure. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (20), 1987–1994. <https://doi.org/10.1039/B500643K>.
- (39) World Meteorological Organization. The Global Climate in 2015 - 2019. *Cent. Res. Epidemiol. Disasters Natl. Inst. Sp. Res.* **2019**, 24.
- (40) Tapia, R. Emisión de Gases de Efecto Invernadero y Contribución Del Perú En Mitigación y Adaptación Al Cambio Climático. *Dep. Investig. y Doc. Parlam.* **2018**.
- (41) IPCC. *Informe de Síntesis*; 2014.
- (42) Barbir, F. Hydrogen Technologies and Their Role in Energy Future. **2017**.
- (43) Orr, F. M.; Stanford, U. De; Ramakrishnan, T. S.; Roulet, C.; Stout, E. El Hidrógeno : ¿ Un Futuro Portador Energético ? Para Muchos , El Hidrógeno Es El Combustible Limpio Del Futuro Porque Su Único. 34–47.
- (44) Züttel, A.; Remhof, A.; Borgschulte, A.; Friedrichs, O. Hydrogen: The Future Energy Carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 2010. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0113>.

- (45) Ewan, B. C. R.; Allen, R. W. K. A Figure of Merit Assessment of the Routes to Hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30* (8), 809–819. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.02.003>.
- (46) David, C.; Mackay, J. C. *Sustainable Energy — without the Hot Air This Cover-Sheet Must Not Appear in the Printed Book*; 2009; Vol. 78. <https://doi.org/10.1109/PES.2004.1373296>.
- (47) Ohara, T.; Akimoto, H.; Kurokawa, J.; Horii, N.; Yamaji, K.; Yan, X.; Hayasaka, T. An Asian Emission Inventory of Anthropogenic Emission Sources for the Period 1980–2020. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 4419–4444. <https://doi.org/10.5194/acp-7-4419-2007>.
- (48) Bond, T. C.; Streets, D. G.; Yarber, K. F.; Nelson, S. M.; Woo, J. H.; Klimont, Z. A Technology-Based Global Inventory of Black and Organic Carbon Emissions from Combustion. *J. Geophys. Res. D Atmos.* **2004**, *109* (14), 1–43. <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>.
- (49) Levin, D. B.; Pitt, L.; Love, M. Biohydrogen Production: Prospects and Limitations to Practical Application. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29* (2), 173–185. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00094-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00094-6).
- (50) Logan, B. E.; Call, D.; Cheng, S.; Hamelers, H. V. M.; Sleutels, T. H. J. A.; Jeremiasse, A. W.; Rozendal, R. A. Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (23), 8630–8640. <https://doi.org/10.1021/es801553z>.
- (51) Lee, H. S.; Vermaas, W. F. J.; Rittmann, B. E. Biological Hydrogen Production: Prospects and Challenges. *Trends Biotechnol.* **2010**, *28* (5), 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.01.007>.
- (52) Drapcho, C. M.; Nhuan, N. P.; Walker, T. H. *Biofuels Feedstocks*; 2008. <https://doi.org/10.1036/0071487492>.
- (53) Liu, H., Grot, S. and Logan, B. E.; Liu, H.; Grot, S.; Logan, B. E. Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (11), 4317–4320. <https://doi.org/10.1021/es050244p>.
- (54) René Alexander ROZENDAL; Cees Jan Nico Buisman. PROCESS FOR PRODUCING HYDROGEN. WO2005005981 A2, 2005.
- (55) Eftekhari, A. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction ScienceDirect Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (16), 11053–11077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.125>.
- (56) Montpart Planell, N. Hydrogen Production from Wastewater in Single Chamber Microbial Electrolysis Cells: Studies towards Its Scaling-Up. **2014**, 192.
- (57) Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N.; Gamboa, M. *Modern Electrochemistry 2B: Fundamentals of Electrode Processes*; 2015; Vol. 2B. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (58) Vetter, K. J. *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects*. Academic Press, New York. 1967.
- (59) Grgur, B. N.; Marković, N. M.; Ross, P. N. Temperature-Dependent Oxygen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single Crystal Surfaces in Acid Solutions. *Can. J. Chem.* **1997**, *75* (11), 1465–1471. <https://doi.org/10.1139/v97-176>.
- (60) Gil, G. C.; Chang, I. S.; Kim, B. H.; Kim, M.; Jang, J. K.; Park, H. S.; Kim, H. J. Operational Parameters Affecting the Performance of a Mediator-Less Microbial Fuel Cell. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 327–334. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(02\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(02)00110-0).
- (61) Ryan O'hayre, Suk-Won Cha, W. G. C. *Fuel Cell Fundamentals*; 2016. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (62) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; York, N.; @bullet, C.; Brisbane, W.; Toronto, S. E. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*; 1944. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>.
- (63) Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149* (0), 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- (64) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* **2007**, *45* (7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- (65) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- (66) Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A. B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K. C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K. S.; Georgakilas, V.; et al. Functionalization of Graphene : Covalent and Non-Covalent Approaches , Derivatives and Applications Functionalization of Graphene : Covalent and Non-Covalent Approaches , Derivatives and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (SEPTEMBER), 6156–6214. <https://doi.org/10.1021/cr3000412>.
- (67) Kovtyukhova, N. I.; Ollivier, P. J.; Martin, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. A.; Buzaneva, E. V.;

- Gorchinskiy, A. D. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 771–778. <https://doi.org/10.1021/cm981085u>.
- (68) Chua, C. K.; Sofer, Z.; Pumera, M. Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (42), 13453–13459. <https://doi.org/10.1002/chem.201202320>.
- (69) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z. Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- (70) Wang, H.; Chen, Z.; Liu, H. K.; Guo, Z. A Facile Synthesis Approach to Micro–Macroporous Carbon from Cotton and Its Application in the Lithium–Sulfur Battery. *RSC Adv.* **2014**, *4* (110), 65074–65080. <https://doi.org/10.1039/C4RA12260G>.
- (71) Rhim, Y. R.; Zhang, D.; Fairbrother, D. H.; Wepasnick, K. A.; Livi, K. J.; Bodnar, R. J.; Nagle, D. C. Changes in Electrical and Microstructural Properties of Microcrystalline Cellulose as Function of Carbonization Temperature. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (4), 1012–1024. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.020>.
- (72) Chung, S. H.; Chang, C. H.; Manthiram, A. A Carbon-Cotton Cathode with Ultrahigh-Loading Capability for Statically and Dynamically Stable Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2016**, *10* (11), 10462–10470. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06369>.
- (73) Zhang, X.; Huang, X.; Zhang, X.; Zhong, B.; Xia, L.; Liu, J.; Pan, H.; Wen, G. A Facile Method to Prepare Graphene-Coat Cotton and Its Application for Lithium Battery. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20* (5), 1251–1261. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3118-6>.
- (74) Chen, L.; Ji, T.; Mu, L.; Zhu, J. Cotton Fabric Derived Hierarchically Porous Carbon and Nitrogen Doping for Sustainable Capacitor Electrode. *Carbon N. Y.* **2017**, *111*, 839–848. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.054>.
- (75) Fan, L.-Z.; Chen, T.-T.; Song, W.-L.; Li, X.; Zhang, S. High Nitrogen-Containing Cotton Derived 3D Porous Carbon Frameworks for High-Performance Supercapacitors. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (August), 15388. <https://doi.org/10.1038/srep15388>.
- (76) Wang, C.; Chen, D.; Jiao, X. Lyotropic Liquid Crystal Directed Synthesis of Nanostructured Materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10* (2), 023001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/2/023001>.
- (77) Bender, F.; Mankelov, R. K.; Hibbert, D. B.; Gooding, J. J. Lyotropic Liquid Crystal Templating of Groups 11 and 12 Metal Films. **2006**, No. exceeding 3600, 1558–1563. <https://doi.org/10.1002/elan.200603585>.
- (78) FOYET, A. Electrochemical Deposition of Cobalt, Nickel-Cobalt, Nickel-Copper and Zinc-Nickel Nanostructured Materials on Aluminum by Template Self Organization, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- (79) Elliott, J. M.; Attard, G. S.; Bartlett, P. N.; Coleman, N. R. B.; Merckel, D. a S.; Owen, J. R. Nanostructured Platinum (H I -EPt) Films : Effects of Electrodeposition Conditions on Film Properties. *Chem. Mater.* **1999**, No. 7, 3602–3609. <https://doi.org/10.1021/cm991077t>.
- (80) Fall, S.; Pattier, B.; Benyayia, L.; Gibaud, A. Binary Phase Diagram of Water / Brij58 Studied by SAXS. **2012**, *121* (2), 388–396.
- (81) Su, P.; Ji, X.; Liu, C.; Gao, W.; Fu, R.; Tang, C.; Cheng, B. Brij-58 Template Synthesis of Self-Assembled Thermostable Lamellar Crystalline Zirconia via a Reflux-Hydrothermal Hybrid Method. *RSC Adv.* **2015**, *5* (46), 36467–36471. <https://doi.org/10.1039/C5RA05296C>.
- (82) Sun, T.; Zhang, C.; Chen, J.; Yan, Y.; Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Xu, L. Three-Dimensionally Ordered Macro-/Mesoporous Ni as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (21), 11367–11375. <https://doi.org/10.1039/C5TA01383F>.
- (83) Sun, T.; Cao, J.; Dong, J.; Du, H.; Zhang, H.; Chen, J.; Xu, L. Ordered Mesoporous Ni Co Alloys for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (10), 6637–6645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.071>.
- (84) Fakult, N.; Foyet, A.; Sch, W. Zinc-Nickel Nanostructured Materials on Aluminum by Template Self-Organization. **2007**, 1–6.
- (85) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman Spectroscopy in Carbons: From Nanotubes to Diamond. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2004**, *362* (Robertson 2002), 2267–2565. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>.
- (86) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (18), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.

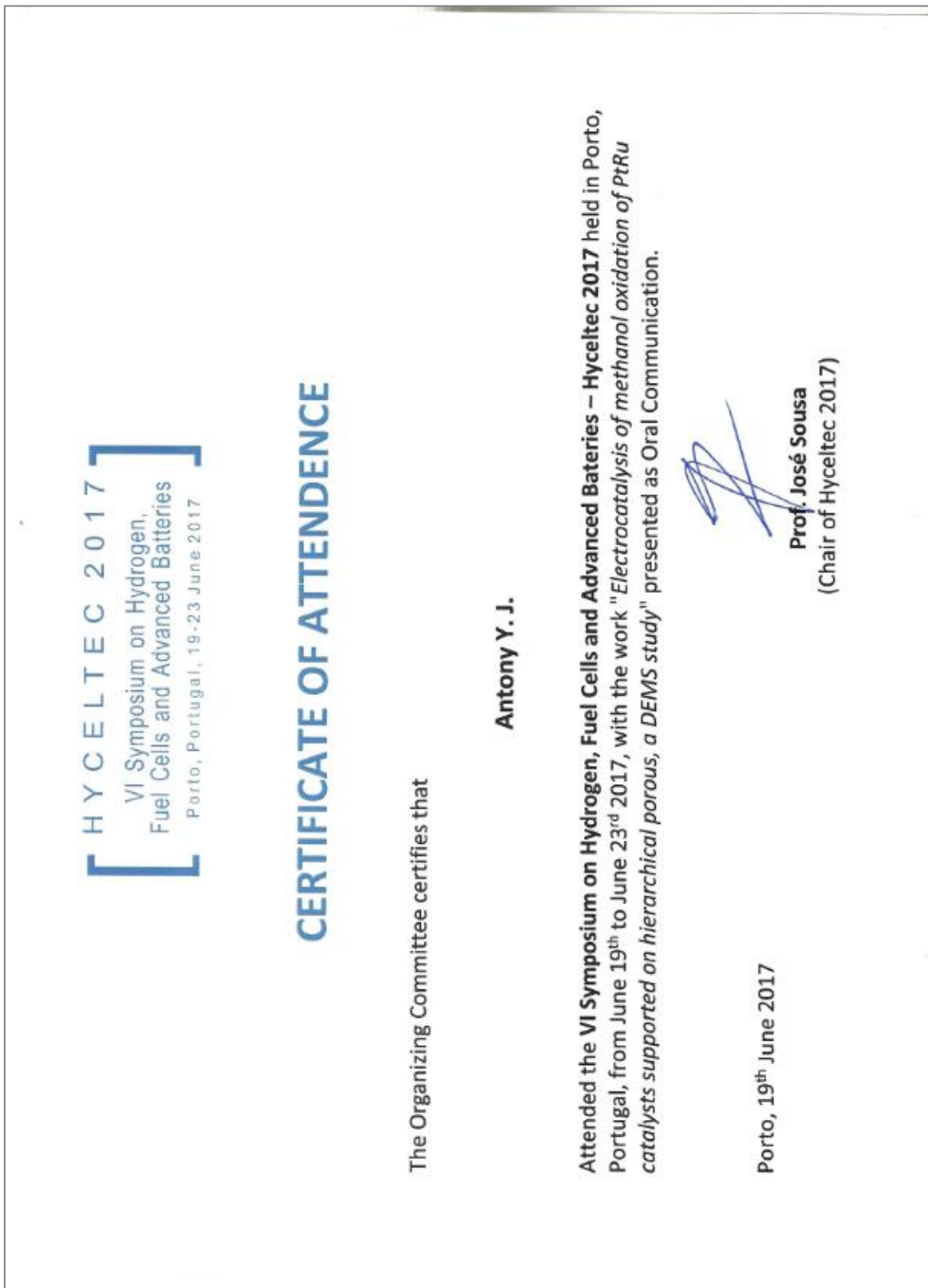
- (87) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473* (5–6), 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- (88) Lui, C. H.; Malard, L. M.; Kim, S.; Lantz, G.; Laverge, F. E.; Saito, R.; Heinz, T. F. Observation of Layer-Breathing Mode Vibrations in Few-Layer Graphene through Combination Raman Scattering. *Nano Lett.* **2012**, *12* (11), 5539–5544. <https://doi.org/10.1021/nl302450s>.
- (89) Moreira, L. M. Raman Spectroscopy of Graphene : Probing Phonons , Electrons and Electron-Phonon Interactions, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2009.
- (90) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Publ. Gr.* **2013**, *8* (4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- (91) Luo, Z.; Cong, C.; Zhang, J.; Xiong, Q.; Yu, T. The Origin of Sub-Bands in the Raman D-Band of Graphene. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (11), 4252–4258. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.008>.
- (92) Casiraghi, C. Raman Spectroscopy of Graphene. *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd. Tech. Mater. Appl.* **2012**, *43*, 29–56. <https://doi.org/10.1021/nl8032697>.
- (93) Childres, I.; Jauregui, L.; Park, W.; Cao, H.; Chen, Y. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *New Dev. Phot. Mater. Res.* **2013**, 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53175-9.00016-7>.
- (94) Maya, B.-S.; Barcaro, G.; Bettotti, P.; Caro, A.; Chung, E.; Hens, S. A. C.; Colvin, V. L.; Cruz-Silva, R.; Deheri, P. K.; Deng, L.; et al. *Springer Handbook of Nanomaterials*; 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8>.
- (95) Cañado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L. N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M. A. General Equation for the Determination of the Crystallite Size La of Nanographite by Raman Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (16), 12–14. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>.
- (96) Park, J. S.; Reina, A.; Saito, R.; Kong, J.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. G' Band Raman Spectra of Single, Double and Triple Layer Graphene. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (5), 1303–1310. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.009>.
- (97) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- (98) Robertson, J.; O'Reilly, E. P. Electronic and Atomic Structure of Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **1987**, *35* (6), 2946–2957. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.2946>.
- (99) Taylor, P.; Robertson, J. Advances in Physics Amorphous Carbon. **2006**, No. November 2012, 37–41.
- (100) Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53* (3), 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- (101) Cañado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
- (102) Raúl Horacio López. Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte, Universidad Nacional de San Luis, 2004.
- (103) Ana María Valenzuela-Muñiz. *Surface Area and Pore Size Distribution*; Ohio, USA, 2012.
- (104) Strickland, M. L. *Physical Adsorption Theory Measuring the Isotherm*; Norcross, GA U.S.A., 2007.
- (105) Bunaciu, A. A.; Aboul-enein, H. Y. X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications. **2015**, No. May. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- (106) Santos, M. The Scherrer Equation and the Dynamical Theory of X-Ray Diffraction The Scherrer Equation and the Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. **2016**, No. May. <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>.
- (107) Speakman, S. A. *Basics of X-Ray Powder Diffraction*; Massachusetts, US, 2012.
- (108) Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-We.; Cohen, M., Ed.; 1978.
- (109) SKOOG, D. A. *Princípios de Analise Instrumental*; 2009.
- (110) Hafner, B. Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. *Charact. Facil. Univ. Minnesota* **2006**, 7–10.
- (111) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; 2005. <https://doi.org/10.1002/04711716243>.
- (112) KLINK, S. IN-DEPTH ANALYSIS OF IRREVERSIBLE PROCESSES IN LITHIUM ION BATTERIES, Ruhr-University Bochum, 2013.
- (113) NEWMAN, JOHN, K. E. T.-A. *ELECTROCHEMICAL SYSTEMS*, Third Edit.; SERIES, E. S., Ed.; JOHN WILEY & SONS, INC PUBLICATION: Hoboken, New Jersey, 2004.

- (114) Newman, J. S.; Tobias, C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *109* (12), 1183. <https://doi.org/10.1149/1.2425269>.
- (115) Martin, R.; Quintana, J. J.; Ramos, A.; Nuez, I. De. Modeling Electrochemical Double Layer Capacitor, from Classical to Fractional Impedance. **2008**, 61–66.
- (116) ZIVE-Lab. *ZMAN 2.3.2 User's Manual*; ZIVE-Lab, W., Ed.; WonATech Co., Ltd: Seoul, Korea, 2014.
- (117) Ashton, S. J. *Design, Construction and Research Application of a Differential Electrochemical Mass Spectrometer (DEMS)*; 2012; Vol. 8. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30550-4>.
- (118) Baltruschat, H. Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15* (12), 1693–1706. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2004.09.011>.
- (119) Pérez-Rodríguez, S.; Corengia, M.; García, G.; Zinola, C. F.; Lázaro, M. J.; Pastor, E. Gas Diffusion Electrodes for Methanol Electrooxidation Studied by a New DEMS Configuration: Influence of the Diffusion Layer. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (8), 7141–7151. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.090>.
- (120) Guillén-Villafuerte, O.; García, G.; Arévalo, M. C.; Rodríguez, J. L.; Pastor, E. New Insights on the Electrochemical Oxidation of Ethanol on Carbon-Supported Pt Electrode by a Novel Electrochemical Mass Spectrometry Configuration. *Electrochem. commun.* **2016**, *63*, 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.12.007>.
- (121) Jambunathan, K.; Hillier, a. C. Measuring Electrocatalytic Activity on a Local Scale with Scanning Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (6), E312. <https://doi.org/10.1149/1.1570823>.
- (122) Tang, M. ; Bacon, R. Carbonization of Cellulose Fibers—I. Low Temperature Pyrolysis. *Carbon N. Y.* **1964**, *2* (3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(64\)90035-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(64)90035-1).
- (123) Krishnamoorthy, K.; Navaneethaiyer, U.; Mohan, R.; Lee, J.; Kim, S.-J. Graphene Oxide Nanostructures Modified Multifunctional Cotton Fabrics. *Appl. Nanosci.* **2012**, *2* (2), 119–126. <https://doi.org/10.1007/s13204-011-0045-9>.
- (124) Bazan, A. Estudio Espectroscópico y Morfológico En El Grafeno, Universidad Nacional de Ingeniería, 2016.
- (125) R., H. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **2018**, *86* (10), 957. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>.
- (126) Gogotsi, Y.; Penner, R. M. Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-Like? *ACS Nano* **2018**, *12* (3), 2081–2083. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b01914>.
- (127) Zou, Y.; Wang, S. Interconnecting Carbon Fibers with the In-Situ Electrochemically Exfoliated Graphene as Advanced Binder-Free Electrode Materials for Flexible Supercapacitor. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (July), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep11792>.
- (128) Jiang, L.; Nelson, G. W.; Kim, H.; Sim, I. N.; Han, S. O.; Foord, J. S. Cellulose-Derived Supercapacitors from the Carbonisation of Filter Paper. *ChemistryOpen* **2015**, *4* (5), 586–589. <https://doi.org/10.1002/open.201500150>.
- (129) Wang, Y.; Song, Y.; Xia, Y. Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/C5CS00580A>.
- (130) Wang, Y.; Song, Y.; Xia, Y. Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (21), 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/c5cs00580a>.
- (131) Abushrenta, N.; Wu, X.; Wang, J.; Liu, J.; Sun, X. Hierarchical Co-Based Porous Layered Double Hydroxide Arrays Derived via Alkali Etching for High-Performance Supercapacitors. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (July), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep13082>.
- (132) Fernández, P. S.; Castro, E. B.; Real, S. G.; Visintin, A.; Arenillas, A.; Calvo, E. G.; Juárez-Pérez, E. J.; Menéndez, A. J.; Martins, M. E. Electrochemical Behavior and Capacitance Properties of Carbon Xerogel/Multiwalled Carbon Nanotubes Composites. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16* (3), 1067–1076. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1487-4>.
- (133) Shi, H. Activated Carbons and Double Layer Capacitance. *Electrochim. Acta* **1996**, *41* (10), 1633–1639. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00416-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00416-5).
- (134) Trasatti, S.; Petrii, O. A. Real Surface Area Measurements in Electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1992, pp 353–376. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W).
- (135) Moya, A. A. A Numerical Exercise to Teach Electrochemical Impedance Using Electric Circuit Simulation Software. *J. Chem. Educ.* **2013**, *90* (12), 1699–1700. <https://doi.org/10.1021/ed4004595>.
- (136) Hasyim, M. R.; Ma, D.; Rajagopalan, R.; Randall, C. Prediction of Charge-Discharge and Impedance

- Characteristics of Electric Double-Layer Capacitors Using Porous Electrode Theory. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (13), A2899–A2913. <https://doi.org/10.1149/2.0051713jes>.
- (137) Kang, J.; Wen, J.; Jayaram, S. H.; Yu, A.; Wang, X. Development of an Equivalent Circuit Model for Electrochemical Double Layer Capacitors (EDLCs) with Distinct Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 587–598. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.002>.
- (138) Fall, S.; Pattier, B.; Benyayia, L.; Gibaud, A. Binary Phase Diagram of Water/Brij58 Studied by SAXS. *Acta Phys. Pol. A* **2012**, *121* (2), 388–396.
- (139) Bi, H.; Liu, Z.; Xu, F.; Tang, Y.; Lin, T.; Huang, F. Three-Dimensional Porous Graphene-like Carbon Cloth from Cotton as a Free-Standing Lithium-Ion Battery Anode. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (30), 11762–11767. <https://doi.org/10.1039/C6TA04307K>.
- (140) Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Fereshteh, Z. Synthesis of Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles via Heat-Treatment of Simple Octanoate Precursor. *J. Alloys Compd.* **2010**, *494* (1–2), 410–414. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.063>.
- (141) Hashem, M.; Saion, E.; Al-Hada, N. M.; Kamari, H. M.; Shaari, A. H.; Talib, Z. A.; Paiman, S. B.; Kamarudeen, M. A. Fabrication and Characterization of Semiconductor Nickel Oxide (NiO) Nanoparticles Manufactured Using a Facile Thermal Treatment. *Results Phys.* **2016**, *6*, 1024–1030. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.031>.
- (142) Jeangros, Q.; Hansen, T. W.; Wagner, J. B.; Damsgaard, C. D.; Dunin-Borkowski, R. E.; Hébert, C.; Van Herle, J.; Hessler-Wyser, A. Reduction of Nickel Oxide Particles by Hydrogen Studied in an Environmental TEM. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48* (7), 2893–2907. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-7001-2>.
- (143) Ansari, S. M.; Bhor, R. D.; Pai, K. R.; Sen, D.; Mazumder, S.; Ghosh, K.; Kolekar, Y. D.; Ramana, C. V. Cobalt Nanoparticles for Biomedical Applications: Facile Synthesis, Physicochemical Characterization, Cytotoxicity Behavior and Biocompatibility. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *414* (March), 171–187. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.002>.
- (144) Shinagawa, T.; Garcia-Esparza, A. T.; Takanabe, K. Insight on Tafel Slopes from a Microkinetic Analysis of Aqueous Electrocatalysis for Energy Conversion. *Sci. Rep.* **2015**, *5*. <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
- (145) Fletcher, S. Tafel Slopes from First Principles. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13* (4), 537–549. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0670-8>.

ANEXOS

A. CONGRESOS Y CAPACITACIONES





Certificado de Presentaciones

El Comité Organizador tiene el placer de informar que la comunicación,
aceptada como presentación oral, titulada

**Electrodos microporosos de carbón a base de fibras de algodón modificadas con
Oxido de Grafeno Reducido**

MA6-O19

por los autores:

Lic. Antony Bazan Aguilar

Dra. Angélica Maria Baena Moncada

ha sido presentada durante el
XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica
del 3 al 8 de Junio de 2018 en Cusco, Perú.

Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez
Presidente de la Comisión Organizadora SIBAE 2018
Sociedad Peruana de Electroquímica

IV Congreso Peruano de ELECTROQUÍMICA



La Sociedad Peruana de Electroquímica otorga la presente


CONSTANCIA

A *Antony Bazán Aguilar*

Por su destacada participación bajo la modalidad de Ponencia oral en el IV Congreso Peruano de Electroquímica con el tema "*Electrodos meso/microporosos de fibras de carbón modificadas con óxido de grafeno reducido para el diseño de supercapacitores*" realizado en la Universidad Nacional de Trujillo el miércoles 11 de setiembre del presente año.

Lima, 11 de setiembre de 2019


Dr. Luis Mangel Angelats Silva
Presidente del IV Congreso Peruano
De Electroquímica

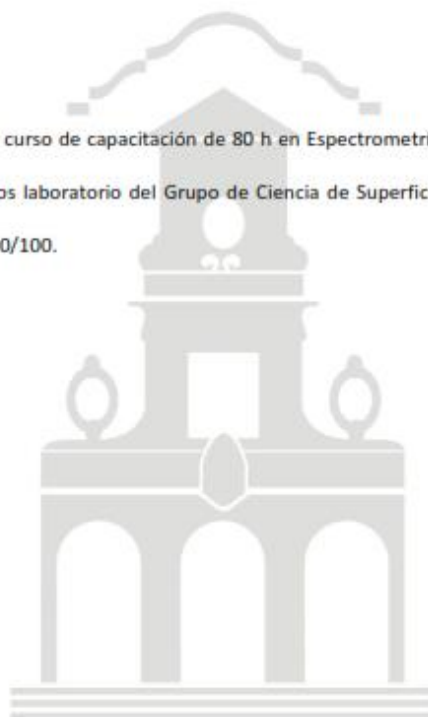

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gomez
Presidente de la Sociedad Peruana
De Electroquímica

ELENA PASTOR TEJERA, CATEDRÁTICA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – UNIDAD DEPARTAMENTAL DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA Y SECRETARIA DEL INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA

CERTIFICA:

Que Antony Bazan Aguilar ha realizado un curso de capacitación de 80 h en Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica (DEMS) en los laboratorio del Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis, obteniendo una calificación de 90/100.

La Laguna, a 27 de julio de 2018.



B. PUBLICACIONES

Journal of Power Sources 437 (2019) 226915



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpowsour



Methanol conversion efficiency to CO₂ on PtRu nanoparticles supported catalysts, a DEMS study

Angélica María Baena-Moncada^{a,*}, Antony Bazan-Aguilar^a, Elena Pastor^b, Gabriel Angel Planes^c

^a Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tiquis Amaru 210, Miraflores, Lima, Peru
^b Departamento de Química Física, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Avenida Astrofísico F. Sánchez S/N, 38071, Apartado Postal 456, La Laguna, Tenerife, Spain
^c Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Naz. 36, Km 601 (X5804HYA), Río Cuarto, Córdoba, Argentina



HIGHLIGHTS

- PtRu nanoparticles supported on hierarchical porous carbons.
- Methanol electro-oxidation study by Differential electrochemical mass spectrometry.
- 93.17% of methanol conversion efficiency to CO₂ for PtRu/HPC₄₀₀ catalyst.
- Reduced conversion efficiency for HPCx-PtRu catalysts under potentiostatic conditions.
- PtRu/HPC₄₀₀ current density for methanol electro-oxidation is higher than PtRu/E-tek.

ARTICLE INFO

Keywords:
PtRu catalyst
Hierarchical porous carbon (HPC)
Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS)
Methanol electro-oxidation

ABSTRACT

A comparative study of the use of PtRu nanoparticles supported on hierarchical porous carbons with different pore sizes for CO₂ production efficiency during methanol electro-oxidation was performed by Differential Electrochemical Mass Spectrometry. The supported catalyst PtRu/HPC₄₀₀ presented an ESA of 82.56 m² g⁻¹ lower than the commercial catalyst PtRu/E-tek (107.2 m² g⁻¹); however, it has higher performance for methanol electro-oxidation. Methanol conversion efficiency reaches values higher than PtRu/E-tek commercial catalyst, 93.17% for PtRu/HPC₄₀₀ versus 41.30% for PtRu/E-tek, under potentiodynamic conditions. The hierarchical porous carbons interconnected channels improve the mass transport process.

1. Introduction

In methanol fuel cells, one of the biggest problems is the use of Pt as anodic catalyst. Pt is the catalyst for excellence; however, it is poisoned quickly due to the CO adsorption on metal surface, which leads to a significant reduction of its catalytic activity [1]. For this reason, it is necessary to alloy Pt with other metals of interest. Nowadays, PtRu catalysts are considered as the materials more appropriate for methanol electro-oxidation, due to its CO tolerance. Ru forms oxygenated species to lower potentials than Pt, allowing the oxidation of CO to CO₂ diminishing CO poisoning [2]. The PtRu catalyst maximum performance is achieved by choosing not only the right method of synthesis, but also the appropriated support for a good nanoparticles dispersion [3]. The

carbonaceous materials influences nanoparticles size, metal dispersion and shape; furthermore, the structural differences between carbonaceous materials for supporting catalytic nanoparticles can affect their performance towards methanol electro-oxidation, improving mass transport, electrochemical activity area and stability during the fuel cell operation [4]. Although, extensive research has been carried out on Pt-based catalysts supported on carbons for fuel cell applications such as: mesoporous carbons [5], carbon nanofibers [3], graphene [6], graphitized ordered mesoporous carbon [7], single-walled carbon nanotubes (SWCNT), multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) [8]. Only few studies exist with PtRu supported catalyst on hierarchical porous carbon [9].

Among highly sensitive analytical techniques, Differential

* Corresponding author.

E-mail addresses: abaenam@uni.edu.pe (A.M. Baena-Moncada), abazana@uni.pe (A. Bazan-Aguilar), epastor@ull.edu.es (E. Pastor), gplanes@exa.uncr.edu.ar (G.A. Planes).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226915>

Received 25 April 2019; Received in revised form 2 July 2019; Accepted 18 July 2019
0378-7753/© 2019 Published by Elsevier B.V.

Manuscript Number:

Title: Electrochemical performance of Modified Cotton-based Electrodes with Reduced Graphene Oxide, an Inert Atmosphere Influence Study

Article Type: Research Paper

Keywords: cotton fibers; carbon-based electrodes; reduced graphene oxide; meso/microporosity.

Corresponding Author: Dr. Angélica María Baena Moncada, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Universidad Nacional de Ingeniería

First Author: Antony Bazan-Aguilar, B.Sc.

Order of Authors: Antony Bazan-Aguilar, B.Sc.; Clemente Luyo Caycho, Ph.D.; Miguel Ponce-Vargas, Ph.D.; Angélica María Baena Moncada, Ph.D.

Abstract: Novel porous carbon-based electrodes were obtained from commercial cotton fibers (CF) impregnated with graphene oxide (GO) at different dipping times. A subsequent thermal treatment under inert atmosphere conditions (Ar/N₂) enables us to obtain electrodes based on reduced graphene oxide (RGO) supported on carbonized cotton fibers. Among them, the electrodes obtained under N₂ atmosphere exhibit a high microporous surface area (S_{micro}) associated to their cylindrical pore distribution, whereas those obtained under Ar exhibit a high mesoporosity (S_{meso}) based on their laminar pore distribution. Electrochemical tests and theoretical studies showed a capacitance reduction from 178 F g⁻¹ to 162 F g⁻¹ in the N₂-made electrodes due to an increment on their series resistances, given their higher microporosity. Conversely, in Ar-made electrodes an increment from 129 F g⁻¹ to 165 F g⁻¹ was observed in line with an increase in their mesoporous surface area and a reduction of their internal resistance. Remarkably, carbon-based electrodes obtained from GO-coated cotton fibers dipped during 15 minutes, reported an optimal micro/mesoporosity ratio of 1.0, as well as a high specific capacitance of 219 F g⁻¹, representing promising electrodes for supercapacitors design. Finally, we conducted a DFT study in order to obtain deeper information about the driving forces leading to the GO/CF structures.