

Giovanni Lemes Pacheco

Catalizadores basados en
materiales grafénicos dopados
para reacciones catódicas en pilas
de combustible y electrolizadores
de membrana polimérica

Director/es

Lázaro Elorri, María Jesús
Pastor Tejera, Elena María

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

CATALIZADORES BASADOS EN MATERIALES
GRAFÉNICOS DOPADOS PARA REACCIONES
CATÓDICAS EN PILAS DE COMBUSTIBLE Y
ELECTROLIZADORES DE MEMBRANA
POLIMÉRICA

Autor

Giovanni Lemes Pacheco

Director/es

Lázaro Elorri, María Jesús
Pastor Tejera, Elena María

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2020

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



CATALIZADORES BASADOS EN MATERIALES
GRAFÉNICOS DOPADOS PARA REACCIONES CATÓDICAS
EN PILAS DE COMBUSTIBLE Y ELECTROLIZADORES DE
MEMBRANA POLIMÉRICA

TESIS DOCTORAL
GIOVANNI LEMES PACHECO

2020

ÍNDICE

ÍNDICE	i
Resumen	v
Abstract	vii

Capítulo I: Introducción general y objetivos 1

I.1. Desafíos energéticos actuales	3
I.2. Los materiales grafénicos	5
I.3. Pilas de combustible	8
I.3.1. Pilas de combustible de electrolito polimérico	10
I.3.2. Partes de un sistema de PEFC.....	12
I.3.3. Catalizadores para pilas de combustible	15
I.4. Electrolizadores	16
I.4.1. Catalizadores para electrolizadores	18
I.5. Estructura de la Tesis y objetivos	19
I.6. Bibliografía.....	20

Capítulo II: Metodología experimental.....23

II.1. Métodos de síntesis.....	25
II.1.1. Síntesis de óxido de grafeno.....	25
II.1.2. Reducción de óxido de grafeno	25
II.1.3. Dopado de óxido de grafeno con heteroátomos	26
II.1.4. Decorado de materiales grafénicos con metales de transición	28
II.1.5. Preparación de nitruro de carbono	29
II.2. Técnicas de caracterización fisicoquímicas	30
II.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	30
II.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	32
II.2.3. Espectroscopia Raman.....	33
II.2.4. Análisis termogravimétrico	34

II.2.5. Análisis Químico	35
II.2.6. Microscopía electrónica de barrido SEM	36
II.2.7. Microscopía electrónica de transmisión TEM	37
II.2.8. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.....	38
II.2.9. Estudios de fisisorción: área superficial	38
II.3. Caracterización electroquímica	40
II.3.1. Equipos y configuraciones utilizadas	40
II.3.2. Técnicas electroquímicas.....	46
II.3.3. Estudio de reacción de reducción de oxígeno (ORR)	48
II.3.4. Estudio de reacción de evolución de hidrógeno (HER)	50
II.3.5. Estudios XPS/EC quasi in situ.....	50
II.3.6. Estudio de HER mediante DEMS	51
II.3.7. Estudios en estación de pila de combustible	52
II.4. Bibliografía.....	53

Capítulo III: Electrocatalizadores basados en materiales grafénicos dopados con nitrógeno55

III.1. Introducción.....	57
III.2. Dopado de MGs con nitrógeno	59
III.3. Caracterización fisicoquímica	61
III.3.1. Difracción de rayos X y espectroscopía Raman.....	61
III.3.2. Análisis elemental, análisis termogravimétrico y espectroscopia XPS	64
III.3.3. Microscopía electrónica	68
III.3.4. Estructura porosa	69
III.4. Actividad de los catalizadores de MGs dopados con nitrógeno hacia la ORR	70
III.4.1. Conclusiones para la ORR.....	76
III.5. Actividad de los catalizadores de MGs dopados con nitrógeno hacia la HER.....	77
III.5.1. Conclusiones para la HER	80
III.6. Bibliografía.....	81

Capítulo IV: Electrocatalizadores basados en materiales grafénicos dopados con boro, fósforo y azufre.....85

IV.1. Introducción	87
IV.2. Dopado con heteroátomos	88
IV.2.1. Dopado de MGs con boro	88
IV.2.2. Dopado de MGs con fósforo	88
IV.2.3. Dopado de MGs con azufre.....	89
IV.3. Caracterización fisicoquímica.....	90
IV.3.1. Difracción de rayos X y espectroscopia Raman	90
IV.3.2. Análisis elemental y espectroscopia XPS	94
IV.3.3. Estructura porosa	98
IV.4. Actividad de los catalizadores hacia la reacción de reducción de oxígeno	101
IV.4.1. Conclusiones para la ORR.....	107
IV.5. Actividad de los catalizadores hacia la reacción de evolución de hidrógeno.....	109
IV.5.1. Conclusiones para la HER	111
IV.6. Bibliografía.....	113

Capítulo V: Electrocatalizadores de metales de transición sobre material grafénico dopado con nitrógeno..... 117

V.1. Introducción	119
V.2. Incorporación de hierro y cobalto en los MGs.....	121
V.3. Caracterización fisicoquímica.....	122
V.3.1. Difracción de rayos X y espectroscopia Raman.....	122
V.3.2. Análisis EDX, ICP y espectroscopia XPS	128
V.3.3. Microscopia electrónica	132
V.3.4. Estructura porosa	135
V.4. Actividad de los catalizadores metálicos hacia la reacción de reducción de oxígeno	137
V.4.1. Estudios fundamentales.....	137
V.4.2. Estudio de estabilidad de los catalizadores durante la ORR.....	145

V.4.3. Estudios avanzados de cambios fisicoquímicos en los catalizadores durante la ORR	154
V.4.4. Estudio de actividad para la ORR en estación de ensayo de pila de combustible	161
V.4.5. Conclusiones para la ORR.....	166
V.5. Actividad de los catalizadores metálicos hacia la reacción de evolución de hidrógeno	168
V.5.1. Estudios fundamentales	168
V.5.2. Estudios espectroelectroquímicos avanzados de actividad para la HER	171
V.5.3. Conclusiones para la HER	176
V.6. Bibliografía.....	177

Capítulo VI: Conclusiones generales 181

Capítulo VII: General conclusions 185

Anexos.....	189
Índice de ilustraciones	191
Índice de tablas.....	199
Notación empleada	201
Reactivos.....	205
Publicaciones	207

Resumen

El cambio climático es un asunto de creciente interés en la comunidad internacional y su mitigación representa un desafío en sectores como el de la energía. En este contexto las pilas de combustible y los electrolizadores son dispositivos llamados a tener un papel importante en la transición del modelo energético. Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten de forma directa y limpia la energía proveniente de un combustible (hidrógeno o hidrocarburos) en electricidad. Los electrolizadores son dispositivos electroquímicos que producen hidrógeno y oxígeno a partir de agua.

La tecnología de las pilas de combustible y de los electrolizadores debe ser desarrollada para disminuir los costes asociados a los catalizadores nobles que se utilizan en la actualidad. En este sentido, los materiales grafénicos presentan buena resistencia, elevada disponibilidad y bajo coste, además sus propiedades electrónicas pueden ser modificadas mediante estrategias de dopado, convirtiendo estos materiales en candidatos para sustituir a los metales nobles en los electrodos de los dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

El objetivo de esta Tesis Doctoral es la síntesis y caracterización de electrocatalizadores basados en materiales grafénicos que aúnen una alta actividad electrocatalítica y bajo coste. De este modo, se pretende avanzar hacia el desarrollo de materiales que permitan que las tecnologías de pila de combustible y de electrolizador puedan ser competitivas y expandirse en el mercado.

El trabajo desarrollado se centra en el dopado de material grafénico con distintos heteroátomos: nitrógeno, boro, fósforo y azufre, y en el estudio de su influencia en la actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Con este fin se han analizado las propiedades fisicoquímicas de los materiales y se ha demostrado la influencia positiva de los heteroátomos en la actividad catalítica, destacando el nitrógeno como el heteroátomo que induce mayor comportamiento hacia las dos reacciones.

Para mejorar las prestaciones de los materiales no metálicos preparados y hacerlos competitivos con los catalizadores basados en metales nobles, se han sintetizado

materiales compuestos con los materiales grafénicos dopados y metales de transición: hierro y cobalto. Posteriormente se realizaron tratamiento térmico y lavado con ácido para modificar la estructura de las fases metálicas del catalizador con el objetivo de incrementar la actividad electrocatalítica y estudiar el efecto de la fase metálica en ella.

La actividad electrocatalítica hacia la ORR se ha estudiado utilizando técnicas comunes en celda de tres electrodos y técnicas avanzadas de espectroscopia fotoelectronica de rayos-X con electroquímica quasi in situ, lo que ha permitido determinar los cambios químicos y estructurales que ocurren en los materiales. Además, se ha realizado un estudio de estabilidad seguido de análisis fisicoquímico de los catalizadores tras la ORR, observándose una estabilidad en los resultados tras varios ciclos de operación. Finalmente se han realizado ensayos en estación de pila de combustible con notables resultados, siendo el catalizador grafénico con hierro el que ha producido los mejores resultados.

La actividad hacia la HER se ha estudiado utilizando en primer lugar técnicas clásicas de voltametrías en celda de tres electrodos. Además, debido a la naturaleza no noble de los catalizadores, se han realizado estudios con las muestras más prometedoras mediante espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), ya que esta técnica ofrece resultados más fiables en estos materiales. Finalmente los materiales compuestos NrGO y metal presentan buena actividad para la HER, destacando el material grafénico con cobalto como el más activo.

Abstract

Climate change is a matter of growing interest in the international community and its mitigation represents a challenge in sectors such as energy. In this context, fuel cells and electrolyzers are devices called to play an important role in the transition of the energy model. Fuel cells are electrochemical devices that directly and cleanly convert energy from a fuel (hydrogen or hydrocarbons) into electricity. Electrolyzers are electrochemical devices that produce hydrogen and oxygen from water.

The technology of fuel cells and electrolyzers must be developed to reduce the costs associated with noble catalysts that are currently used. In this sense, graphene materials have good resistance, high availability and low cost, in addition their electronic properties can be modified by doping strategies, turning these materials as candidates to replace noble metals in the electrodes of energy storage and conversion devices.

The objective of this Doctoral Thesis is the synthesis and characterization of electrocatalysts based on graphene materials that combine high electrocatalytic activity and low cost. In this way, it is intended to move towards the development of materials that allow fuel cell and electrolyzer be competitive technologies and produce the expansion into the market.

The work carried out focuses on the doping of graphene material with different heteroatoms: nitrogen, boron, phosphorus and sulfur, and on the study of its influence on the electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR) and the hydrogen evolution reaction (HER). For this, the physicochemical properties of the materials have been analyzed and the positive influence of the heteroatoms on the catalytic activity has been demonstrated, highlighting nitrogen as the heteroatom that induces greater behavior towards the two reactions.

To improve the performance of prepared non-metallic materials and make them competitive with noble metals based catalysts, composite materials have been synthesized with doped graphene materials and transition metals: iron and cobalt. Subsequently, heat treatment and acid leaching were performed to modify the structure

of the metal phases of the catalyst in order to increase the electrocatalytic activity and study the effect of the metal phase on it.

The electrocatalytic activity towards the ORR has been studied using common techniques in three electrode cells and advanced techniques of quasi in situ X-ray photoelectronic spectroscopy electrochemistry, which has allowed to determine the chemical and structural changes that occur in the materials. In addition, a stability study has been carried out followed by physicochemical analysis of the catalysts after the ORR, observing a stability in the results after several cycles of operation. Finally, tests have been carried out at the fuel cell station with remarkable results, with the graphene catalyst with iron being the one that has produced the best results.

The activity towards the HER has been studied using first three-electrode cell voltammetry techniques. In addition, due to the non-noble nature of the catalysts, electrochemical differential mass spectrometry (DEMS) studies have been conducted with the most promising samples, since this technique offers more reliable results in these materials. Finally, NrGO and metal composites have good activity to HER, highlighting cobalt graphene material as the most active.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1. Desafíos energéticos actuales

El cambio climático es un asunto de creciente importancia en la comunidad internacional desde finales de los años 80. Ya en 1990 se presentó el primer informe de Evaluación del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) [*IPCC — Intergovernmental Panel on Climate Change, n.d.*] y en 1997 la Cumbre de Kioto consensuó un documento conocido como Protocolo de Kioto por el que los países firmantes se comprometieron a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

En el año 2000 la ONU declaró el programa de Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM) como una serie de esfuerzos que los gobiernos y la sociedad civil debía realizar para aumentar las oportunidades de la población de todo el mundo. Uno de los ocho ODM se denominó “Garantizar la sostenibilidad del medio ambiente”, dentro del cual, la producción de energía era un punto importante. En 2015, la ONU aprobó la Agenda 2030 con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), como una continuación de los ODM. Esta hoja de ruta incluye 17 objetivos para transformar el mundo centrados en diferentes aspectos. La producción de “energía asequible y no contaminante” que garantice el acceso a una energía segura, sostenible y moderna para todos es el objetivo número 7 de los ODS.

A finales de 2019 la Comisión Europea estableció el EU Green Deal, que pretende convertir a Europa en el primer continente climáticamente neutro en el 2050. Posteriormente en 2020 el Gobierno de España acordó en Consejo de Ministros declarar la Emergencia Climática y Ambiental en respuesta al consenso generalizado de la comunidad científica, que reclama acción urgente para salvaguardar el medio ambiente, la salud y la seguridad de la ciudadanía. Entre otros compromisos se establece que en 2030 el 74% de la electricidad producida tendrá origen renovable [*MITECO, 2020*].

Según la Agencia Internacional de la Energía (IRENA) la energía renovable debe crecer a un ritmo seis veces mayor para que el mundo comience a cumplir los objetivos marcados en el Acuerdo de París. Para ello el sistema energético mundial debe sufrir una profunda transformación para potenciar la eficiencia, disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y dejar paso a las energías renovables. Esta transformación se ha denominado “transición energética” y supone que la energía solar y eólica sean la columna vertebral de las redes eléctricas para 2050, así como incorporar la electricidad al transporte [*IRENA, 2018*].

Para aumentar la penetración de las energías renovables es necesario acelerar los esfuerzos en I+D enfocados en la optimización de la integración de tecnologías de almacenamiento en los sistemas energéticos [*IEA, 2014*]. Tecnologías como supercondensadores, baterías o volantes de inercia acumulan energía por periodos cortos, mientras que el almacenamiento por aire comprimido, almacenamiento por bombeo de agua o la producción de hidrógeno son adecuados para acumular energía en periodos largos. La producción de hidrógeno tiene la ventaja sobre estos últimos en que

no tiene requerimientos geográficos especiales y el hidrógeno puede ser producido de forma centralizada o descentralizada [David, 2019; IEA, 2015].

Por otro lado, el sector del transporte es en la actualidad totalmente dependiente de los combustibles fósiles y debe ser modificado para conseguir una reducción significativa de las emisiones de CO₂. Los vehículos eléctricos se presentan como alternativa por ser una tecnología con, potencialmente, muy bajas emisiones, destacando los vehículos eléctricos de pila de combustible (FCEVs) porque además permiten una conducción a larga distancia y pueden proporcionar el servicio de los coches convencionales de la actualidad [IEA, 2015].

Por todo ello, el uso del hidrógeno como vector energético se enfoca como una solución integral para el problema de la producción, almacenamiento y suministro de la energía incluyendo los usos finales mientras se disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero [David, 2019; IEA, 2015]. Sin embargo, la producción de hidrógeno a día de hoy proviene en un 96% de reformado o gasificación de combustibles fósiles, lo que está lejos de los objetivos de producción sin emisiones de carbono [David, 2019]. Con el objetivo de fortalecer la economía del hidrógeno, la Agencia Internacional de la Energía incide en apoyar la I+D+i de las tecnologías de pilas de combustible y electrolizadores, así como desarrollar las áreas de investigación transversales, como la ciencia de materiales [IEA, 2015]. En este sentido, la comunidad científica está de acuerdo en que uno de los desafíos para alcanzar un uso comercial de estas tecnologías consiste en desarrollar materiales con alta actividad, bajo coste y buena disponibilidad [Ladewig, 2015; Shao, 2013].

I.2. Los materiales grafénicos

El carbono es el pilar básico de la química orgánica y está presente en casi 16 millones de compuestos. En la naturaleza el carbono puede encontrarse en estado amorfo y en diversas estructuras cristalinas. Estas estructuras cristalinas están relacionadas con los alótropos de carbono, que vienen determinados por las diferentes combinaciones entre átomos y la hibridación que presentan sus orbitales (sp^1 , sp^2 o sp^3). Cuando los átomos de carbono están unidos a un C mediante un enlace triple y a otro C mediante un enlace simple se produce la hibridación sp y la estructura se denomina carbino. Si cada átomo de carbono está unido a otros 3 átomos de carbono en una red hexagonal se forman orbitales híbridos sp^2 y se constituye el grafito. Cuando el átomo de carbono está enlazado a otros 4 átomos se produce la hibridación sp^3 formando la estructura tridimensional del diamante [Menendez, 2014].

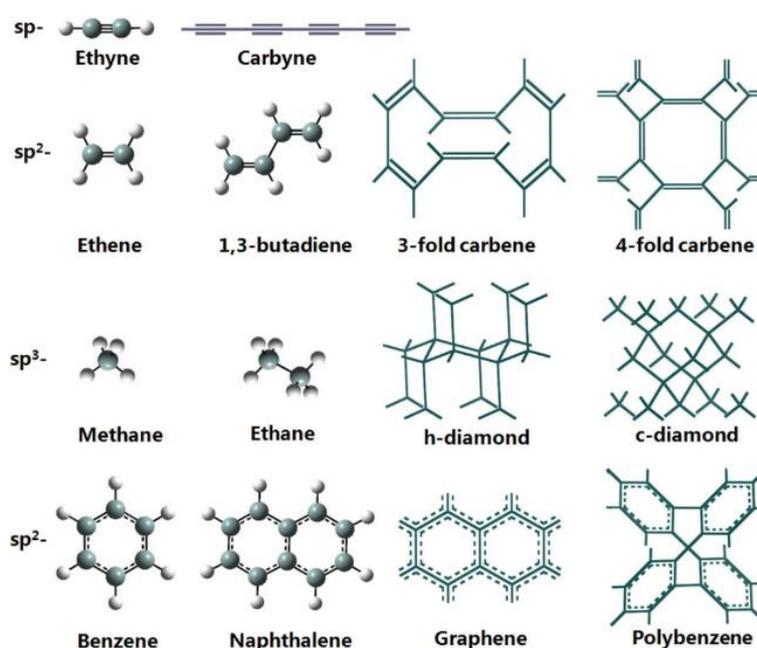


Ilustración I.1: Alótropos del carbono [Wang, 2013].

El grafeno es una lámina de carbono de un solo átomo de espesor con estructura policíclica aromática de átomos de carbono con hibridación sp^2 . En un principio se creía que esta estructura no podría existir de forma aislada y únicamente se podría encontrar como unidad fundamental de los materiales grafíticos: formando una bola (0D) llamada fullereno, enrollándose para formar estructuras llamadas nanotubos (1D) o apilándose constituyendo grafito (3D). Sin embargo, en 2004 Novoselov y Geim aislaron por primera vez el grafeno (2D), despertando gran interés en el campo de la ciencia de los materiales por sus interesantes propiedades [Novoselov, 2004]. El grafeno presenta unas excepcionales propiedades físicas, algunas de ellas son transparencia óptica 97,7%,

movilidad electrónica $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, conductividad térmica $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, área superficial específica $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, límite de rotura $42 \text{ N} \cdot \text{s}^{-1}$ y módulo de elasticidad $0,25 \text{ TPa}$ [Brownson, 2014].

Los materiales grafénicos incluyen formas 0D, 1D, 2D y 3D. Existe cierta controversia entre los límites entre los materiales grafénicos 2D y 3D ya que la estructura electrónica cambia sustancialmente con el número de capas y con ello sus propiedades, aunque se suele establecer el límite en unas 10 capas [Geim, 2009]. La decena de capas es un valor fácilmente alcanzable en algunos métodos de síntesis, produciendo materiales que se mueven en la frontera entre grafeno y grafito siendo más correcto denominarlos “materiales grafénicos” ya que presentan propiedades intermedias.

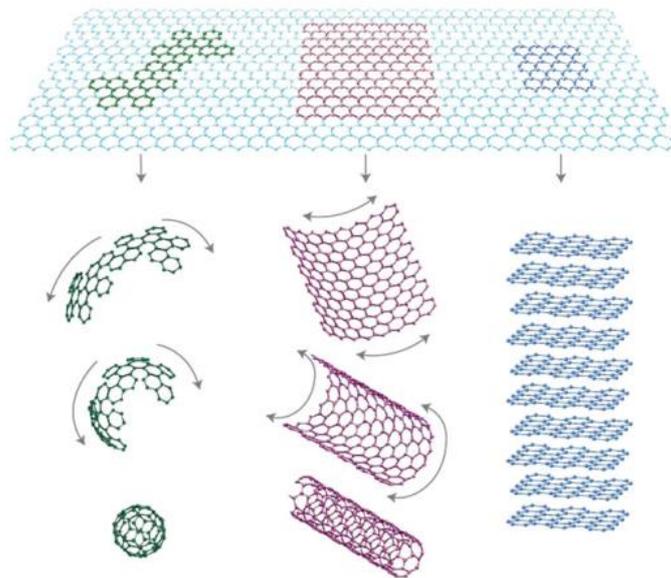


Ilustración I.2. Grafeno como unidad fundamental de estructuras sp^2 : fullereno, nanotubos y grafito [Geim, 2009].

En la Ilustración I.3 se presentan algunos de los métodos más importantes para la producción de grafeno. La exfoliación mecánica, síntesis sobre carburo de silicio (SiC) y síntesis abajo-arriba desde precursores orgánicos de estructura específica (Bottom-up) restringen el uso de este material a un uso científico por su baja escalabilidad. El método de deposición química de vapor (CVD) es fácilmente escalable, pero los costes de producción son muy elevados. La exfoliación en medio líquido y la reducción de óxido de grafeno son métodos de menor coste y fácilmente escalables en los que se utiliza grafito como material de partida. La exfoliación en medio líquido tiene la desventaja del bajo rendimiento, lo que implica que para utilizar el material es necesario eliminar el grafito no exfoliado. Finalmente, el método de reducción de óxido de grafeno se caracteriza por el elevado número de defectos en el producto [Raccichini, 2015].

Desde el punto de vista de la electrocatálisis, el grafeno presenta propiedades interesantes como son la elevada conductividad eléctrica o la elevada área superficial. Sin embargo, la hibridación sp^2 del grafeno genera una banda de electrones tipo π llena (banda de valencia) y una banda de electrones tipo π^* vacía (banda de conducción) ambas con el mismo nivel de energía [D. Chen, 2010]. La ausencia de este salto de energía limita su uso en electrocatálisis, por ello se realizan diferentes tratamientos para abrir esta brecha de energía produciendo defectos que sean sitios activos que mejoran la actividad electrocatalítica [Brownson, 2014; Duan, 2015]. Por este motivo la obtención de materiales grafénicos con determinados defectos puede considerarse una ventaja, siendo la síntesis a partir de grafito el método más utilizado en la producción de materiales grafénicos para dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía [Raccichini, 2015].

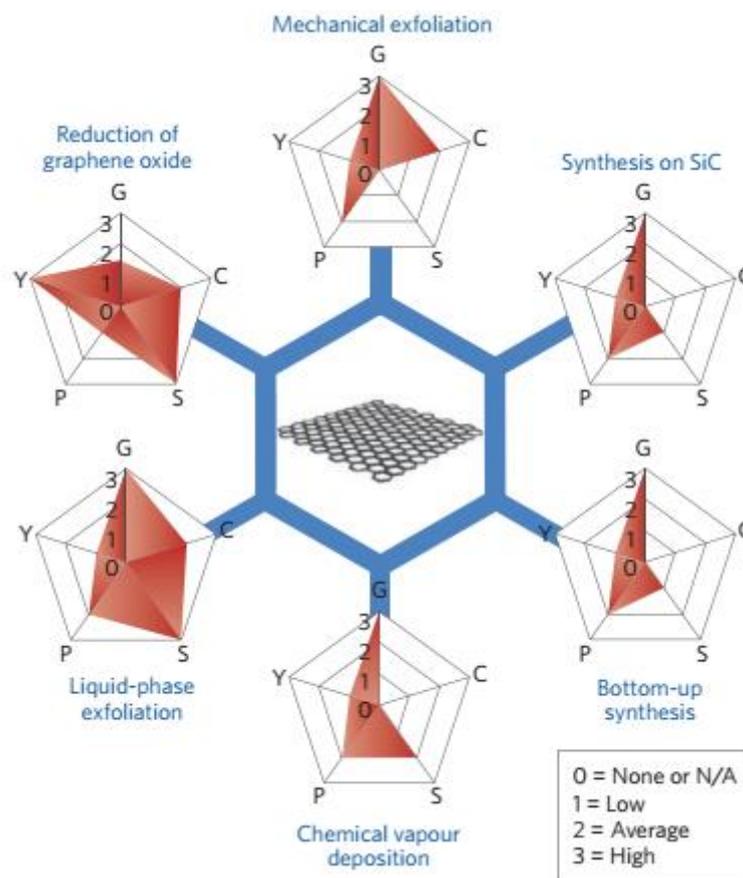


Ilustración 1.3. Métodos comunes de producción de materiales grafénicos en función de calidad (G), coste (C), escalabilidad (S), pureza (P) y rendimiento (Y) [Raccichini, 2015].

De este modo, los materiales grafénicos han sido reconocidos como buenos candidatos para ser utilizados en dispositivos de producción de energía como pilas de combustible y electrolizadores [Brownson, 2014].

I.3. Pilas de combustible

Las celdas o pilas de combustible (FC) son dispositivos electroquímicos que permiten convertir la energía de un combustible (hidrógeno o hidrocarburos) directamente en electricidad. Todas las pilas de combustible consisten en un electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo como se muestra en la Ilustración I.4. La reacción de oxidación ocurre en el ánodo mientras que la reacción de reducción tiene lugar en el cátodo. Las celdas simples pueden ser conectadas en serie o en paralelo para formar una pila o stack que es capaz de producir desde vatios a varios kW de potencia, en función de los requerimientos [N Sammes, 2006].

Durante su operación, una FC no realiza etapas de producción de calor y trabajo mecánico como la mayoría de sistemas convencionales de producción de energía, por eso las FCs no tienen las limitaciones de eficiencia termodinámicas de Carnot que sí tienen los motores de combustión, lo que las hace más eficientes y menos contaminantes [EG&G Technical Services Inc, 2004].

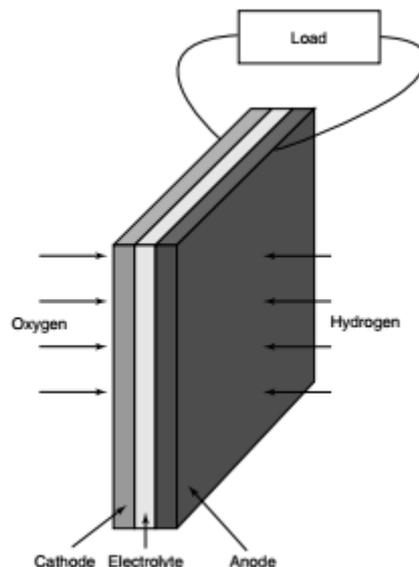


Ilustración I.4. Construcción básica cátodo-electrolito-ánodo de una celda de combustible.

Existen varios tipos de celdas de combustible que se distinguen principalmente en la naturaleza del tipo de electrolito y las propiedades principales se incluyen en la Tabla I.1. La clasificación más común incluye:

- Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEFC)
- Pilas de combustible alcalinas (AFC)
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC)
- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

Las PEFC utilizan un polímero que es un excelente conductor de protones o aniones como membrana de intercambio. Estos dispositivos trabajan a una temperatura entre 40 y 80 °C, lo que favorece el arranque rápido.

En las AFC una solución de KOH concentrado retenido en una matriz funciona como electrolito de intercambio. Los primeros sistemas de AFC desarrollados se utilizaron en el proyecto Apolo en los años 60. Uno de los principales inconvenientes es la elevada sensibilidad al CO₂ del sistema.

LAS PAFC utilizan ácido fosfórico concentrado como electrolito. Trabajan entre 150 y 220 °C y han sido utilizados en aplicaciones estacionarias. Uno de los mayores inconvenientes es la naturaleza corrosiva del electrolito, que obliga a utilizar materiales costosos en el sistema.

LAS MCFC utilizan una combinación de carbonatos que están retenidos en una matriz cerámica. La celda trabaja a temperaturas entre 600 y 700 °C y no requiere de metales nobles para su operación. Estos dispositivos están desarrollados para aplicaciones estacionarias o marinas, donde no tiene gran influencia el gran tamaño ni la lentitud de arranque.

En las SOFC un óxido metálico no poroso actúa como electrolito. La celda opera entre 600 y 1000 °C. Su desarrollo comenzó desde los años 50. La cinética es rápida, pero el control de la alta temperatura es su gran inconveniente.

Tabla I.1: Tipos de pilas de combustible y sus características principales [EG&G Technical Services Inc, 2004; Larminie, 2003]

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de polímero	KOH	Ácido fosfórico inmovilizado	Carbonato fundido	Perovskitas cerámicas
Temperatura	40 –80 °C	65 –220 °C	205 °C	650 °C	600 –1000 °C
Transportador de carga	H ⁺ o OH ⁻	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Aplicaciones	Transporte	Vehículos espaciales (Apollo)	Aplicaciones estacionarias	Aplicaciones estacionarias	Aplicaciones estacionarias
Tiempo de arranque (h)	< 0,1	< 0,1	1 - 4	5 - 10	-

La elección de uno u otro tipo de pila está relacionado principalmente por su aplicación. En general, en aplicaciones donde se puede utilizar la generación de calor en la pila para co-generación suele preferirse el uso de pilas de combustible de alta temperatura como

MCFC o SOFC, que son adecuadas para la generación estacionaria de electricidad y calor. Sin embargo, en circunstancias donde la densidad de potencia y el tiempo de arranque son importantes, las pilas de baja temperatura son las más adecuadas, destacando las PEFC.

I.3.1. Pilas de combustible de electrolito polimérico

El combustible preferido para las PEFC suele ser el hidrógeno. Sin embargo, hidrocarburos ligeros como el metanol han sido estudiados como alternativa, desarrollándose las denominadas pilas de combustible de alcohol directo (DAFC), las cuales presentan buenas perspectivas para su aplicación en dispositivos portátiles y de transporte [Arico, 2010].

Cada reacción electroquímica está caracterizada por el potencial en el equilibrio termodinámico descrito por la ecuación de Nernst (ec I-1).

$$E = E^0 - (RT/nF) \cdot \ln(K) \quad \text{ec I-1}$$

Donde E^0 es el potencial en condiciones estándar, R es la constante de los gases ideales, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones involucrado en la reacción, T es la temperatura y K es la constante de equilibrio químico. En una celda, el potencial resultante viene dado por la diferencia entre el potencial del cátodo y el potencial del ánodo (ec I-2).

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad \text{ec I-2}$$

El potencial de la pila de combustible es inferior al potencial termodinámico incluso aunque no circule corriente debido a la formación de un potencial mixto y a la presencia de otros procesos parásitos. Cuando se produce corriente eléctrica en la celda, la variación del potencial respecto al potencial a circuito abierto es debida además al trabajo eléctrico desarrollado por la pila. Esta desviación se denomina sobrepotencial (η). Uno de los motivos de este sobrepotencial es el carácter finito de la velocidad de reacción en los electrodos. En un electrodo la densidad de corriente de una reacción redox está descrita por la ecuación de Butler-Volmer (ec I-3).

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{ec I-3}$$

Donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, α_a y α_c son los coeficientes de transferencia para las reacciones anódica y catódica y η es el sobrepotencial. Esta ecuación se cumple en las condiciones en que la transferencia de carga domina el proceso de la reacción, es decir, a bajos sobrepotenciales y bajas densidades de corriente.

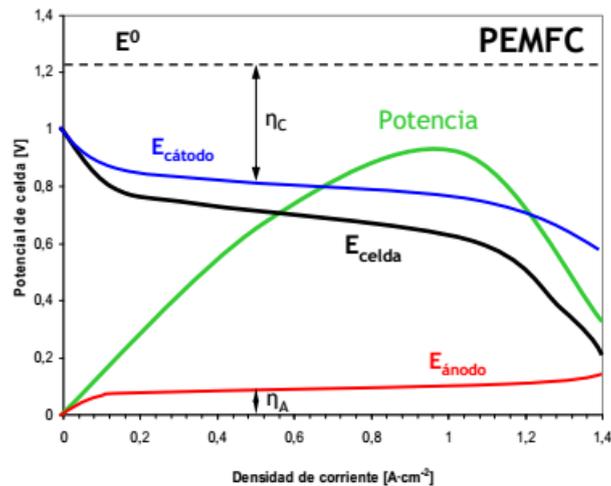


Ilustración 1.5. Curvas de polarización de voltaje y potencia de una pila de combustible de electrolito polimérico.

Otro aspecto limitante en el desempeño de las pilas de combustible es debido a la transferencia de materia, que produce también una disminución del potencial, sobre todo a elevados valores de corriente donde el flujo de reactivos por difusión no es suficiente para abastecer a las reacciones electroquímicas. La Ilustración 1.5 muestra las curvas de típicas de una pila de combustible.

Además de las pérdidas por activación, que se producen a bajas corrientes, y por transferencia de materia, a altas corrientes, la celda experimenta pérdidas debido a la resistencia óhmica del sistema (R_{Ω}), que se deben a la conducción electrónica en los electrodos, a las resistencias de contacto y a la conducción iónica entre ambos electrodos. El potencial de la celda por tanto se puede escribir según la ec I-4.

$$E_{celda}(j) = E_{cátodo}(j) - E_{ánodo}(j) = E^0 - |\eta_{ánodo}(j)| - |\eta_{cátodo}(j)| - R_{\Omega}(j) \quad \text{ec I-4}$$

Las PEMFC pueden clasificarse a su vez en función de la naturaleza de la membrana de intercambio. En una pila de membrana de intercambio aniónico (AEMFC) se transporta OH^- entre los electrodos mientras que en pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC) se transporta H^+ .

La reacción completa que ocurre en AEMFC y PEMFC es la misma (ec I-5), sin embargo, las diferencias en la membrana de intercambio aniónico implican diferencias en las reacciones que ocurren en cada electrodo (

Tabla 1.2) y en los movimientos de materia (Ilustración 1.6), ya que en las AEMFC se consume agua en el cátodo y se produce en el ánodo, mientras que en PEMFC el agua es únicamente un producto de la reacción en el cátodo.



ec I-5

Tabla I.2: Reacciones catódicas y anódicas en AEMFC y PEMFC

	Cátodo (ORR)	Ánodo (HOR)
AEMFC	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
PEMFC	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

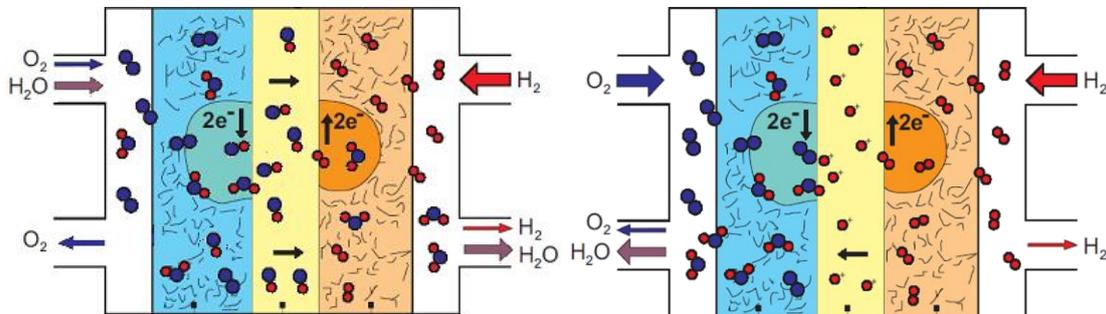


Ilustración I.6: Esquema de funcionamiento de AEMFC (izquierda) y PEMFC (derecha).

Las AEMFC presentan varias ventajas frente a las ácidas. Por un lado, el uso de polímeros alcalinos hace que el medio sea menos agresivo y se puedan emplear materiales menos nobles y económicos. Por otro lado, la cinética de la ORR, que constituye uno de los cuellos de botella de la operación de PEMFC, se acelera en medio alcalino [Osmieri, 2018]. Además, el desarrollo en los últimos años de membranas poliméricas a costes más competitivos ha despertado el interés en esta tecnología, lo que ha hecho aumentar el número de estudios publicados en los últimos 5 años [Dekel, 2018].

I.3.2. Partes de un sistema de PEFC

Los componentes principales de una PEFC se muestran básicamente en la Ilustración I.4 y de una forma más exhaustiva en la Ilustración I.7, son los siguientes:

Membrana de intercambio iónico (AEM)

Las membranas de intercambio deben presentar una alta conductividad a H^+ u OH^- , según sean utilizadas en PEMFC o AEMFC, además deben ser una barrera que evite la mezcla de combustible y gases y deben ser química y mecánicamente estables en las condiciones de operación. Estas membranas deben mantenerse hidratadas para que la conducción iónica tenga lugar, lo que limita la temperatura de operación de la celda [Barbir, 2006].

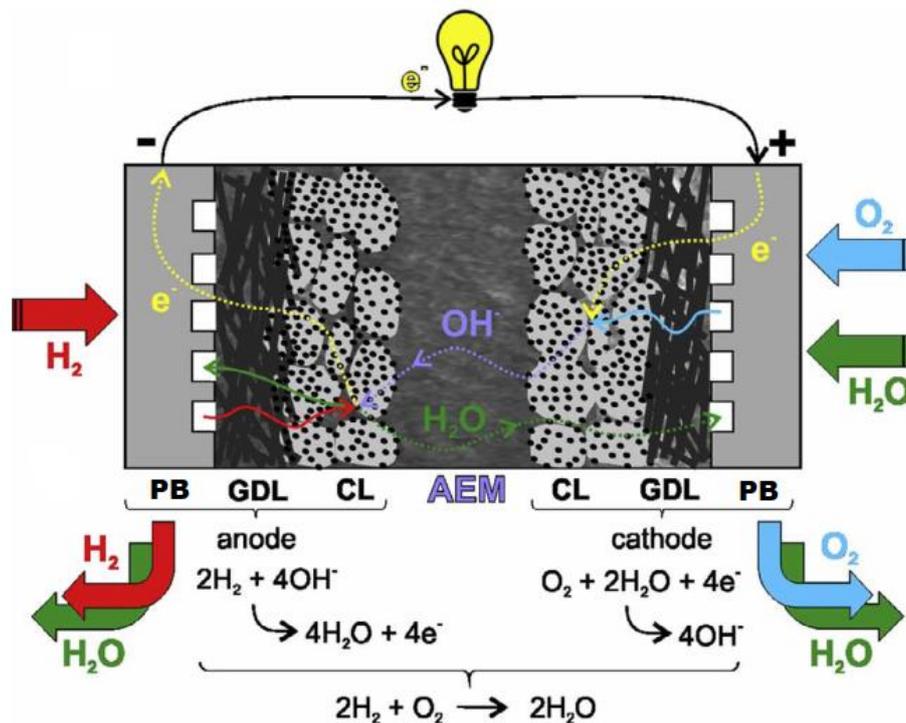


Ilustración 1.7: Esquema de las partes de una AEMFC [Osmieri, 2018]

Las membranas de intercambio protónico están basadas típicamente en el ionómero ácido sulfónico-perfluorocarbono (PSA), que es esencialmente un copolímero de tetrafluoreileno (TFE) y monómeros de perfluorosulfonato [Barbir, 2006]. El desarrollo de estas membranas comenzó en los años 60 de la mano de General Electric para ser utilizado por la NASA en sus vehículos espaciales. En el año 1967 se incorporó una nueva membrana polimérica llamada Nafion[®] desarrollada por Dupont, la cual se convirtió en el estándar hasta nuestros días [Larminie, 2003].

Las membranas de intercambio aniónico son polímeros constituidos por grupos catiónicos cargados positivamente, como grupos funcionales de amonio cuaternario, unidos a una estructura soporte polimérica [Osmieri, 2018]. El estudio de las membranas de intercambio aniónico ha comenzado con posterioridad, siendo uno de los primeros trabajos el de Agel en 2001. Desde entonces el número de publicaciones ha aumentado considerablemente, sobre todo a partir de 2010, consiguiéndose una mejora considerable de las prestaciones de las membranas [Dekel, 2018].

Electrodo o capa catalítica (CL)

Un electrodo de una pila de combustible es esencialmente una delgada lámina de catalizador situada entre la membrana polimérica y la capa de difusión de gases. En los electrodos tienen lugar las reacciones electroquímicas, más concretamente en la superficie de los catalizadores. En las reacciones participan tres tipos de especies: gases,

electrones e iones, los cuales deben tener acceso a la superficie del catalizador. Para maximizar la zona de reacción se puede aumentar la rugosidad de la superficie de la membrana, reducir el tamaño de las partículas de catalizador e incorporar ionómero dentro de la capa catalítica [Barbir, 2006].

Esta capa catalítica se puede preparar de dos maneras diferentes, se puede depositar sobre la membrana o bien sobre la capa de difusión de gases [Pettersson, 2006].

El platino es el catalizador de referencia utilizado tanto en el cátodo como en el ánodo, aunque el elevado precio de este metal, que puede llegar a suponer el 56% del coste total de la pila de combustible, hace que sea necesario reducir ese sobre coste con el fin de hacer asequible a la tecnología PEMFC [Z. Chen, 2011]. Dos estrategias se han utilizado para reducir los costes de la capa catalítica: reducir la carga de platino y utilizar catalizadores basados en materiales no nobles (NPMC).

Capa de difusión de gases (GDL)

La membrana polimérica y la capa catalítica se colocan entre dos capas de difusión de gases (GDL), que tienen diversas funciones. La GDL debe ser lo suficientemente porosa para permitir el flujo a su través de los gases reactivos, los productos y el agua formada. Además, debe ser un conductor eléctrico y térmico, debe tener unos poros lo suficientemente pequeños para evitar que las partículas de catalizador se introduzcan en la capa al montar el MEA, debe ser lo suficientemente rígido para soportar el MEA y flexible para mantener un buen contacto eléctrico con los platos bipolares. Los materiales utilizados como GDL suelen ser papeles de fibra de carbono [Barbir, 2006].

Platos terminales y bipolares (PB)

Los platos terminales se sitúan en la parte externa de la pila electroquímica mientras que los platos bipolares se sitúan entre dos celdas en serie de un stack. Estos platos o placas hacen la conexión eléctrica, por tanto, deben ser conductoras de la electricidad. Separan los gases entre celdas adyacentes, por lo que son impermeables a su flujo. Además, dan apoyo estructural a la pila, por lo que deben ser resistentes y en la medida de lo posible ligeros. Los platos deben ser conductores térmicos porque deben conducir el exceso de calor hasta los sistemas de refrigeración. Habitualmente se mecanizan unos canales que reparten el flujo de gases hasta las GDLs. Finalmente deben ser resistentes al ambiente del interior de la celda, bien sea ácido o alcalino [Barbir, 2006].

Los materiales comúnmente utilizados como platos bipolares son composites metálicos o composites carbonosos. Debido a que los metales no soportan las condiciones corrosivas de las celdas se aplica una capa con un material conductor y resistente, como grafito, polímeros conductores, metales nobles, etc. Otra solución consiste en el uso de materiales termoplásticos o resinas termoestables con materiales carbonosos y reforzados con fibras [Barbir, 2006].

I.3.3. Catalizadores para pilas de combustible

En la actualidad existen barreras tecnológicas y económicas para la implantación y difusión de las pilas de combustible de electrolito polimérico como son la lenta cinética de reducción de oxígeno y el elevado coste de los electrodos [Shao, 2013]. Los principales retos para el desarrollo de esta tecnología son:

- Mejorar la cinética en la reducción de oxígeno (reducir el sobrepotencial catódico).
- Reducir el coste disminuyendo el uso de metales nobles (Pt)
- Aumentar la durabilidad del sistema, y en particular de los electrodos y las membranas.

Las estrategias enfocadas en solucionar estos retos implican el desarrollo de electrocatalizadores de coste reducido y que presenten buena actividad electroquímica. Una de las vías para lograrlo consiste en reducir la carga de metal noble (Pt) dispersándolo en forma de nanopartículas sobre un soporte normalmente carbonoso. Los desarrollos llevados a cabo durante los últimos años han conseguido disminuir notablemente la cantidad de platino, pero su incremento de precio compromete esta estrategia, siendo una solución únicamente a corto plazo [Duan, 2015]. La segunda estrategia consiste en desarrollar electrocatalizadores libres de metales nobles con actividad comparable a la del platino, alta disponibilidad y bajo coste [Higgins, 2013].

En este sentido los materiales grafénicos son una familia de materiales cuya disponibilidad, bajo coste, alta estabilidad química y la posibilidad de modificar su estructura y propiedades electrónicas mediante estrategias de dopado los hace candidatos para sustituir a los catalizadores de metales nobles en las reacciones electroquímicas [Jiao, 2014].

I.4. Electrolizadores

El hidrógeno puede producirse de diferentes maneras como mediante electrólisis, reformado de combustibles fósiles y biocombustibles, craqueo de hidrocarburos, etc. Uno de los métodos comunes de producir hidrógeno utiliza electrolizadores [Revankar, 2014].

Los electrolizadores se han convertido en la alternativa para producir hidrógeno sin generar gases de efecto invernadero, pero requieren de costes de electricidad muy bajos para ser competitivos a día de hoy [Abbasi, 2019]. Su desarrollo está ligado al de las pilas de combustible, ya que éstas necesitan hidrógeno de alta pureza, el cuál es complicado de producir a partir de combustibles fósiles [Hoffmann, 2012].

Los electrolizadores son dispositivos electroquímicos que esencialmente funcionan a la inversa de una pila de combustible. En los electrolizadores tiene lugar la hidrólisis, que consiste en la separación del agua en hidrógeno, que se libera en el cátodo, y oxígeno, que se libera en el ánodo, aplicando corriente eléctrica. Aunque hay diferentes tipos de electrolizadores, todos ellos comparten la misma reacción global (ec I-6) [David, 2019].



Existen cuatro tipos principales de electrolizadores diferenciados por la naturaleza del electrolito:

- Electrolizadores de electrolito líquido alcalino (AE)
- Electrolizadores con membrana de intercambio de protones (PEME)
- Electrolizadores con membrana de intercambio de aniones (AEME)
- Electrolizadores de óxido sólido (SOE)

Los electrolizadores alcalinos (AE) están formados por dos electrodos sumergidos en una solución alcalina, normalmente hidróxido de potasio con una concentración de 25-30%, y separados por un diafragma que permite el paso del electrolito, pero previene la mezcla de los dos gases. Este tipo de tecnología es la más madura y es el electrolizador más utilizado a escala industrial [David, 2019].

Los PEME tienen una membrana polimérica de naturaleza ácida que intercambia H^+ entre el cátodo y el ánodo. La membrana junto con los dos electrodos forma el MEA, de forma análoga a la PEMFC.

Los AEME constituyen la tecnología menos madura y que se encuentra en pleno desarrollo. Tienen el mismo funcionamiento que los PEME, pero con la diferencia de que el ión que se transporta entre electrodos es OH^- .

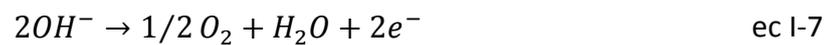
Los electrolizadores SOE, a diferencia de los tres anteriores, funcionan a alta temperatura. Estas altas temperaturas permiten obtener mejores eficiencias, sobre todo si se aprovecha el calor residual del proceso. Sin embargo, no está desarrollado

comercialmente debido a problemas de durabilidad asociado a las severas condiciones del proceso [David, 2019].

Los AEME tienen una serie de ventajas frente a los otros [David, 2019]:

- Tienen menores pérdidas óhmicas que los PEME porque las membranas de intercambio aniónico son más delgadas que las de intercambio catiónico.
- Las membranas alcalinas son más baratas que las ácidas.
- No trabajan en condiciones críticas como KOH concentrado en el caso de AE y altas temperaturas en el caso de SOE.
- No precipitan carbonatos debido a la ausencia de cationes metálicos.
- Son dispositivos más compactos que los AE.

Las reacciones que ocurren en un AEME son inversas a las que ocurren en las AEMFC. En el ánodo ocurre la reacción de evolución de oxígeno (OER) (ec I-7) y en el cátodo sucede la reacción de evolución de hidrógeno (HER) (ec I-8).



La Ilustración I.8 muestra las partes de un AEME, que son las mismas que se encuentran en una AEMFC: membrana de intercambio aniónico, capa catalítica o electrodo anódico y catódico, dos capas de difusión de gases y los platos terminales o bipolares.

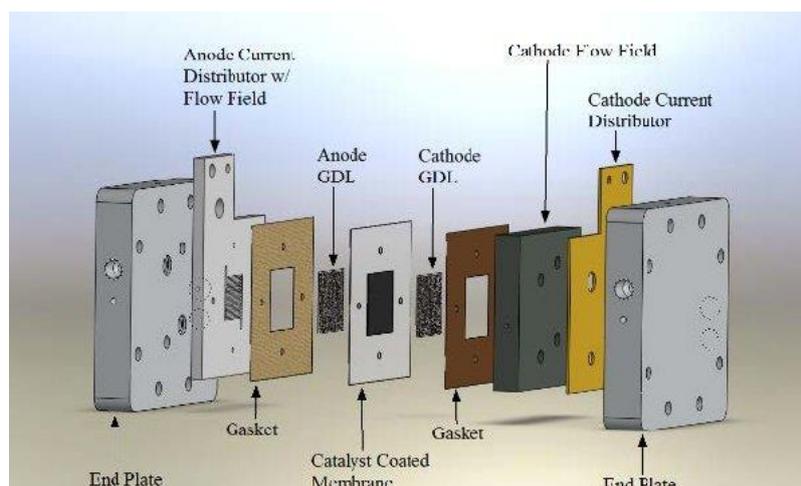


Ilustración I.8: Esquema de un electrolizador de membrana polimérica [Mo, 2014].

I.4.1. Catalizadores para electrolizadores

Los electrolizadores necesitan electrocatalizadores para incrementar la velocidad y reducir el sobrepotencial en las reacciones de HER y OER. Metales nobles del grupo del platino son los catalizadores de referencia en ambas reacciones [Abbas, 2019]. La HER ha sido ampliamente estudiada en medio ácido y se considera una reacción rápida y que ocurre con relativamente bajo sobrepotencial. Sin embargo, la cinética de la HER es bastante más lenta en medio alcalino, obteniéndose velocidades 2 órdenes de magnitud inferiores que en medio ácido para Pt, Ir, Pd y Rh [Abbas, 2019].

Al igual que sucede con las AEMFC, el desarrollo comercial de los AEME pasa por abaratar los costes asociados con los catalizadores. En este sentido se están llevando a cabo desarrollo de electrocatalizadores no nobles partiendo de dos enfoques. Por un lado, los metales de transición exhiben una actividad electrocatalítica con el hidrógeno en medio alcalino en función de la energía de enlace metal-hidrógeno. Por otro lado, la actividad hacia la HER puede aumentarse a partir de la preparación de composites que contienen soportes muy conductores, como los materiales grafénicos [Abbas, 2019].

I.5. Estructura de la Tesis y objetivos

La presente Tesis está estructurada en seis capítulos:

En el capítulo I se sitúan las tecnologías de pila de combustible y de electrolizadores en el contexto energético actual. Se describen los materiales grafénicos y se relacionan las propiedades que los hacen candidatos para su aplicación en procesos de conversión de energía.

En el capítulo II se describe la metodología experimental utilizada para la producción de los materiales grafénicos y los tratamientos a los que han sido sometidos. Se explican las técnicas de caracterización físico-químicas utilizadas y los análisis de actividad electrocatalítica realizados.

En el capítulo III se estudian los catalizadores de material grafénico dopado con nitrógeno. Se analiza la influencia de la temperatura de síntesis en sus propiedades fisicoquímicas y se estudia su actividad hacia la ORR y la HER.

En el capítulo IV se estudia el efecto del dopado con diferentes heteroátomos (boro, fósforo y azufre) en los catalizadores de material grafénico. Se analizan sus propiedades fisicoquímicas y se estudia su actividad hacia la ORR y la HER.

En el capítulo V se estudia el efecto de metales no nobles (hierro y cobalto) en los catalizadores de material grafénico dopado con nitrógeno. Se analizan las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores producidos. Se estudia su actividad hacia la ORR mediante técnicas electroquímicas básicas en semicelda y en configuración de celda completa en estación de ensayo de pila de combustible. Se estudia la estabilidad química en condiciones de ORR gracias a la técnica de XPS/EC quasi in situ y la resistencia a la degradación mediante estudios de estabilidad. Además, se estudia la actividad hacia la HER mediante técnicas electroquímicas básicas y mediante espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS).

En el capítulo VI se resumen las conclusiones principales extraídas del trabajo desarrollado en esta Tesis.

Los objetivos generales de la Tesis son los siguientes:

1. Estudiar el efecto del dopado de materiales grafénicos con nitrógeno, boro, azufre y fósforo en la actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno.
2. Estudiar el efecto del dopado de materiales grafénicos con nitrógeno, boro, azufre y fósforo en la actividad hacia la reacción de evolución de hidrógeno.
3. Estudiar la actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno de composites formados por materiales grafénicos dopados y por metales de transición.
4. Estudiar la actividad hacia la reacción de evolución de hidrógeno de composites formados por materiales grafénicos dopados y por metales de transición.

I.6. Bibliografía

- Abbasi, R., Setzler, B. P., Lin, S., Wang, J., Zhao, Y., Xu, H., ... Yan, Y. (2019). A Roadmap to Low-Cost Hydrogen with Hydroxide Exchange Membrane Electrolyzers. *Advanced Materials*, 31(31), 1–14.
- Arico, A., Baglio, V., & Antonucci, V. (2010). *Direct methanol fuel cells*. New York.
- Barbir, F. (2006). PEM Fuel Cells BT - Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization. In Nigel Sammes (Ed.) (pp. 27–51). Springer London.
- Brownson, D. a. C., & Banks, C. E. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry*.
- Chen, D., Tang, L., & Li, J. (2010). Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3157–3180.
- Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L., & Zhang, J. (2011). A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy and Environmental Science*, 4(9), 3167–3192.
- David, M., Ocampo-Martínez, C., & Sánchez-Peña, R. (2019). Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *Journal of Energy Storage*, 23, 392–403.
- Dekel, D. R. (2018). Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 375, 158–169.
- Duan, J., Chen, S., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes. *ACS Catalysis*, 5(9), 5207–5234.
- EG&G Technical Services Inc. (2004). *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*. U.S. Department of Energy. Office of Fossil Energy. National Energy Technology Laboratory. Morgantown, West Virginia.
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2009). The rise of graphene. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 11–19.
- Higgins, D., & Chen, Z. (2013). Recent development of non-precious metal catalysts. In M. Shao (Ed.), *Electrocatalysis in fuel cells: A non- and low- Platinum approach* (Vol. 9, pp. 247–269). London: Springer.
- Hoffmann, P. (2012). *Tomorrow's energy : hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*. MIT Press.
- IEA. (2014). *Technology Roadmap- Energy Storage*. París. Retrieved from <https://webstore.iea.org/>
- IEA. (2015). *Technology Roadmap-Hydrogen and Fuel Cells*. París. Retrieved from <http://www.aeh2.org/>
- IPCC — Intergovernmental Panel on Climate Change. (n.d.). Retrieved January 30, 2020, from <https://www.ipcc.ch/>

- IRENA. (2018). Global Energy Transformation- A Roadmap to 2050. Abu Dhabi. Retrieved from <https://www.irena.org/>
- Jiao, Y., Zheng, Y., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2014). Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: A roadmap to achieve the best performance. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11), 4394–4403.
- Ladewig, B. P., Jiang, S. P., & Yan, Y. (2015). *Materials for Low-Temperature Fuel Cells*. Materials for Low-Temperature Fuel Cells.
- Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. J. Wiley.
- Menendez, R., & Blanco, C. (2014). *El grafeno*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- MITECO. (2020). ACUERDO DE CONSEJO DE MINISTROS POR EL QUE SE APRUEBA LA DECLARACIÓN DEL GOBIERNO ANTE LA EMERGENCIA CLIMÁTICA Y AMBIENTAL.
- Mo, J., Steen, S. M., & Zhang, F. Y. (2014). X-ray diffraction studies on material corrosions in renewable energy storage electrolyzers. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 548, p. 012061). Institute of Physics Publishing.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666–669.
- Osmieri, L., Pezzolato, L., & Specchia, S. (2018). Recent trends on the application of PGM-free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 9, 240–256.
- Pettersson, J., Ramsey, B., & Harrison, D. (2006). A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 157(1), 28–34.
- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 14(3), 271–279.
- Revankar, S., & Majumdar, P. (2014). *Fuel Cells : Principles, Design, and Analysis*. CRC Press.
- Sammes, N. (2006). *Fuel cell technology: reaching towards commercialization*. Springer.
- Shao, M. (2013). *Electrocatalysis in fuel cells: A non- and low- Platinum approach*. Electrocatalysis in fuel cells: A non- and low- Platinum approach.
- Wang, J. T., Chen, C., & Kawazoe, Y. (2013). New carbon allotropes with helical chains of complementary chirality connected by ethene-type π -conjugation. *Scientific Reports*, 3(1), 1–6.

Capítulo II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

II.1. Métodos de síntesis

II.1.1. Síntesis de óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) se ha sintetizado siguiendo una de las variaciones del método de Hummers [Hummers, 1958]. Hummers y Offeman simplificaron la producción de óxido de grafeno, en su método el grafeno es atacado con KMnO_4 y NaNO_3 en un medio de H_2SO_4 concentrado, generando en este caso gases tóxicos tipo NO_x . En el método modificado se ha aumentado la cantidad de KMnO_4 y se ha prescindido del NaNO_3 , consiguiendo la oxidación del grafeno sin producir emisiones tóxicas.

El método realizado en este estudio es el siguiente. Un matraz con 1,0 g de grafeno se sumerge en un baño de hielo y se adicionan 30 ml de H_2SO_4 concentrado. Se añaden lentamente 3,5 g de KMnO_4 sobre la solución fría y se deja en agitación durante 1 hora. La mezcla se saca del baño de hielo y se mantiene a 35°C durante 1 hora. A continuación, se añaden lentamente 52 ml de agua ultrapura, lo que hace aumentar la temperatura rápidamente. La solución se mantiene a 98°C durante 15 minutos. Finalmente se añaden 140 ml de agua ultrapura y lentamente 1,25 ml de H_2O_2 al 30% para terminar la reacción. Para finalizar el óxido de grafeno es lavado utilizando agua ultrapura y sucesivos pasos por centrífuga. Cuando el pH se encuentra cercano al neutro, el material obtenido se transfiere a una estufa y se seca a 60°C . Finalmente se obtiene el GO en forma de láminas.

II.1.2. Reducción de óxido de grafeno

La síntesis de óxido de grafeno implica la proliferación de grupos oxigenados en la red de grafeno de un modo aleatorio y no bien conocido. El GO tiene escasa actividad como electrocatalizador debido a su baja conductividad eléctrica, por lo que se hace necesario la eliminación de los grupos oxigenados para recuperar la estructura sp^2 del grafeno. Esto se consigue mediante la reducción del GO.

La reducción del GO se ha realizado siguiendo un método térmico. El GO obtenido mediante el método de Hummers modificado se encuentra en forma de papel con un grosor del orden de micrómetros. Tras el secado quedan restos de agua ocluida en su interior. Al aumentar la temperatura, esta agua aumenta su presión y rompe la estructura del papel de forma violenta, y como consecuencia las muestras se precipitan fuera de la barquilla. Para evitar este efecto se realiza un calentamiento lento que permite la salida no violenta del agua ocluida.

Las láminas de GO se han pulverizado en parte utilizando un mortero de ágata. Este material se coloca en una barquilla de porcelana y se introduce en un reactor tubular en atmósfera de nitrógeno. Se calienta el horno hasta 100°C siguiendo una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos. A continuación, se sube la temperatura hasta 180°C con una rampa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantiene durante 1 hora. Posteriormente se sube la temperatura hasta 250°C con una rampa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y se

mantiene durante 1 hora. En estas condiciones el agua ocluida habrá difundido al exterior de la estructura del material. Se termina aumentando hasta la temperatura deseada (600 o 800 °C) y se mantiene durante 2 horas. Para acabar se realiza un enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente. Durante todo el proceso se mantiene un flujo de 100 ml/min de nitrógeno.

II.1.3. Dopado de óxido de grafeno con heteroátomos

En esta tesis doctoral se ha realizado dopado con N, B, P y S. El proceso de dopado utilizado para todos los heteroátomos ha seguido la misma metodología. Se homogeniza el GO con los precursores y se realiza un tratamiento térmico en atmósfera inerte. En esta etapa se descomponen los grupos funcionales oxigenados del GO y se forman los enlaces con los heteroátomos.

II.1.3.1. Dopado con nitrógeno

Para el dopado con nitrógeno se ha utilizado urea como precursor de nitrógeno. La urea actúa como agente reductor y expansor, ya que el tratamiento térmico produce especies volátiles que además de reducir los grupos oxigenados, expanden mecánicamente el GO [Vikkisk, 2014]. La urea tiene una temperatura de fusión de 133 °C y comienza a descomponerse a aproximadamente 160 °C produciendo diversos intermedios como ácido ciánico, biuret, ácido cianúrico, amoníaco, cianamida, melamina, y otras triazinas que finalmente producen nitruro de carbono [Liu, 2011; Schaber, 2004]. Además, presenta otras ventajas como la escasa peligrosidad y facilidad de manejo, si se compara con el uso de NH_3 , que es el precursor utilizado por los primeros estudios de dopado con nitrógeno.



Ilustración II.1. Horno horizontal utilizado para los tratamientos térmicos.

Se han dispersado 500 mg de láminas de GO en 25 ml de agua ultrapura y se mantiene en agitación durante 5 minutos. Se añaden 5 g de urea y se mantiene la agitación

durante 5 minutos más. Se introduce en ultrasonidos durante 30 minutos. Seguidamente se seca en estufa a 60 °C durante una noche. El material se pasa por un mortero de porcelana hasta conseguir una consistencia fina y homogénea. El sólido se introduce en un horno para realizar un tratamiento térmico. El controlador de temperatura se programa con una rampa de 5 °C/min hasta 100 °C y se mantiene esa temperatura durante 30 minutos para eliminar los posibles restos de agua presente. Tras esto se realiza una subida de temperatura a 5 °C/min manteniendo la temperatura final durante 2 horas. Todo el tratamiento se realiza bajo corriente de N₂ de 100 ml/min. Una vez terminado el tratamiento térmico se deja enfriar y se lava el material con una solución NaOH diluida para eliminar los residuos de intermedios nitrogenados que pueda quedar. Como último paso el material se seca en estufa a 60 °C durante una noche y se pasa por mortero de ágata.

II.1.3.2. Dopado con boro

En la bibliografía, el dopado con boro con métodos térmicos en estado sólido se ha realizado principalmente utilizando H₃BO₃, B₂O₃ y B₄C como precursores [Agnoli, 2016]. H₃BO₃ es la forma hidratada del B₂O₃, con el objetivo de realizar un procedimiento similar al dopado con nitrógeno, que incluye una homogenización en líquido, se ha utilizado el compuesto hidratado (ácido bórico) en lugar del óxido bórico.

La síntesis de óxido de grafeno reducido dopado con boro consiste en la dispersión de 125 mg de láminas de GO en 15 ml de agua ultrapura. Esta mezcla se mantiene en agitación durante 5 minutos. Tras esto se añaden 375 mg de ácido bórico y se continúa agitando durante 5 minutos más. Se sumerge la mezcla en el baño de ultrasonidos durante 30 minutos y se seca en estufa a 60 °C una noche. Una vez seca la mezcla se homogeniza con la ayuda de un mortero y se introduce en el horno para realizar el tratamiento térmico. Se utiliza una rampa de 5 °C/min, se mantiene durante 30 minutos a 100 °C para eliminar la humedad y se continúa subiendo a 5 °C/min hasta la temperatura final y se mantiene durante 2 horas. Todo el tratamiento se realiza bajo corriente de N₂ de 100 ml/min. Una vez fría el material se homogeniza con la ayuda de un mortero de ágata. El B₂O₃ es poco soluble en agua fría, mientras que es algo soluble en agua caliente, así que para extraer los posibles restos de sales de boro se lava con agua ultrapura caliente. Finalmente se seca el material recogido en estufa y se pasa por mortero de ágata.

II.1.3.3. Dopado con fósforo

Para el dopado con fósforo se han utilizado dos precursores de diferente naturaleza, citados en la bibliografía: H₃PO₄ y trifenilfosfina (TPP) [Duan, 2015]. La principal diferencia en el procedimiento experimental es que TPP es insoluble en agua, por lo que la etapa inicial de homogenización se realiza en etanol.

Para la síntesis con ácido ortofosfórico como precursor, se utiliza el siguiente método. Se dispersan 125 mg de láminas de GO en agua ultrapura y se pone en agitación durante 5 minutos. Se añaden 125 mg de ácido ortofosfórico y se continúa agitando durante 5 minutos más. Se introduce la mezcla en el baño de ultrasonidos durante 30 minutos y se envía a la estufa a 60 °C una noche. El material en polvo se introduce el material en horno, se programa una rampa de 5 °C/min hasta 100 °C y se mantiene esa temperatura durante 30 minutos para eliminar los posibles restos de agua. Tras esto se realiza una subida de temperatura a 5 °C/min manteniendo la temperatura final durante 2 horas. Todo el tratamiento se realiza bajo corriente de N₂ de 100 ml/min. Una vez fría la muestra se lava con agua ultrapura. Finalmente se seca el material y se pasa por un mortero de ágata.

Para la síntesis con TPP se utilizan 125 mg de láminas de GO que se dispersan en etanol y se pone en agitación durante 5 minutos. Se añaden 375 mg de TPP y se continúa agitando durante 5 minutos más. Se introduce la mezcla en el baño de ultrasonidos durante 30 minutos y se envía a la estufa a 60 °C una noche. Se introduce el material en el horno, se programa una rampa de 5 °C/min hasta 100 °C y se mantiene esa temperatura durante 30 minutos para eliminar los posibles restos de etanol. A continuación se sube la temperatura hasta las condiciones finales a 5 °C/min manteniendo la temperatura final durante 2 horas. Todo el tratamiento se realiza bajo corriente de N₂ de 100 ml/min. Una vez fría la muestra se lava con etanol y finalmente se seca el material y se pasa por un mortero de ágata.

II.1.3.4. Dopado con azufre

Para el dopado con azufre se ha utilizado azufre elemental como precursor.

Se realiza una mezcla en fase sólida, ya que el azufre es insoluble en agua. En este caso 200 mg de láminas de GO se mezclan con 800 mg de azufre elemental utilizando un mortero de ágata hasta conseguir una mezcla uniforme. Se introduce la mezcla en un horno, se programa una rampa de 5 °C/min hasta 100 °C y se mantiene esa temperatura durante 30 minutos seguido de una subida de temperatura hasta las condiciones finales a 5 °C/min manteniendo la temperatura final durante 2 horas. Todo el tratamiento se realiza bajo corriente de N₂ de 100 ml/min. Una vez fría la muestra se lava con CS₂ para extraer los restos de azufre y posteriormente con etanol para extraer todo el CS₂. Finalmente se seca el material y se pasa por un mortero de ágata.

II.1.4. Decorado de materiales grafénicos con metales de transición

La introducción de metal en el material grafénico preparado se realiza mediante el método de impregnación.

En este método, 200 mg de material grafénico se dispersan en un matraz con 200 ml de agua con ayuda de ultrasonidos durante 30 minutos, tras esto se mantiene en agitación

durante 12 horas. Posteriormente se añade lentamente una disolución de los precursores metálicos (FeCl_2 y/o CoCl_2) mientras se mantiene en ultrasonidos. Posteriormente se ajusta el pH utilizando una disolución de NaOH para llegar a pH 5,7 para el caso del hierro, a pH 6 para el caso del cobalto y a pH 8 en el caso de añadir precursores de ambos metales y se mantiene en agitación durante 12 horas. Tras esto se introduce la mezcla en el baño de ultrasonidos, se añade lentamente una disolución de 75 mg de borohidruro de sodio y se mantiene en agitación durante 12 horas. Finalmente se realiza una filtración a vacío y el sólido obtenido se seca en estufa a 60 °C. Una vez seco se pasa por mortero de ágata.

La segunda etapa del proceso es el tratamiento térmico en horno. Para ello la muestra se introduce en horno. Se aplican 100 °C durante 30 minutos y posteriormente 800 °C durante dos horas, la rampa utilizada es de 5 °C/min. Todo el tratamiento se realiza bajo corriente de N_2 de 100 ml/min. La muestra una vez fría se muele con mortero de ágata.

La tercera etapa que se realiza es un lavado con ácido. La muestra se introduce en un vaso con 50 ml de una disolución de HClO_4 0,1M a 60 °C. Se mantiene en agitación durante 15 minutos, se realiza una filtración a vacío y lavado utilizando 400 ml de agua. El sólido recogido se envía a estufa a 60 °C y se muele con mortero de ágata.

II.1.5. Preparación de nitruro de carbono

El nitruro de carbono se ha preparado mediante calcinamiento de urea.

En este proceso se introducen 5 gramos de urea en un crisol cerámico cerrado y se somete a 500 °C durante 2 horas con rampa de calentamiento de 10 °C/minuto. El material amarillento obtenido se lava con una disolución de HNO_3 0,1 M y agua ultrapura para eliminar posibles restos alcalinos adsorbidos en la superficie. Finalmente se seca en estufa a 60 °C.

II.2. Técnicas de caracterización fisicoquímicas

A continuación, se presentan todas las técnicas de caracterización fisicoquímica empleadas durante la Tesis Doctoral. Tal como se indica en la descripción de cada técnica experimental, la caracterización se realizó en el Instituto de Carboquímica, en la Universidad de Zaragoza, en la Universidad de La Laguna y en la Universidad de Padua.

II.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X permite estudiar muestras sólidas de estructura periódica. En esta técnica un haz de rayos X penetra en el material y choca con los átomos que forman su estructura. Los rayos difractados por el cristal provienen de la superficie del material y de su interior, recorriendo cada rayo una distancia diferente en cada caso. Cuando la diferencia de distancia recorrida por un rayo difractado es múltiplo de la longitud de onda, las señales están en fase y se produce una interferencia constructiva entre ellas. En caso contrario se produce una interferencia destructiva y los rayos difractados se destruyen entre sí. En el diagrama de difracción o difractograma se representa la intensidad de los rayos difractados frente al ángulo de incidencia [Goberna, 2011]. A partir de la posición y la intensidad relativa de los picos se obtiene un patrón de difracción que es único de cada sustancia, permitiendo diferenciar formas alotrópicas. A partir de la posición de los picos y utilizando la ley de Bragg (ec II-1) se puede calcular la distancia entre diferentes planos cristalinos. El tamaño de las partículas cristalinas puede estimarse a partir de las anchuras de sus picos de difracción utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (ec II-2) [Goberna, 2011].

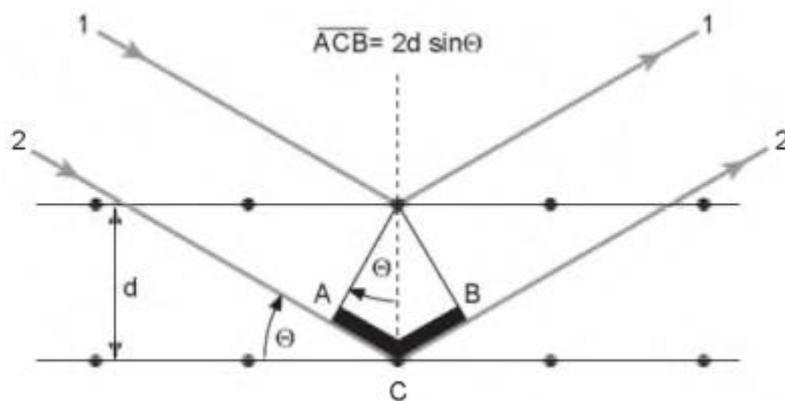


Ilustración II.2. Representación del haz de rayos X incidente y difractado en un cristal y deducción de la ley de Bragg [Goberna, 2011].

$$d = \frac{n * \lambda}{2 * \sin 2\theta} \quad \text{ec II-1}$$

$$L_c = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad \text{ec II-2}$$

La difracción de rayos X es especialmente útil para analizar la estructura cristalina de los materiales de carbono. El grafito presenta un pico principal a ángulo 2θ en torno a 26° , que corresponde con la familia de planos (002). El desplazamiento de ese pico hacia ángulos más bajos indica un aumento de la distancia interplanar, mientras que el ensanchamiento del pico indica la disminución del dominio cristalino. La aplicación de la ecuación de Bragg al plano (002) (ec II-1), utilizando $n=1$, permite identificar la distancia entre las láminas de grafenos. Mientras que la ecuación Debye-Scherrer (ec II-2), siendo $k=0,89$ y β_{002} el ancho total a mitad de altura del pico (002), indica el tamaño medio de cristal. Utilizando los resultados de ambas (ec II-3) se puede obtener el número medio de capas del material grafénico.

$$\text{Número medio de capas} = 1 + \frac{L_c}{d} \quad \text{ec II-3}$$

La técnica puede ser utilizada también para identificar partículas metálicas de estructura cristalina mediante comparación del diagrama de difracción con los patrones procedentes de las bases de datos. Además la ecuación Debye-Scherrer (ec II-2) permite obtener el tamaño medio del cristal de las partículas metálicas.



Ilustración II.3. Equipo de Difracción de rayos X.

En esta Tesis se utilizaron dos difractómetros:

- Bruker AXS D8 Advance, con configuración θ - θ y radiación Cu-K α , presente en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.
- Panalytical X'Pert PRO, utilizando un haz Cu-K α , presente en SEGAI de la Universidad de La Laguna.

II.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico que se produce al interactuar la materia y los fotones. Una muestra es irradiada con fotones con una energía conocida superior a la de ligadura de los electrones de los átomos. Un fotón transfiere toda su energía a un electrón de un determinado orbital atómico y éste sale de la muestra con una energía cinética según ec II-4, donde E_{med} es la energía cinética del fotoelectrón expulsado, $h\nu$ es la energía de la radiación incidente y E_b es la energía de enlace. El espectro obtenido representa la intensidad de la señal frente a la energía de ligadura, y mediante éste se pueden identificar todos los elementos excepto H y He, determinar la composición superficial, y conocer el entorno molecular del átomo (estado de oxidación, átomos vecinos, etc) [Goberna, 2011]. Únicamente se obtiene información de las capas más externas del sólido (10 nm), ya que los fotoelectrones que provienen de capas internas no pueden abandonar el material.

En esta tesis se utilizaron dos equipos de espectroscopia:

- Equipo ESCA + OMICRON con fuente de radiación de Mg ($h\nu = 1253.6$ eV), del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.
- Equipo EA 125 OMICRON situado en el Departamento de Ciencias Químicas de la Universidad de Padova.

Los espectros han sido analizados utilizando el programa CasaXPS considerando los factores de sensibilidad proporcionados por la base de datos del programa. Se ha realizado una corrección de línea base tipo Shirley y ajuste a curva 70% Gaussiana/30% Lorentziana. Se ha corregido el efecto de carga de los espectros considerando que la energía del enlace C-C es 284,6 eV.

$$E_{med} = h\nu - E_b \quad \text{ec II-4}$$

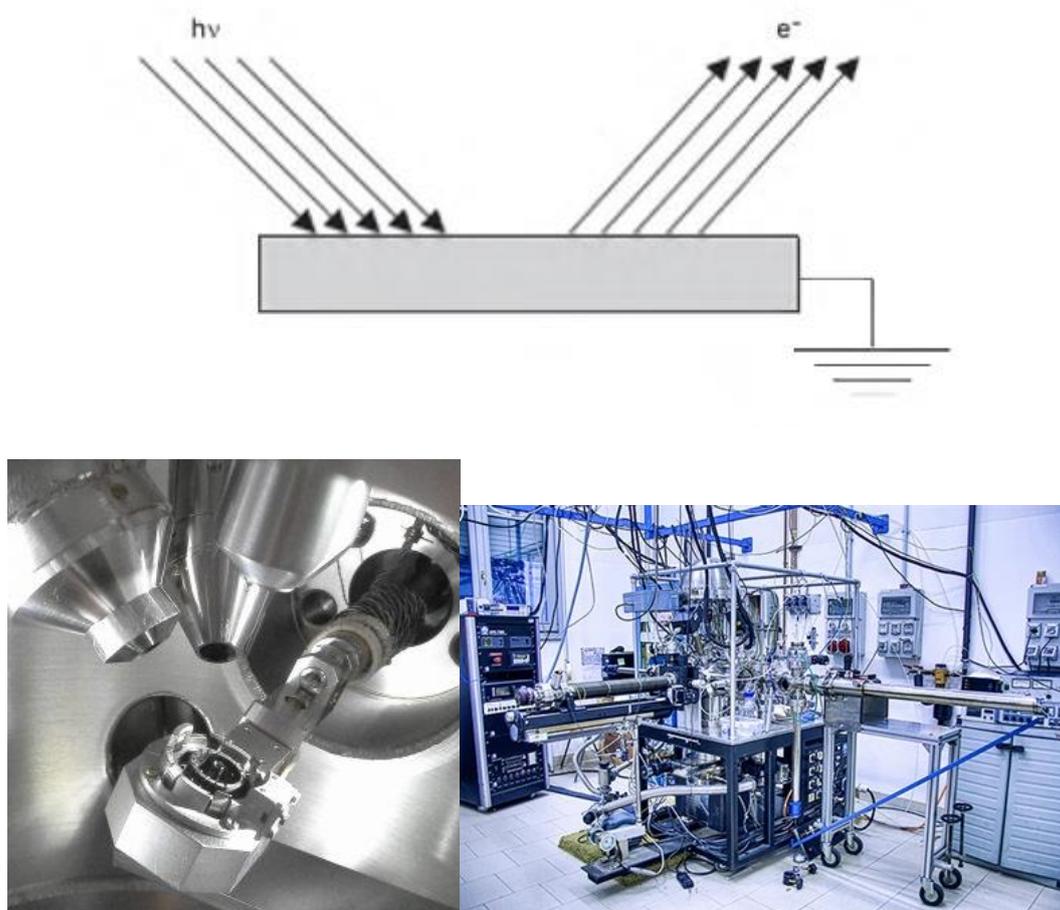


Ilustración II.4. Fotones incidentes y electrones expulsados durante el efecto fotoeléctrico (arriba), vista interior de la cámara de ultra alto vacío (izquierda) y equipo de análisis XPS (derecha).

II.2.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica muy útil para analizar la estructura de los materiales de carbono [Ferrari, 2007]. Al incidir un fotón sobre una molécula, ésta se excita adquiriendo un estado energético superior, y a continuación se relaja emitiendo energía. En la mayoría de los casos, la relajación libera una energía igual a la absorbida (radiación elástica), pero una de cada millón de veces la energía dispersada es diferente a la absorbida, produciendo una radiación inelástica [Goberna, 2011]. En un espectro Raman se representa la intensidad de la radiación dispersada frente al desplazamiento entre la energía del haz incidente y del dispersado (radiación inelástica), obteniéndose bandas que son consecuencia de las frecuencias de vibración que experimenta la muestra.

Los materiales de grafiticos presentan bandas de especial interés en la zona de primer orden del espectro ($1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$), cuya señal se puede deconvolucionar como la suma de 5 curvas lorentzianas [Kaniyoor, 2012; Torres, 2015]. La banda G, aparece en torno a 1600 cm^{-1} , y está relacionada con el orden grafitico y los enlaces atómicos sp^2 .

La banda D, aparece en torno a 1350 cm^{-1} , es consecuencia de los modos de vibración de los anillos y requiere de defectos para su activación. Además, otras contribuciones pueden encontrarse, como las bandas D', D'' e I. La banda D' se presenta como un hombro de la banda G a alrededor de 1610 cm^{-1} , D'' aparece aproximadamente a 1510 cm^{-1} e I entre 1200 y 1260 cm^{-1} . Todas ellas asociadas a diferentes defectos estructurales del material [Cuesta, 1994; Ferrari, 2007]. La relación entre las intensidades de las bandas D y G se expresa como la ratio (I_D/I_G), la cual se utiliza para evaluar el grado de desorden del material carbonoso. Otro parámetro de interés es el tamaño medio de las láminas (L_a), este valor puede obtenerse a partir de la ecuación de Tuinstra-Koenig (ec II-5), que indica que a mayor relación I_D/I_G , menor es el tamaño de cristal en la dirección a [Tuinstra, 1970].

$$L_a = (2.4 * 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad \text{ec II-5}$$



Ilustración II.5: Equipo de análisis por espectroscopia Raman.

En esta Tesis se utilizó un equipo Horiba Jobin Yvon HR800 UV con láser a 532 nm del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.

II.2.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. En esta técnica se puede modificar la velocidad de calentamiento y la atmósfera en la que se realiza el análisis. La curva obtenida proporciona información sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra original y de los intermedios que puedan formarse durante el análisis [Goberna, 2011].

En esta Tesis se ha utilizado una termobalanza Libra F1 de Netzsch del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.



Ilustración II.6. Equipo de análisis de termobalanza.

II.2.5. Análisis Químico

Se han utilizado principalmente dos técnicas para identificar la composición de los electrocatalizadores estudiados en este trabajo. Asimismo, se ha utilizado la técnica EDX para realizar determinaciones preliminares de la composición.

II.2.5.1. Análisis elemental

El principal método para determinar carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre es la microcombustión. La caracterización se realiza en atmósfera de oxígeno puro y se generan dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno y óxidos de nitrógeno y de azufre, los cuáles son analizados. Para la determinación del contenido en oxígeno se realiza una pirólisis de la muestra en atmósfera de helio. Todo el oxígeno se transforma en dióxido de carbono y se mide [Goberna, 2011].



Ilustración II.7. Equipo de análisis elemental.

En esta Tesis se ha utilizado un equipo Thermo FlashEA 1112 del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.

II.2.5.2. Análisis mediante ICP-AES

En esta técnica un material es excitado mediante plasma y se analiza la radiación emitida durante la relajación. En primer lugar, la muestra debe ser preparada mediante digestión para luego ser introducida en la antorcha de plasma en forma de aerosol. En el plasma el material se nebuliza, se atomiza y finalmente los iones generados son analizados mediante espectroscopia de emisión atómica [Goberna, 2011].



Ilustración II.8. Equipo de análisis ICP.

En esta Tesis se ha utilizado un espectrómetro SPECTROBLUE de AMETEK del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.

II.2.6. Microscopía electrónica de barrido SEM

La microscopía electrónica de barrido se basa en la formación de una imagen óptica a partir de la reflexión de los haces de electrones que se envían a una muestra. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, se produce una interacción entre ambos, dando lugar a electrones secundarios y retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (<50 eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente, y generan una imagen tridimensional de la muestra. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Éstos últimos revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste [Goberna, 2011].

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología, estructura y tamaño de las partículas de la muestra.

En esta Tesis las observaciones se han realizado en un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.



Ilustración II.9. Microscopio SEM Hitachi S-3400 N.

II.2.7. Microscopía electrónica de transmisión TEM

Esta técnica consiste en la elaboración de imágenes a partir de un haz de electrones acelerados que atraviesan una muestra. Los electrones del haz adquieren energía cinética debido a la gran diferencia de potencial y, al interactuar con la muestra éstos difractan, obteniéndose la imagen bien a partir de los electrones difractados o de los electrones que la atraviesan [Goberna, 2011]. Esta técnica es especialmente útil por el alto contraste entre los átomos metálicos y ofrece información acerca del tamaño de las partículas, la dispersión y morfología de las mismas.

Para preparar las muestras, el material en polvo se ha dispersado en etanol y se han depositado unas gotas sobre rejillas de cobre. Para la observación de materiales grafénicos sin partículas metálicas se ha realizado imagen TEM, para materiales con partículas metálicas se ha realizado STEM.



Ilustración II.10. Microscopios TEM JEOL-2000 FXII de la Universidad de Zaragoza (izquierda) y FEI Tecnai F30 del INA (derecha).

En esta Tesis se han obtenido imágenes utilizando dos microscopios: un JEOL-2000 FXII de la Universidad de Zaragoza y un FEI Tecnai F30 del Instituto Universitario de Investigación en Nanociencia de Aragón.

II.2.8. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX o EDS) es una técnica analítica, variante del conjunto de técnicas de fluorescencia, que utiliza un detector acoplado a un microscopio SEM o TEM y permite realizar un microanálisis químico. Es posible obtener información de la composición elemental en una muestra sirviéndose de que cada elemento produce energías características al ser irradiada por un cañón electrónico. La cantidad de cada elemento puede ser determinada a través de la relación de intensidades de los rayos X detectados [Goberna, 2011].

Los análisis EDX se realizaron en detectores acoplados a los microscopios SEM y TEM indicados anteriormente.

II.2.9. Estudios de fisorción: área superficial

La adsorción física de un gas por un sólido se debe a fuerzas atractivas entre las moléculas del gas y de la superficie del sólido y es una técnica usada para el estudio de la textura porosa de materiales en polvo. El método más utilizado para estudiar el área superficial y la distribución porosa de una muestra es el estudio de la isoterma de fisorción. La forma de la isoterma obtenida experimentalmente se puede asimilar a alguna de las formas de isotermas y cuatro tipos de histéresis que propone la IUPAC [Thommes, 2015]. Cada una de ellas es característica de un tipo de estructura. El área superficial puede calcularse hallando las condiciones en las que se construye una monocapa de adsorbato mediante el método BET (Brunauer, Emmett, Teller), [Brunauer, 1938]. El volumen de poro y distribución de tamaños puede calcularse utilizando la isoterma y un modelo adecuado, como la ecuación BJH [Barrett, 1951]. Para el análisis textural de muestras de carbono se utiliza el nitrógeno en su punto de ebullición (-196 °C) como adsorbato.

En esta tesis se ha utilizado un equipo ASAP 2020 de Micromeritics del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica para determinar el área superficial de los catalizadores.



Ilustración II.11. Equipo de análisis por fisisorción ASAP 2020.

II.3. Caracterización electroquímica

II.3.1. Equipos y configuraciones utilizadas

Para los ensayos electroquímicos convencionales de los catalizadores se utilizó una configuración de celda electroquímica de 3 electrodos. Para los estudios especiales: DEMS, XPS in situ y estación de pila de combustible se utilizaron configuraciones específicas.

II.3.1.1. Configuración convencional

Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente en una celda de vidrio como muestra la Ilustración II.12. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) preparado en el momento de la medida, con alambre de platino y relleno con el electrolito de fondo. Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito o un alambre de platino. Como electrodo de trabajo se utilizó una punta de electrodo de disco rotatorio (RDE) de carbón vítreo de 3 mm diámetro. El electrolito utilizado en todos los ensayos ha sido 0,1 M de NaOH, preparado con NaOH de alta pureza.

El electrodo de trabajo se ha preparado depositando 20 μl de tinta de catalizador sobre la punta pulida de carbón vítreo. La tinta se ha preparado dispersando 2 mg de catalizador con 15 μl de solución de Nafion[®] en 500 ml de disolvente IPA:H₂O 1:3 v:v y se ha puesto en ultrasonidos hasta dispersión completa del catalizador.

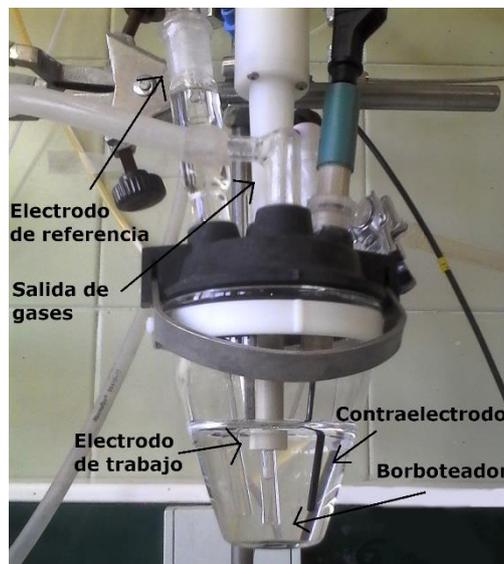


Ilustración II.12. Celda electroquímica de tres electrodos.

Los ensayos se realizaron con diversos potenciostatos-galvanostatos: Micro Autolab Type III disponible en los laboratorios de ULL e ICB, Autolab PGSTAT302 disponible en el laboratorio de ICB y Autolab PGSTAT101 disponible en laboratorio de la Universidad de Padua. Para controlar el sistema se utilizó el software NOVA2 de Metrohm Autolab.

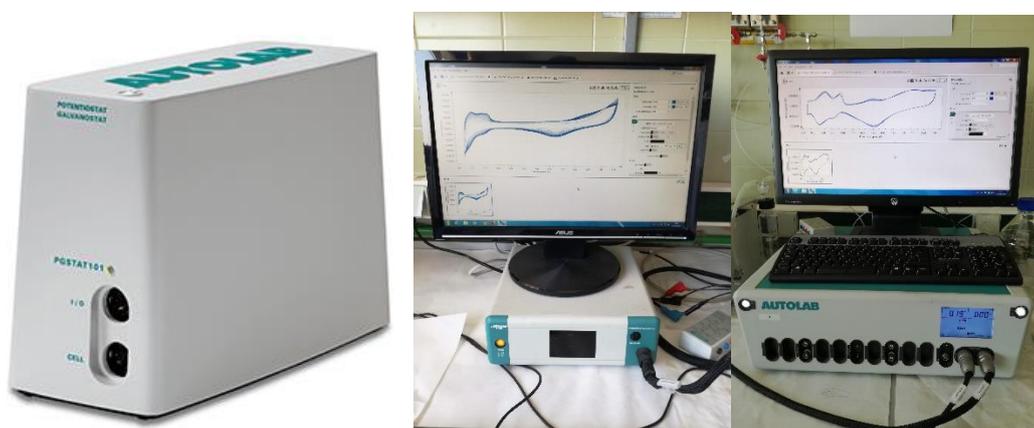


Ilustración II.13. Potenciostatos Autolab PGSTAT101 (izquierda), uAutolab tipo III (centro) y PGSTAT302 (derecha).

II.3.1.2. Ensayos en celda sobre papel de carbón

En la configuración convencional con RDE de 3mm de diámetro se utilizan 78 μg de catalizador en cada medida, lo que es insuficiente para realizar análisis fisicoquímicos tras los ensayos electroquímicos. Con el objetivo de disponer de una mayor cantidad de muestra que haya sufrido los procesos electroquímicos se han utilizado electrodos de mayor superficie.

El catalizador se ha depositado en forma de tinta sobre un electrodo de papel de carbón de 8,75 cm^2 . La tinta se ha preparado utilizando la cantidad mínima de aglutinante (6% en peso de sólido), para así evitar en lo posible que éste interfiera en la caracterización posterior. Se han tomado 25 mg de catalizador, 38 μl de solución de Nafion[®] y 1,5 ml de H₂O ultrapura. La tinta se ha depositado a 60 °C utilizando la técnica de pintado con pincel. Tras esto, el electrodo se ha secado en caliente a 180 °C aplicando presión.

Esta configuración se ha utilizado para realizar los estudios de durabilidad de los electrocatalizadores.

El ensayo se realizó a temperatura ambiente en una celda de vidrio como la mostrada en la Ilustración II.12. Como contraelectrodo se ha utilizado un alambre de platino, como electrodo de referencia un ECS y los electrodos de trabajo se han preparado con el método descrito anteriormente. El electrolito de fondo ha sido una solución de NaOH 0,1 M.



Ilustración II.14. Elementos utilizados para fabricar un electrodo de papel de carbón.

II.3.1.3. Configuración XPS/EC quasi in situ

Para las medidas quasi in situ de fotoemisión de rayos X (XPS) y electroquímica se ha utilizado un instrumento presente en el Departamento de Química de la Universidad de Padua al que se ha tenido acceso durante una estancia breve de investigación.

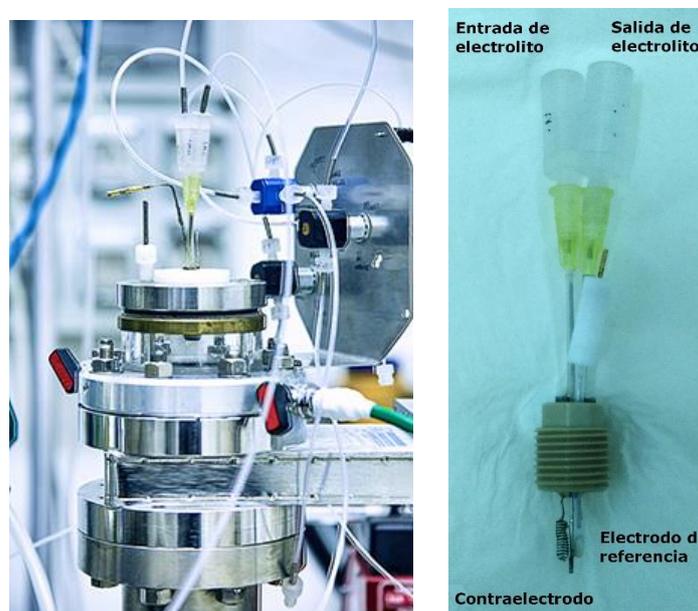


Ilustración II.15. Cámara electroquímica (izquierda) y celda electroquímica (derecha) utilizadas para las medidas quasi in situ XPS/EC.

El sistema consta de dos cámaras de ultra-alto vacío (UHV), la cámara XPS y la cámara electroquímica (EC), que están conectadas mediante un sistema de transferencia UHV-EC. Este sistema consta de dos manipuladores, uno horizontal que permite transferir la

muestra entre ambas cámaras y uno vertical que permite acoplar la muestra a la celda electroquímica. Las medidas XPS se han realizado usando una fuente de rayos X con dos ánodos no monocromáticos de Al K_{α} (1486,7 eV) y Mg K_{α} (1253,6 eV) y un analizador EA 125 Omicron. Las medidas de electroquímica se han realizado con una celda electroquímica de microflujo de PEEK, equipada con un hilo de platino que funciona como contraelectrodo, un electrodo capilar de Ag/AgCl/ Cl^{-} que actúa como electrodo de referencia y un electrodo de carbón vítreo en el que se deposita una tinta de catalizador como electrodo de trabajo. El electrolito se introduce en la celda con una bomba de jeringa N-1010 (Pump Systems Inc). La celda se controla mediante un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT101 y el software NOVA2 de Metrohm. Este sistema permite estudiar los cambios químicos y estructurales de las muestras en condiciones de reacción en función del potencial aplicado.

II.3.1.4. Espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS)

La espectroscopia de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas en fase gaseosa, que son posteriormente separados de acuerdo con su relación masa/carga. La técnica en la que el espectrómetro de masas se acopla a una celda electroquímica se denomina espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS).

La técnica DEMS permite determinar la formación de productos e intermedios volátiles generados durante la reacción electroquímica de estudio. Esto es especialmente útil cuando se producen varias reacciones a la vez, ya que se pueden relacionar la corriente iónica, originada por la especie medida en el espectrómetro, con la corriente faradaica obtenida en el potenciostato. Un parámetro a controlar es la velocidad de barrido a la que se realiza la voltametría cíclica para que no haya un desfase entre la corriente faradaica, medida con el potenciostato, y la corriente iónica, medida en el espectrómetro. Dicha velocidad viene limitada por el recorrido de las especies desde el electrodo de trabajo hasta el detector y que, al no ser un sistema comercial, es diferente en cada equipo.

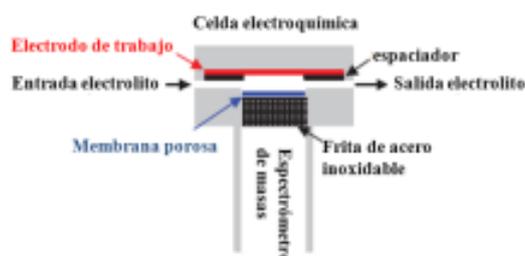


Ilustración II.16. Esquema de celda de flujo en capa delgada [Oberacher, 2015].

Desde que la técnica DEMS fue sugerida en 1971 [Bruckenstein, 1971], diversos diseños se han utilizado, siendo la configuración en capa delgada que se presenta en la Ilustración II.16 la que permite obtener una mayor flexibilidad en cuanto a los sistemas que se pueden estudiar y necesita menores cantidades de catalizador [Oberacher, 2015; Planes, 2007].

Las medidas se realizaron empleando una configuración de DEMS desarrollada por el Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis de la Universidad de La Laguna que aparece en la Ilustración II.17. Se ha utilizado una semicelda de tres electrodos de metacrilato a temperatura ambiente. La celda se controló mediante un potenciostato-galvanostato μ Autolab Type III y el software NOVA2 de Metrohm. Como contraelectrodo se ha utilizado una barra de carbón vítreo y como electrodo de referencia un RHE con 0,1 M NaOH como electrolito de soporte. Un disco de GC de 7 mm de diámetro al que se le ha depositado la tinta ha actuado como electrodo de trabajo. Una membrana hidrofóbica de PTFE (Gore-Tex®) se ha colocado en la interfase entre la celda y la cámara del espectrómetro de masas dejando una configuración de capa fina. Un espectrómetro de masas de la marca Omnistar Pfeiffer se ha posicionado en la relación masa carga (m/z) =2 para seguir la formación de H_2 usando un detector de copa de Faraday. Las corrientes se han corregido dividiendo las corrientes iónicas por la presión de vacío en la cámara de vacío del espectrómetro.



Ilustración II.17. Espectrómetro de masas acoplado a una celda electroquímica de la ULL.

II.3.1.5. Configuración en estación de pila de combustible

Los estudios para determinar la actividad hacia la ORR permiten obtener información sobre las propiedades de los catalizadores y sobre los mecanismos por los que ocurre la reacción. Sin embargo, las condiciones de operación en un dispositivo real son diferentes debido a varias razones. Por un lado, el oxígeno en una pila de combustible

es aportado en fase gas mientras que en una celda electroquímica se encuentra disuelto en el electrolito de fondo. Además, la integración del catalizador con la membrana de intercambio iónico y con la capa de difusión de gases debe ser considerada.

Para estudiar el comportamiento en un sistema de celda completa se ha utilizado una estación de ensayo de pila de combustible monocelda de la marca Fuel Cell Technologies Inc de 125W de potencia máxima (Ilustración II.18). La estación cuenta con controladores de temperatura de la celda, módulo de carga electrónica Keysight N3301A, sistema de adquisición de datos, sistema de impedancia, controladores para gases de alimentación de ánodo y cátodo y humidificadores con sistema de calentamiento. La celda de 5 cm² está fabricada con dos platos monopolares de grafito con canales de flujo mecanizados para la alimentación de gases al ensamblaje membrana-electrodos (MEA) y colectores de corriente chapados en oro, como se ve en la Ilustración II.18b.

Los electrodos han sido preparados depositando mediante spray una tinta de catalizador más ionómero de intercambio sobre un soporte que actúa como difusor de los gases o GDL. Como GDL se ha utilizado papel de carbón Sigracet® 39 BC. Para preparar la tinta se ha dispersado el catalizador en etanol, se ha añadido la cantidad de ionómero Fumion® FAA-3-SOLUT-10 adecuada y se ha mezclado con ultrasonidos hasta su dispersión. Se han fabricado electrodos utilizando los electrocatalizadores objeto de estudio y catalizador comercial de platino sobre carbono al 40% HISPEC® 4000.

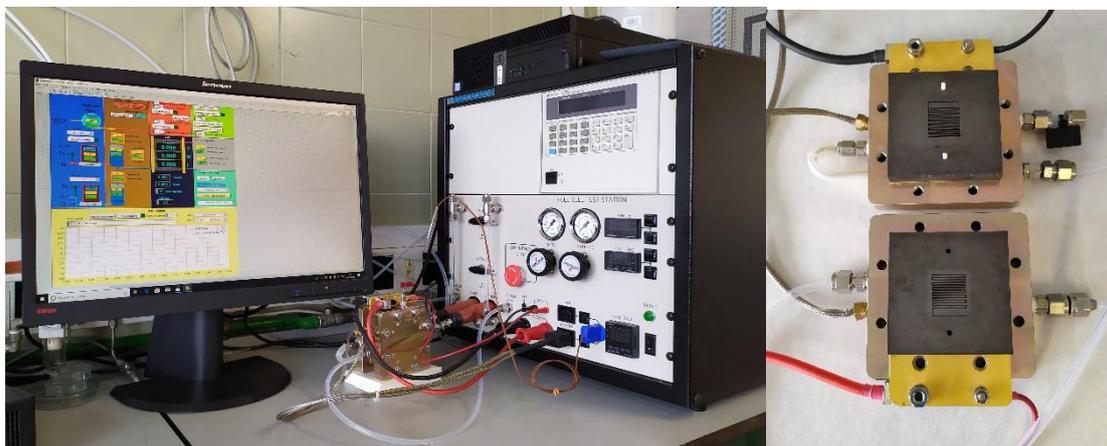


Ilustración II.18. Estación de ensayo de pila de combustible (izquierda) y placas de grafito con canales de flujo mecanizado (derecha).

Para completar el MEA se ha utilizado Fumapem® FAA-3-20. Esta membrana de intercambio aniónico está fabricada de polímero poliaromático con grupos de amonio cuaternario. La membrana se suministra con un anión de soporte (Br⁻) que ha sido intercambiado siguiendo las indicaciones del fabricante.

Las diferentes partes del MEA se han ensamblado directamente sobre las placas de grafito sin prensado previo.

II.3.2. Técnicas electroquímicas

II.3.2.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica de barrido de potencial reversible muy utilizada para obtener información preliminar sobre los procesos electroquímicos [Bard, 2001].

En esta técnica el potencial aplicado en el electrodo se varía con el tiempo de forma cíclica y se mide la intensidad de corriente. Cuando el barrido se inicia hacia potenciales positivos ($0 < t < \tau$), la variación del potencial con el tiempo se expresa mediante la ec II-6 y el barrido de retorno hacia potenciales negativos ($t > \tau$) con la ec II-7.

$$E = E_i + vt \quad \text{ec II-6}$$

$$E = E_i + v\tau - v(t - \tau) \quad \text{ec II-7}$$

Siendo E_i el potencial inicial, v la velocidad de barrido de potencial, t el tiempo transcurrido y τ el tiempo de inversión del potencial, como representa el gráfico de la Ilustración II.19.

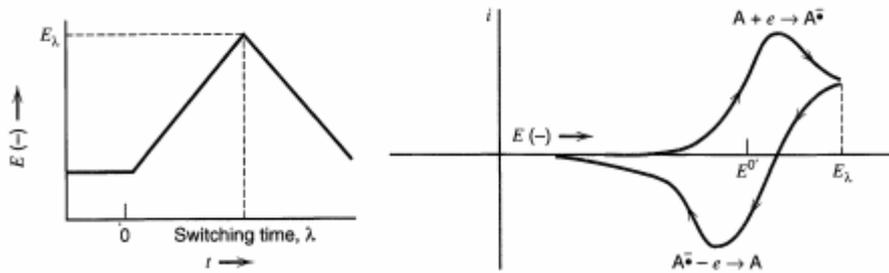


Ilustración II.19. Variación del potencial en función del tiempo (izquierda) y voltamperometría típica (derecha).

Los parámetros más importantes son los potenciales de inicio y de retorno, los cuáles determinan la fuerza impulsora en la transferencia de electrones, el estado de oxidación de las especies indicadas y las reacciones que ocurren en el electrodo [Goberna, 2011].

II.3.2.2. Voltametría de barrido lineal o de polarización.

La voltametría de barrido lineal (LSV) es una técnica de barrido de potencial no reversible, que en esencia es la mitad de un ciclo de CV [Bard, 2012].

En una LSV se suele aplicar un potencial de inicio en el cuál la reacción de interés no ocurre. El potencial se va variando hasta que el proceso de transferencia de carga

comienza y generalmente acaba un potencial en el que se alcanza un máximo de corriente, todo ello a una velocidad de barrido lo suficientemente lenta.

II.3.2.3. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la que se mide la corriente eléctrica en función del tiempo tras aplicar una perturbación en forma de salto de potencial. El experimento consiste en aplicar un potencial inicial donde generalmente no ocurre ninguna reacción faradaica y, por tanto, no circula corriente en el sistema. Posteriormente, se pasa instantáneamente a otro potencial donde la corriente corresponde al límite difusional y obedece a la ecuación de Cottrell (ec II-8) [Bard, 2012].

$$i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{ec II-8}$$

Donde $i_d(t)$ es la corriente limitada por difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo en un tiempo t , n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, D_0 es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y C_0^* es la concentración de la especie en el seno de la disolución.

Esta técnica se ha utilizado para estudiar la estabilidad de los catalizadores durante la reacción de interés.

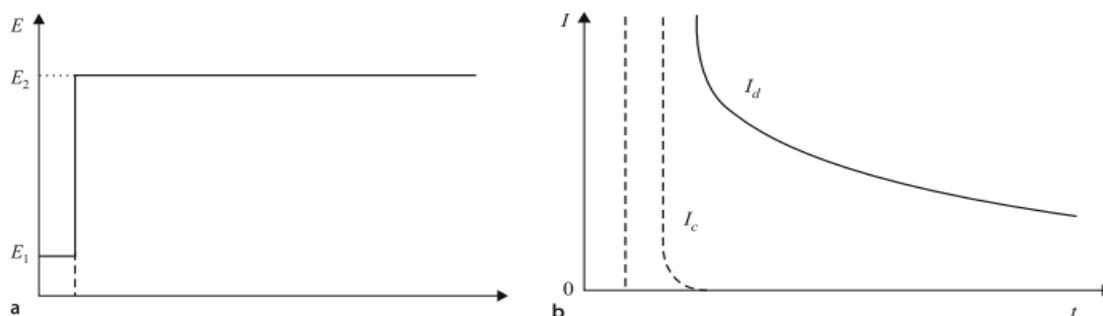


Ilustración II.20. Onda de potencial típica en una cronoamperometría (izquierda) y respuesta (derecha).

II.3.2.4. Espectrometría de impedancia electroquímica

La espectrometría de impedancia electroquímica (EIS), a diferencia de los métodos anteriormente descritos, están realizados mediante la aplicación de una corriente alterna en el sistema electroquímico.

Para realizar este estudio en primer lugar se aplica a la celda electroquímica una perturbación eléctrica de amplitud periódica. A continuación, se mide su respuesta

eléctrica sobre un intervalo de frecuencias de perturbación mediante un conversor de respuestas de frecuencia (FRA), que compara la señal con la original para calcular la amplitud y la fase de la respuesta. El diagrama de Nyquist (Ilustración II.21) representa la impedancia imaginaria frente a la real. De éste se puede obtener la resistencia óhmica del sistema R_{Ω} y la resistencia de transferencia de carga R_{ct} . La resistencia óhmica es un valor utilizado para realizar el tratamiento de Tafel.

A partir del estudio de las frecuencias se puede obtener un circuito equivalente (Ilustración II.21), cuyos componentes se asocian a las características del sistema electroquímico. La resistencia de la celda se asocia a una primera resistencia (R_{Ω}) y la doble capa eléctrica se comporta como un condensador (C_d) en paralelo con una impedancia (Z_w) que representa la transferencia de carga [Goberna, 2011].

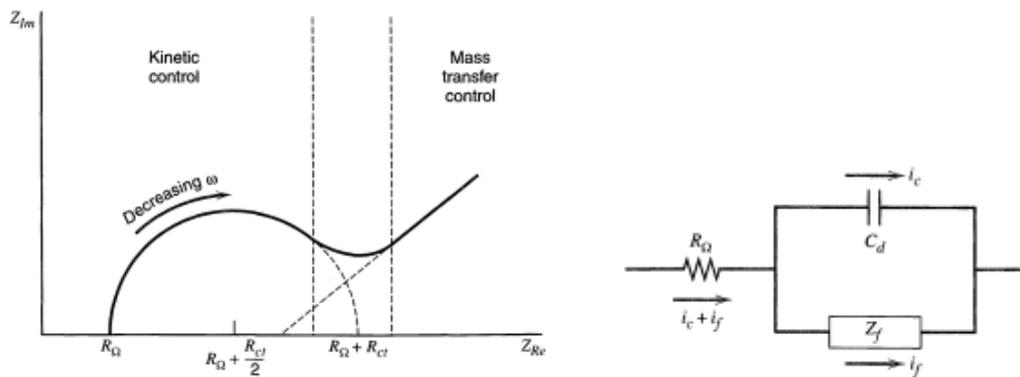


Ilustración II.21. Representación de Nyquist para impedancia de un proceso electroquímico (izquierda) y circuito equivalente (derecha).

II.3.2.5. Curvas de polarización galvanostática

Las curvas de polarización galvanostática son experimentos electroquímicos donde la corriente faradaica que pasa entre el ánodo y cátodo se mantiene constante o modificada de forma controlada. Como respuesta, el potencial del sistema varía en función del tiempo.

En esta Tesis se ha utilizado este experimento para determinar el comportamiento de los catalizadores en la estación de ensayo de pila de combustible. En este tipo de medidas se demanda una densidad de corriente al sistema y se mantiene constante durante un tiempo determinado hasta que el potencial se estabilice.

II.3.3. Estudio de reacción de reducción de oxígeno (ORR)

La mayor parte de los estudios hacia la ORR se han realizado en configuración convencional de celda de tres electrodos, utilizando como electrolito una solución de NaOH 0,1 M.

En primer lugar, el electrolito de NaOH 0,1 M se ha saturado con nitrógeno. A continuación, se realiza un primer acondicionamiento consistente en VCs entre +0,05 V y +1,0 V vs RHE a 0,2 V·s⁻¹. Se ejecutan al menos 30 ciclos hasta obtener un voltagrama estable. Tras esto se realiza una segunda etapa de acondicionamiento en la misma ventana de potencial, con al menos 5 ciclos a una velocidad de barrido de 0,02 V·s⁻¹.

Tras el acondicionamiento se realiza una voltimetría de barrido lineal (LSV) entre +1,0 V y +0,05 V vs RHE a una velocidad de barrido de 2 mV·s⁻¹ y con una velocidad de rotación del RDE de 1600 rpm.

Posteriormente se burbujea oxígeno en la celda hasta saturar el electrolito. Se realizan LSVs en la misma ventana de potencial y velocidad de barrido anterior a diferentes velocidades de rotación del RDE entre 400, 600, 900, 1600 y 2500 rpm.

Con la medida realizada en electrolito saturado en nitrógeno se obtiene la corriente asociada a los fenómenos de la doble capa. Este valor se resta a las corrientes medidas en electrolito saturado en oxígeno para obtener la corriente asociada a la ORR, y al que posteriormente se aplicará el tratamiento de Koutecky-Levich según la ec II-9.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^*} \quad \text{ec II-9}$$

Donde n es el número aparente de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, D₀ es el coeficiente de difusión, ω es la velocidad de rotación, ν es la viscosidad cinemática del electrolito y C₀^{*} es la concentración de las especies activas en el electrolito.

El tratamiento de Tafel (ec II-10) permite estudiar los mecanismos de reacción e identificar las etapas determinantes del proceso. Para ello se calcula el potencial sin caída óhmica que se obtiene aplicando la ley de Ohm según la ec II-11 y la densidad de corriente cinética (i_k) obtenida a partir de la ecuación de ec II-9.

$$E_{iR-free} = a + b \log(i_k) \quad \text{ec II-10}$$

$$E_{iR-free} = E_{exp} - \Delta E_{ohm} = E_{exp} - i * R_{\Omega} \quad \text{ec II-11}$$

Donde E_{exp} es el voltaje medido, ΔE_{ohm} es el sobrepotencial por caída óhmica, i es la corriente medida en la celda y R_Ω es la resistencia del circuito.

A partir del tratamiento de Tafel se obtiene la pendiente (b), que es el valor que hay que incrementar la sobretensión para conseguir que el proceso se haga 10 veces más rápido. Este valor se puede comparar con los datos teóricos para identificar la etapa

determinante del proceso. Utilizando el valor de la ordenada en el origen se puede calcular la densidad de corriente de intercambio para la ORR a partir de la ec II-12.

$$i_0 = 10^{\left(\frac{1,23-a}{b}\right)} \quad \text{ec II-12}$$

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores durante la ORR se utilizó un procedimiento consistente en 1000 ciclos de VCs entre +1,0 V y +0,4 V vs RHE a una velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹ en electrolito de NaOH 0,1 M saturado en oxígeno. Este ensayo se realizó en paralelo utilizando dos electrodos de trabajo. Por un lado se utilizó un electrodo de papel de carbón y por otro lado se utilizó un RDE. Al primero se le aplicaron únicamente los 1000 ciclos, mientras que al segundo se intercalaron medidas de LSV a 1600 rpm tras 50, 100, 200, 500 y 1000 ciclos.

II.3.4. Estudio de reacción de evolución de hidrógeno (HER)

Para el estudio preliminar de la HER se ha utilizado una configuración convencional en celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se ha utilizado un RDE pulido a espejo al que se le ha depositado la tinta según se ha explicado anteriormente.

El procedimiento experimental comienza con una activación del electrodo en electrolito saturado en nitrógeno siguiendo el mismo procedimiento que para la ORR, es decir, ciclos entre +0,05 V y +1,0 V primero a 0,2 V·s⁻¹ y luego a 0,02 V·s⁻¹.

Tras el acondicionamiento se realizan las curvas de polarización como una voltametría cíclica (CV) de 3 ciclos entre +0,1 V y -0,5 V vs RHE a una velocidad de barrido de 1 mV·s⁻¹.

A los resultados obtenidos se le aplica un tratamiento de Tafel según la ec II-10 donde se considera que la densidad de corriente cinética es igual a la densidad de corriente obtenida experimentalmente, ya que no hay limitaciones de transferencia de materia. El potencial sin caída óhmica se ha obtenido según la ec II-11. A partir de la pendiente se obtiene el mecanismo de la reacción y a partir de la ordenada en el origen de esa representación se obtiene la densidad de corriente de intercambio para la HER según la ec II-13.

$$i_0 = 10^{\left(\frac{-a}{b}\right)} \quad \text{ec II-13}$$

II.3.5. Estudios XPS/EC quasi in situ

Para el estudio de los cambios químicos y estructurales que ocurren durante la ORR en el equipo XPS/EC se realiza el siguiente procedimiento. La tinta utilizada en estos experimentos ha sido modificada, reduciendo su contenido en iónomero para evitar las interferencias en las medidas de XPS. Se ha preparado dispersando 2 mg de catalizador

con 3 μl de solución de Nafion[®] en 500 ml de disolvente IPA:H₂O 1:3 v:v y se ha puesto en ultrasonidos hasta dispersión completa del catalizador.

En primer lugar, se realiza una LSV, en NaOH 0,1 M saturado con oxígeno, medida entre +1,0 V y +0,05 V vs RHE a 2 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para determinar los potenciales a estudiar. La medida se realiza con un flujo de electrolito de 0,5 ml/min. Antes de registrar la LSV, se lleva a cabo la activación del electrodo siguiendo el procedimiento explicado en el apartado II.3.3. Se selecciona un potencial en el que la reacción no haya comenzado, otro potencial en que la reacción haya comenzado y un tercer potencial en que la reacción sea intensa.

Una vez depositada la tinta sobre el soporte de carbón vítreo pulido, se introduce en la máquina y se realiza una medida XPS del material fresco (antes de la electroquímica). Se registran las regiones C 1s, N 1s, O 1s y Co 2p o Fe 2p. A continuación, se transfiere la muestra a la cámara electroquímica, se acopla a la celda y se introduce el electrolito (NaOH 0,1 M saturado en oxígeno). La muestra se polariza al primer potencial durante 15 min, manteniendo un flujo de electrolito de 0,5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ mediante una bomba de jeringa N-1010. Una vez transcurrido este tiempo, y sin variar el potencial aplicado, se vacía la celda y se desacopla el electrodo de trabajo. Las medidas electroquímicas se realizan en atmósfera de Ar para evitar la entrada de oxígeno y la contaminación de las muestras. Finalmente, se hace vacío en la cámara electroquímica para permitir la transferencia de la muestra a la cámara XPS, donde se analiza la muestra mediante XPS para determinar los cambios inducidos por el tratamiento electroquímico. La misma muestra se transfiere de nuevo a la cámara electroquímica y se polariza al segundo potencial seleccionado, repitiendo el procedimiento descrito. Los mismos pasos se llevan a cabo con el tercer potencial seleccionado.

II.3.6. Estudio de HER mediante DEMS

Para realizar las medidas con el sistema DEMS se prepara una tinta como se explica en el apartado II.3.1.1 y se deposita sobre el electrodo de trabajo. Se monta el sistema y se introduce el electrodo de trabajo en la disolución a un potencial controlado de +0,1 V, de ese modo se evita la formación de óxidos en el electrodo. A continuación, se posiciona el mismo en contacto con la membrana de PTFE, consiguiendo una configuración de capa fina como se muestra en la Ilustración II.16. Se configura el espectrómetro para seguir la señal carga/masa =2 y se realizan dos ciclos de LSV desde +0,1 V hasta -0,5 V a una velocidad de 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Con esta técnica se obtienen voltagramas de corriente faradaica, medida por el potencióstato, y de corriente iónica, medida por el espectrómetro de masas. A estos resultados se aplica un tratamiento de Tafel como el indicado en el apartado II.3.4.

II.3.7. Estudios en estación de pila de combustible

Para medir la actividad de los catalizadores hacia la ORR en celda completa se realizaron medidas en la estación de ensayo de pila de combustible.

En primer lugar, se ha preparado el MEA y se ha ensamblado directamente sobre los platos de grafito. El software de control está programado con LabView y regula el flujo de hidrógeno por el ánodo, de oxígeno en el cátodo el resto de parámetros indicados en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Condiciones de trabajo en estación de ensayo de pila de combustible.

Temperatura de celda	50 °C
Flujo ánodo	20 ml/minuto
Flujo cátodo	50 ml/minuto
Temperatura precalentador ánodo	55 °C
Temperatura precalentador cátodo	55 °C
Temperatura humidificador ánodo	50 °C
Temperatura humidificador cátodo	50 °C
Sobrepresión ánodo	150 kPa
Sobrepresión cátodo	150 kPa

Tras estabilizar el sistema se realizan curvas de polarización galvanostática. Se comienza la medida desde OCP con una corriente inicial de 0 A, incrementándose en 10 mA con una estabilización de 10 segundos en cada punto hasta que el potencial de la celda baja a +0,1 V, momento en el que se acaba el procedimiento. Con estos valores se obtienen las curvas de polarización y las curvas de potencia de la celda. Tras la medida de polarización se aplica una corriente de 0 A durante 100 segundos. El ensayo ha consistido en varios ciclos consecutivos de curvas de polarización galvanostática y 100 segundos a OCP.

II.4. Bibliografía

- Agnoli, S., & Favaro, M. (2016). Doping graphene with boron : a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 4, 5002–5025.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications-2nd ed.* JOHN WILEY & SONS, INC.
- Bard, A. J., Inzelt, G., & Scholz, F. (2012). *Electrochemical dictionary.* (A. J. Bard, G. Inzelt, & F. Scholz, Eds.). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380.
- Bruckenstein, S., & Gadde, R. R. (1971, February 1). Use of a Porous Electrode for in Situ Mass Spectrometric Determination of Volatile Electrode Reaction Products. *Journal of the American Chemical Society*.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Cuesta, A., Dhameincourt, P., Laureyns, J., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523–1532.
- Duan, J., Chen, S., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes. *ACS Catalysis*, 5(9), 5207–5234.
- Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57.
- Goberna, C., & Faraldos, M. (2011). *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales.* 39. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339.
- Kaniyoor, A., & Ramaprabhu, S. (2012). A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Advances*, 2(3), 032183.
- Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G., & Chen, W. (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38), 14398.
- Oberacher, H., Pitterl, F., Erb, R., & Plattner, S. (2015). Mass spectrometric methods for monitoring redox processes in electrochemical cells. *Mass Spectrometry Reviews*, 34(1), 64–92.
- Planes, G. A., García, G., & Pastor, E. (2007). High performance mesoporous Pt electrode

for methanol electrooxidation. A DEMS study. *Electrochemistry Communications*, 9(4), 839–844.

Schaber, P. M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B., & Brauer, J. (2004). Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta*, 424(1–2), 131–142.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.

Torres, D., Pinilla, J. L., Moliner, R., & Suelves, I. (2015). On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 81, 405–417.

Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126–1130.

Vikkisk, M., Kruusenberg, I., Joost, U., Shulga, E., Kink, I., & Tammeveski, K. (2014). Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 369–376.

**ELECTROCATALIZADORES BASADOS EN MATERIALES
GRAFÉNICOS DOPADOS CON NITRÓGENO**

III.1. Introducción

Desde que el grafeno fue preparado por primera vez en 2004 se ha llevado a cabo una intensa investigación para estudiar sus propiedades y aplicaciones [Novoselov, 2004]. El grafeno es un material formado por átomos de carbono unidos por enlaces tipo sp^2 que se han formado por la hibridación de los orbitales atómicos s , p_x y p_y , quedando libre el orbital p_z de cada átomo de carbono. Los tres primeros orbitales forman tres enlaces fuertes σ con los átomos de carbono adyacentes, mientras que el último genera una banda de electrones tipo π llena (banda de valencia) y una banda de electrones tipo π^* vacía (banda de conducción) ambas con el mismo nivel de energía [D. Chen, 2010]. La ausencia de esta brecha de energía limita el uso del grafeno puro en electrocatálisis, y por ello se realizan diferentes tratamientos para abrir el *bandgap* con la funcionalización química, producir estructuras multicapa, la adsorción molecular, inducir defectos de borde, dopado, etc [J. Duan, 2015]. Estos defectos pueden generar sitios activos que mejoran la actividad electrocatalítica del material [Brownson, 2014].

Existen dos tipos de dopados de materiales grafénicos: dopado por transferencia superficial y dopado sustitucional. En el primero, los agentes se adsorben en la superficie grafénica y no causan hibridación sp^3 , mientras que con el dopado por sustitución se modifica la red y se pueden producir defectos sp^3 [J. Duan, 2015].

El nitrógeno es un interesante candidato para el dopado sustitucional porque su radio atómico (65 pm) es similar al carbono (70 pm), por lo que no se generan grandes tensiones en la estructura. Por otro lado, la electronegatividad del N (3,04) es mayor que la del C (2,55), lo que crea una polarización de la red de carbono que modifica las propiedades del material grafénico, y además contiene un electrón más que contribuye a la banda π .

Los átomos de nitrógeno se pueden introducir dentro de la red grafénica en cinco tipos de enlaces:

- 1) Enlace cuaternario cuando un átomo de N se une a 3 átomos de C en el centro de la red.
- 2) Enlace pirrólico cuando el N se une a dos C dentro de un anillo de 5 átomos.
- 3) Enlace piridínico cuando el N se une a dos C en el borde de la lámina grafénica.
- 4) Enlace piridónico cuando el N se une a dos C en el borde de la red y uno de los C está enlazado a un OH.
- 5) Enlace Nox cuando el N está enlazado a O.

La Ilustración III.1 muestra la disposición de las diferentes especies de nitrógeno en la red grafénica.

En cuanto a la actividad electrocatalítica, los carbonos dopados con nitrógeno han mostrado buenos rendimientos para la ORR, aunque no hay una opinión unánime sobre cuáles son los centros activos que catalizan la actividad hacia esta reacción [X. Chen, 2013; Lemes, 2019]. Con respecto a la HER, los catalizadores no metálicos no han mostrado en general una elevada actividad, aunque la incorporación de nitrógeno en la

estructura grafénica reduce significativamente la energía de adsorción del H en el material [Eftekhari, 2017; Yao Zheng, Jiao, Zhu, 2014].

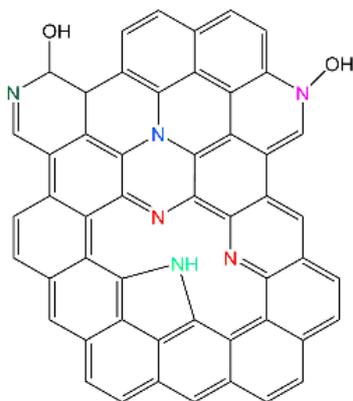


Ilustración III.1. Configuraciones de los enlaces del nitrógeno en la red grafénica

III.2. Dopado de MGs con nitrógeno

La bibliografía recoge diversos métodos para realizar el dopado con nitrógeno, como tratamientos en plasma, deposición química de vapor (CVD), tratamiento hidrotermal, tratamiento térmico con NH_3 , tratamiento térmico en fase sólida, síntesis en microondas. Los dos primeros métodos tienen un bajo rendimiento y son difíciles de escalar. El tratamiento en NH_3 requiere instalaciones especiales debido a la naturaleza corrosiva del gas; y la síntesis en microondas requiere de un equipo especial. Además, el tratamiento a temperatura aumenta el grado de grafitización de los materiales de carbono y mejora la actividad electrocatalítica [Zhou, 2015]. Por ello, se ha estudiado el método térmico en fase sólida, ya que no requiere de equipos especiales, es fácilmente escalable, tiene menos peligrosidad y es fácilmente manejable.

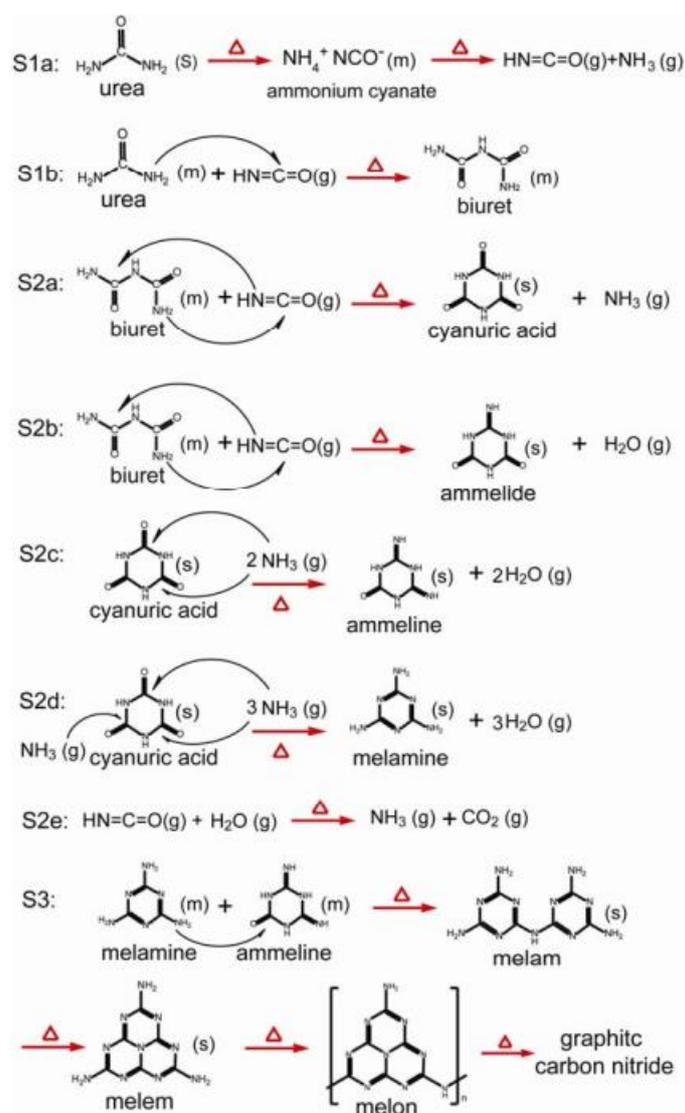


Ilustración III.2. Mecanismo de descomposición térmica de la urea [Liu, 2011].

De entre los precursores de nitrógeno, la bibliografía recoge la melanina, la urea, la dicianidamida, el nitrato de amonio [X. Duan, 2015; Vikkisk, 2014]. Se ha seleccionado la urea porque además de ser un precursor económico, actúa como agente reductor y expansor, ya que durante el tratamiento térmico produce especies volátiles que además de reducir los grupos oxigenados, expanden mecánicamente el GO [Vikkisk, 2014]. La urea tiene una temperatura de fusión de 133 °C y comienza a descomponerse a aproximadamente 160 °C produciendo diversos intermedios como ácido ciánico, biuret, ácido cianúrico, amoníaco, cianamida, melamina y otras triazinas que finalmente generan nitruro de carbono [Liu, 2011; Schaber, 2004].

El nitruro de carbono (CN) es el último intermedio que se produce al realizar la descomposición térmica de la urea. El CN es una estructura laminar análoga al grafito pero con un elevado contenido en nitrógeno, del 61% en su forma C_3N_4 . Además, ha sido propuesto como electrocatalizador para la ORR [Feng, 2013; Y. Zheng, 2012] y para la HER [Yao Zheng, Jiao, Zhu, 2014]. Sin embargo, el CN presenta una estructura no porosa con baja área superficial [Lyth, 2009]. Por ello, un composite de MG y CN podría combinar las cualidades positivas de un soporte de MG con una gran densidad de sitios activos de nitrógeno.

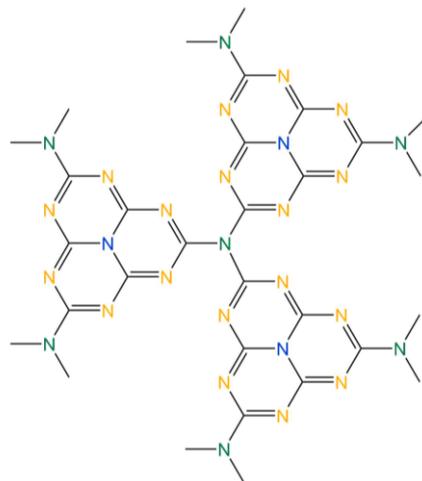


Ilustración III.3. Estructura química del nitruro de carbono.

Un aspecto importante es la estabilidad térmica de los materiales que forman el composite. El CN se forma entre 400 °C y 550 °C y se descompone a partir de 600 °C [Liu, 2011]. Por eso se ha realizado el tratamiento a 500, 600, 700 y 800 °C, cubriendo de esta manera diferentes relaciones CN/NrGO. Asimismo, se ha preparado rGO y CN con fines comparativos.

III.3. Caracterización fisicoquímica

III.3.1. Difracción de rayos X y espectroscopía Raman

La estructura cristalina de los electrocatalizadores preparados se ha estudiado mediante difracción de rayos X. Los materiales producidos presentan difractogramas en los que destaca un único pico que se asocia al plano 002 del carbono. En la Ilustración III.4 se representa, además, en línea discontinua, la posición del pico de difracción asociado con el grafito (JCPDS #08-0415). La Tabla III.1 resume los principales parámetros estructurales obtenidos por XRD. La distancia media interplanar (d_{002}) se ha calculado mediante la ecuación de Bragg, el tamaño medio de cristal a lo largo del eje c (L_c) se ha obtenido por la ecuación de Debye-Scherrer y el número medio de capas se ha calculado utilizando los dos parámetros anteriores utilizando las ecuaciones indicadas en el capítulo II.

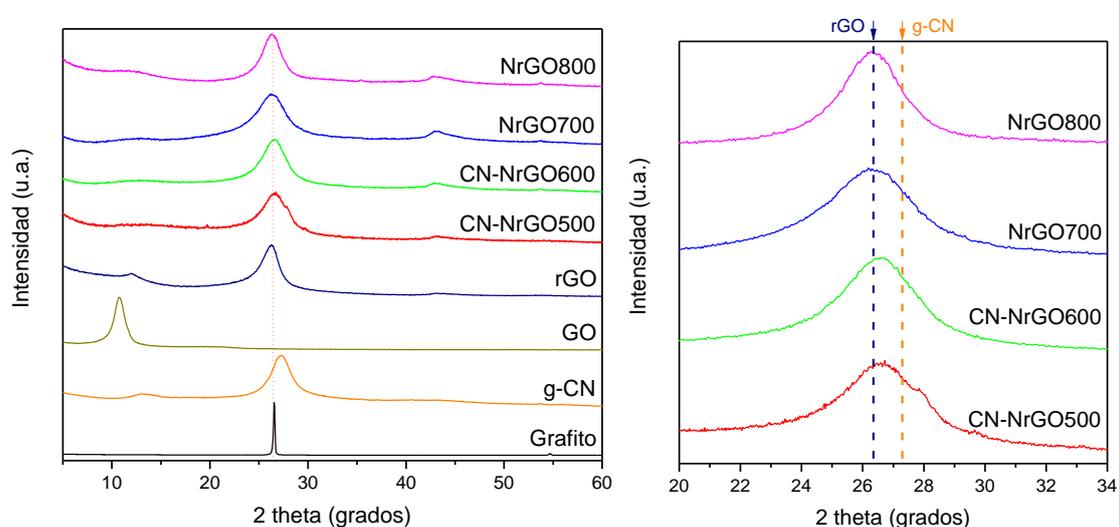


Ilustración III.4. Patrones de difracción por rayos X (izquierda) y detalle del pico 002 del carbono (derecha).

El difractograma del GO muestra un único pico en un ángulo de $10,77^\circ$ que corresponde con una distancia interplanar de $0,820$ nm. Este valor es mucho mayor que la distancia interplanar del grafito ($0,336$ nm) debido a que se han formado grupos funcionales oxigenados entre las capas gráfenicas durante la oxidación y exfoliación del grafito. El difractograma del rGO muestra un pico ancho en $26,35^\circ$, que refleja el empaquetamiento de las láminas de grafeno próximo al del grafito con una distancia de $0,338$ nm, y una pequeña contribución a 12° causado por trazas de GO no reducido. Las muestras con nitrógeno muestran un único pico entre $26,31^\circ$ y $26,59^\circ$ sin señal entre 11 - 12° , lo que indica la ausencia de GO y la reducción efectiva de los materiales gracias a la urea. La Ilustración III.4 derecha representa con más detalle los picos de difracción de los catalizadores con N y la posición relativa para el rGO y CN. Las muestras tratadas a 500 y 600°C presentan un pico de difracción a $26,59^\circ$, con distancia interplanar ($0,335$ nm) menor que la del rGO debido a la presencia de CN. Por otro lado, las muestras tratadas a 700 y 800°C tienen señales a $26,40^\circ$ y $26,31^\circ$, respectivamente, con distancia entre láminas similares al rGO.

Tabla III.1. Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD y Raman.

Muestra	(002) posición del pico (°)	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Número de capas	I_D/I_G	L_a (nm)
Grafito	26,56	0,336	51,7	~150	-	-
CN	27,23	0,327	3,55	12	-	-
GO	10,77	0,820	6,49	9	1,26	15,2
rGO	26,35	0,338	3,92	12	1,03	18,6
CN- NrGO500	26,59	0,335	2,92	10	1,60	12,0
CN- NrGO600	26,59	0,335	2,93	10	1,52	12,6
NrGO700	26,40	0,337	2,62	9	1,51	12,7
NrGO800	26,31	0,338	3,65	12	1,52	12,6

El análisis por espectroscopia Raman proporciona información acerca del orden estructural de los materiales de carbono. La Ilustración III.5 recoge los espectros de primer orden ($1000-2000\text{ cm}^{-1}$) de cada muestra, los cuales tienen la forma habitual de los materiales grafénicos. Las señales han sido deconvolucionadas como la suma de cinco contribuciones tal como se explica en el capítulo II. La banda G ($1579-1592\text{ cm}^{-1}$) se relaciona con el orden grafitico y está causado por los enlaces sp^2 del carbono. La banda D ($1349-1356\text{ cm}^{-1}$) es la resultante de los modos de respiración de los anillos y requiere de defectos para su activación, se asocia a los enlaces sp^3 [Ferrari, 2007]. La banda D' aparece alrededor de 1610 cm^{-1} como un hombro de la banda G está también relacionada con el grado de desorden y las bandas I ($1200-1260\text{ cm}^{-1}$) y D'' (aproximadamente 1510 cm^{-1}) se originan por distintos defectos estructurales [Cuesta, 1994]. La Ilustración III.5 muestra que las contribuciones más importantes son la banda D y la banda G.

El cociente entre las intensidades de la banda D y la banda G es I_D/I_G , el cual indica el grado de orden del material carbonoso, siendo mayor el desorden a mayor cociente. I_D/I_G disminuye desde 1,26 hasta 1,03 entre el GO y rGO debido a que durante el proceso de reducción térmico disminuyen los grupos oxigenados de la estructura grafénica y aumenta el grado de grafitización del material. Los materiales dopados con nitrógeno presentan valores de I_D/I_G mayores que GO y rGO, lo que se debe a que el nitrógeno se ha incorporado a la estructura y ha producido más defectos en ella. Es destacable este efecto (mayor número de defectos) ya que estos materiales dopados contienen menor contenido en oxígeno que el GO (ver análisis elemental en apartado 3.2 de este capítulo) y que el material está más reducido que el rGO, tal como indica el estudio por XRD. Además, el cociente I_D/I_G disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento, probablemente por la paulatina desaparición de CN en el material.

El tamaño de los planos L_a ha sido calculado a partir de la ecuación de Tuinstra-Koenig según se indica en el capítulo II. Los resultados obtenidos indican que los catalizadores sintetizados con urea presentan planos más pequeños, ya que la urea produce una

expansión durante su descomposición, lo que causa roturas parciales de la estructura gráfenica.

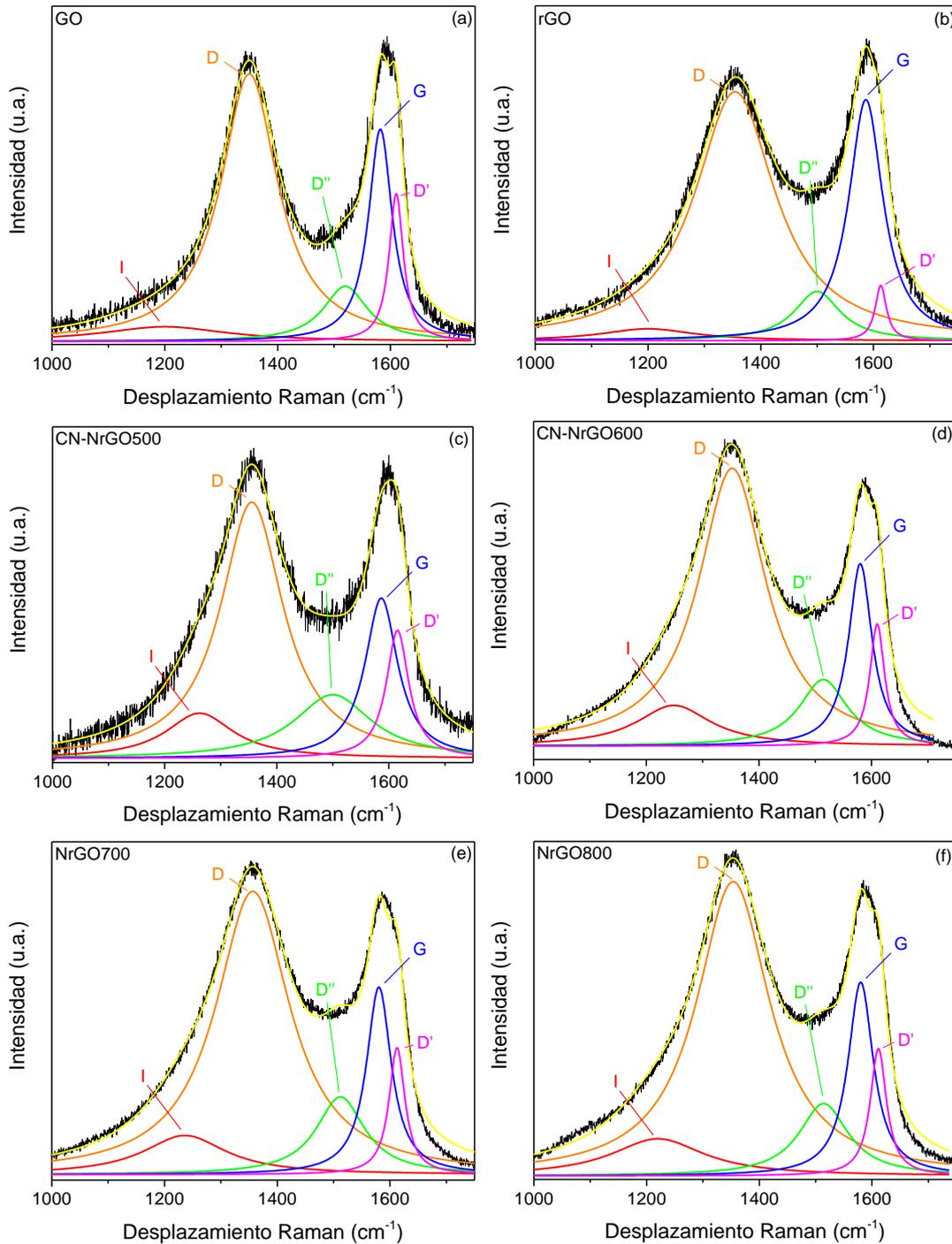


Ilustración III.5. Espectros Raman.

Ilustración III.6 expone la relación entre las intensidades de las bandas I_D/I_G y el tamaño medio de las láminas gráfenicas L_a .

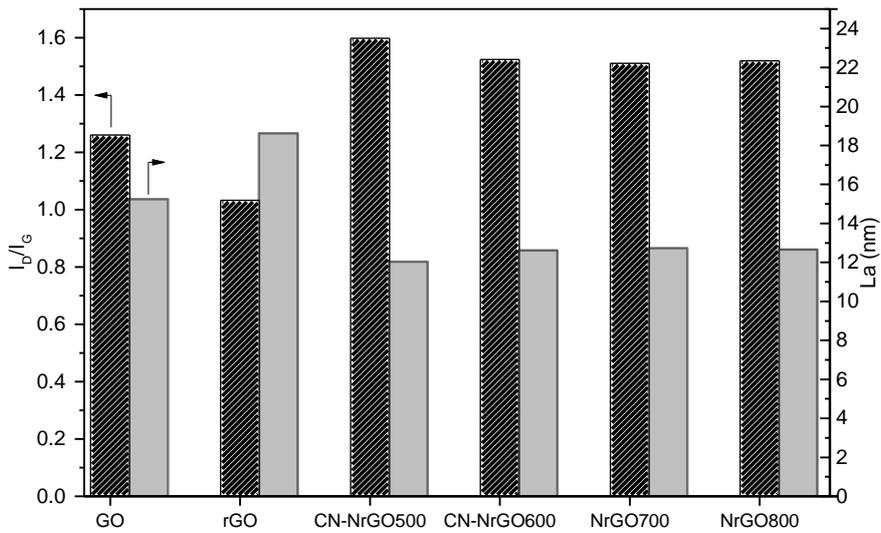


Ilustración III.6. Diagrama de barras de cociente I_D/I_G y L_a obtenido por espectroscopia Raman.

III.3.2. Análisis elemental, análisis termogravimétrico y espectroscopia XPS

La composición química de los materiales se ha determinado mediante análisis elemental. El contenido en oxígeno disminuye desde 45,9% hasta 11,6% en peso entre GO y rGO, como consecuencia de la eliminación de grupos oxigenados. El contenido en oxígeno de los catalizadores dopados es menor del 6% en peso, lo que se debe a la acción reductora de la urea durante la etapa de tratamiento térmico.

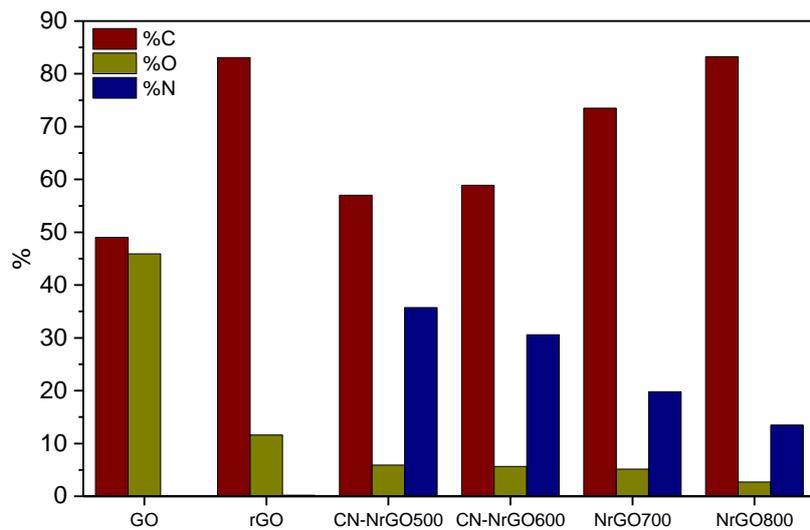


Ilustración III.7. Composición elemental

Por otra parte, el contenido en nitrógeno disminuye con la temperatura de tratamiento. A 500 y 600 °C se obtienen el 35,8% y 30,6% de N, respectivamente. Estos altos valores se deben a la presencia de fases de CN. A 700 y 800 °C el contenido de N disminuye hasta 19,8% y 13,5% respectivamente, debido a que a mayor temperatura se descomponen grupos funcionales de nitrógeno.

La estabilidad térmica de los materiales ha sido estudiada mediante análisis termogravimétrico en atmósfera inerte. Ilustración III.8. permite establecer que los catalizadores sintetizados a 500 y 600 °C muestran un punto de ruptura en el que se pierde parte de la masa cuyo máximo se desarrolla a 650 °C aproximadamente. Los catalizadores producidos a 700 y 800 °C presentan una pérdida de masa continuada sin punto de ruptura destacado. Esta diferencia de comportamiento demuestra que CN-NrGO500 y CN-NrGO600 son composites con CN en su estructura. A partir del área del valle asociado con la descomposición del CN en la Ilustración III.8b, se ha calculado el contenido en CN: CN-NrGO500 contiene un 42% en masa de CN, mientras que CN-NrGO600 contiene un 31%.

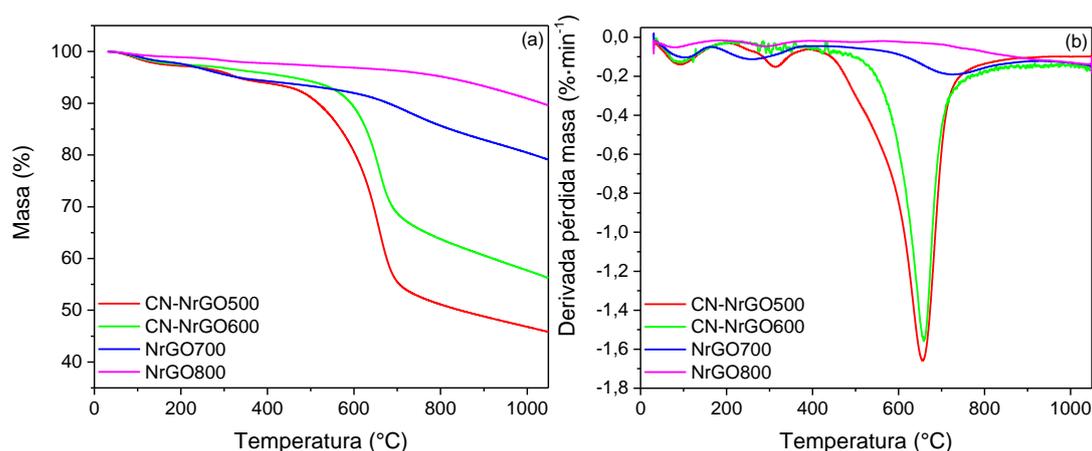


Ilustración III.8. Análisis termogravimétrico en atmósfera inerte.

El entorno atómico del nitrógeno se ha estudiado utilizando XPS. La bibliografía reconoce 5 funcionalidades de nitrógeno en la fase NrGO, denominadas piridínico, pirrólico, piridónico, cuaternario y Nox [Shen, 2008]. Sin embargo, desde el punto de vista experimental, las energías de enlace de los grupos pirrólico y piridónico son indistinguibles, y por ello se calculan como una misma contribución al deconvolucionar los espectros XPS. Para el CN se reconocen 3 funcionalidades denominadas N1, N2 y N3 [Liu, 2011]. Las energías de enlace de N2 coinciden con los grupos pirrólicos y piridínicos de NrGO mientras que N3 coincide con el nitrógeno cuaternario, por lo que en el caso de composites CN-NrGO no se pueden distinguir. Sin embargo, el grupo piridínico existe únicamente en la fase NrGO y tiene una energía de enlace que permite diferenciarlo de cualquier otra funcionalidad. Igual ocurre para el nitrógeno N1, el cual tiene energía de enlace distinta, lo que lo convierte en marcador de la presencia de CN en el material.

Tabla III.2. Parámetros del análisis XPS.

Muestra	at % N	Piridín. 398,2 eV	N1 398,7 eV	Pirr-Piridón/N2 400,0 eV	Cuat/N3 401,0 eV	Nox 403,0 eV
CN	47,7	0	64,3	21,6	14,1	0
CN-NrGO500	38,4	0	38,1	30,1	27,8	3,9
CN-NrGO600	22,9	3,6	41,8	34,8	19,6	0,2
NrGO700	15,0	49,5	0	28,7	20,4	1,4
NrGO800	12,9	41,3	0	31,5	24,2	3,0

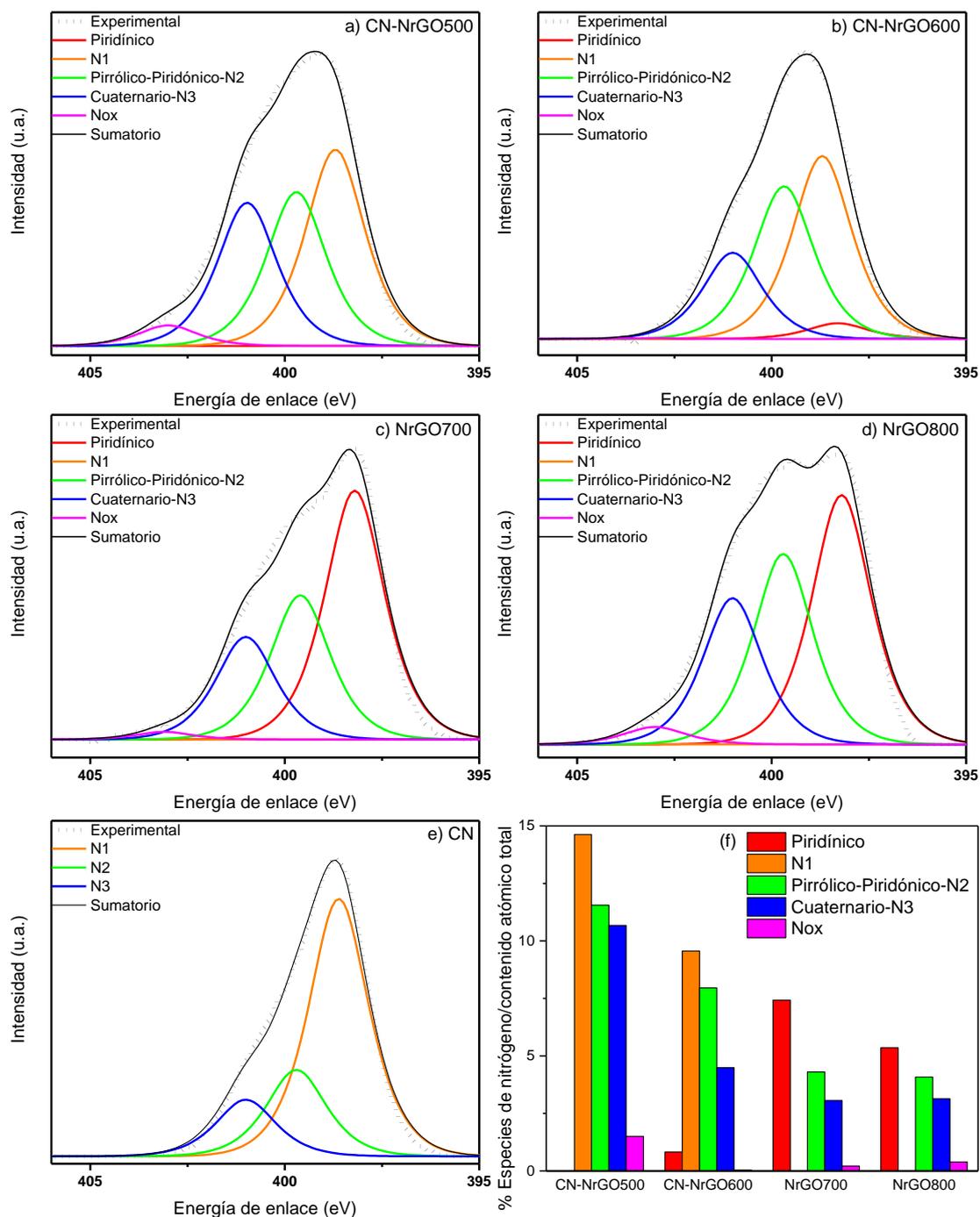


Ilustración III.9. Espectros XPS de alta resolución para la zona N1s (a-e) y concentración de las especies de nitrógeno con respecto al contenido atómico total (f).

Un resumen de los resultados obtenidos se recoge en la Ilustración III.9 y en la Tabla III.2. Los materiales producidos a 500 y 600 °C tienen una contribución del nitrógeno tipo N1 de 38,1% y 41,8%, respectivamente, mientras que el piridínico no se encuentra para CN-NrGO500 y es escaso en CN-NrGO600. La especie de N predominante en CN también es N1, pero la proporción de ésta es mayor (64,3%). Si todo el nitrógeno analizado en los composites proviniera de una fase CN la especie N1 debería contribuir en torno a 60%, pero en estos materiales contribuye alrededor del 40%. La menor proporción de la especie N1 a 500 y 600 °C sugiere que parte del nitrógeno presente en la muestra se ha introducido en la red grafénica de rGO como N pirrólico, piridónico o cuaternario, lo que confirma que CN-NrGO500 y CN-NrGO600 son composites de fase grafénica dopada (NrGO) y fase CN.

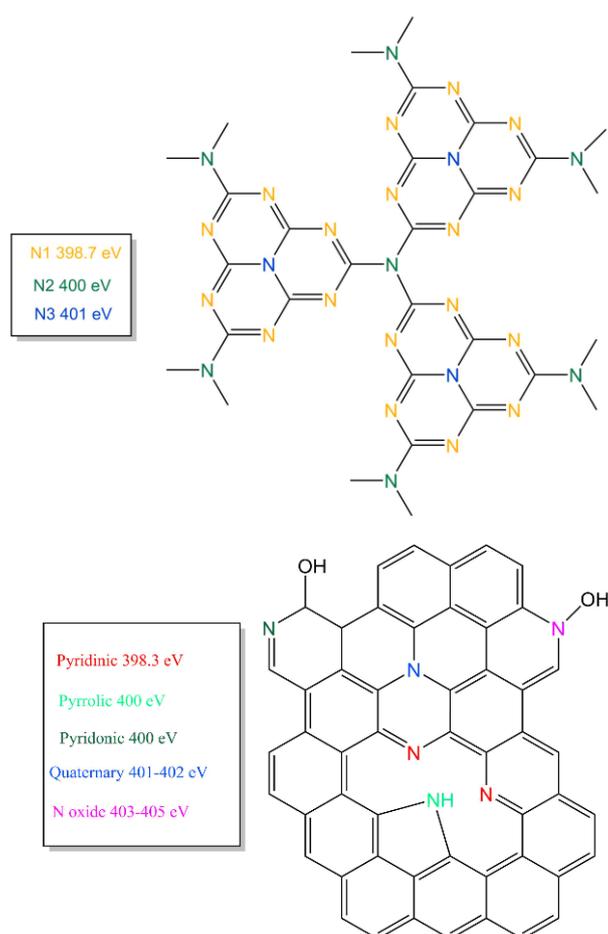


Ilustración III.10. Posición de las distintas especies de nitrógeno en CN (arriba) y NrGO (abajo) [Lemes, 2019].

Por otro lado, el nitrógeno piridínico es la especie predominante para los materiales de 700 y 800 °C y no se detecta señal de N1. Este cambio de tendencia indica que la fase CN se ha eliminado a partir de 700 °C, lo que está de acuerdo con lo observado con el resto de técnicas de caracterización. Además, el espectro C1s presenta un pico a 288,2 eV relacionado con la estructura CN que no aparece en estas dos muestras.

La Ilustración III.9f muestra el contenido neto de cada especie de nitrógeno. En los composites la pérdida de nitrógeno por el tratamiento a 600 °C es sustancial si se compara con el tratado a 500 °C, disminuyendo las especies N1, N2 y N3. Para el caso

de los catalizadores producidos a 700 y 800 °C la proporción de N piridínico disminuye del 7,4% al 5,4% al aumentar 100 °C la temperatura del tratamiento, mientras que el contenido de pirrólico/piridónico y cuaternario permanece prácticamente constante y demuestra la estabilidad térmica de estos grupos [Putri, 2017].

III.3.3. Microscopía electrónica

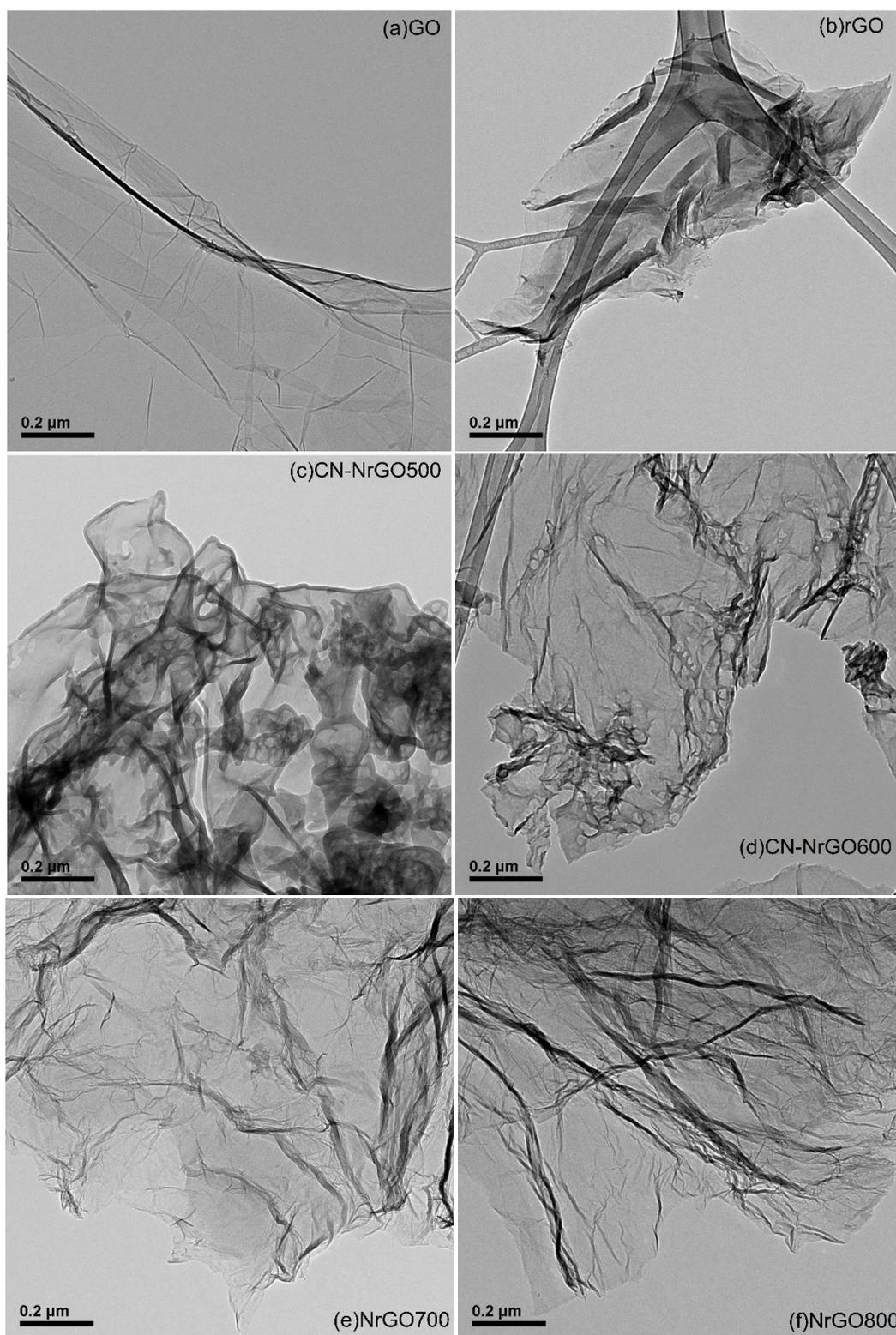


Ilustración III.11. Imágenes de microscopía TEM.

Las imágenes de microscopía TEM (Ilustración III.11) muestran una morfología uniforme en todos los catalizadores. En las imágenes del GO y el rGO se reconoce la típica estructura laminar de los materiales gráfenicos con hojas parcialmente corrugadas. Sin embargo, el CN-NrGO500 presenta un aspecto diferente, en el que se puede observar una fase de color más oscuro que cubre las láminas gráfenicas que sugiere que el CN crece sobre las láminas formando el composite. Esta fase es más evidente en los bordes. Además, durante la adquisición de las imágenes, la muestra presenta una vibración y parece que el material se ve afectado por el haz de electrones del TEM, comportamiento observado en capas finas de baja conductividad, que en este caso se asocia a la presencia de CN [Shinde, 2015]. Por otro lado, la imagen TEM del CN-NrGO600 presenta una fase de color oscuro más sutil, debido al menor contenido en CN del material. Esta fase de color oscuro que recubre los bordes no aparece en los materiales a 700 y 800 °C, lo que demuestra que el CN se ha eliminado completamente a temperaturas de tratamiento por encima de 600 °C.

III.3.4. Estructura porosa

Finalmente se ha realizado un estudio textural de los catalizadores mediante experimentos de fisisorción de nitrógeno. La Ilustración III.12 representa las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno. En ella se puede observar cómo la cantidad de nitrógeno adsorbido aumenta con la temperatura de tratamiento de las muestras. Este comportamiento está acorde con lo anteriormente discutido, ya que el CN es un material poco poroso el aumento de la porosidad verifica la eliminación de la fase CN [Lyth, 2009]. Las isothermas obtenidas encajan en el tipo H3 de la clasificación dada por la IUPAC, con una rama de adsorción similar a la tipo II que indica la ausencia de microporos, pero con un lazo de histéresis producido por la condensación capilar en los mesoporos (2-50 nm). Esta tipo de isoterma es típica de agregados no rígidos como partículas laminares [Thommes, 2015].

Al aplicar el método BET se obtiene que el área aumenta con la temperatura de tratamiento, lo que es consistente con la pérdida de la fase CN. Por otro lado, el GO tiene el mayor valor de área BET porque presenta un mayor espacio interplanar que los catalizadores reducidos.

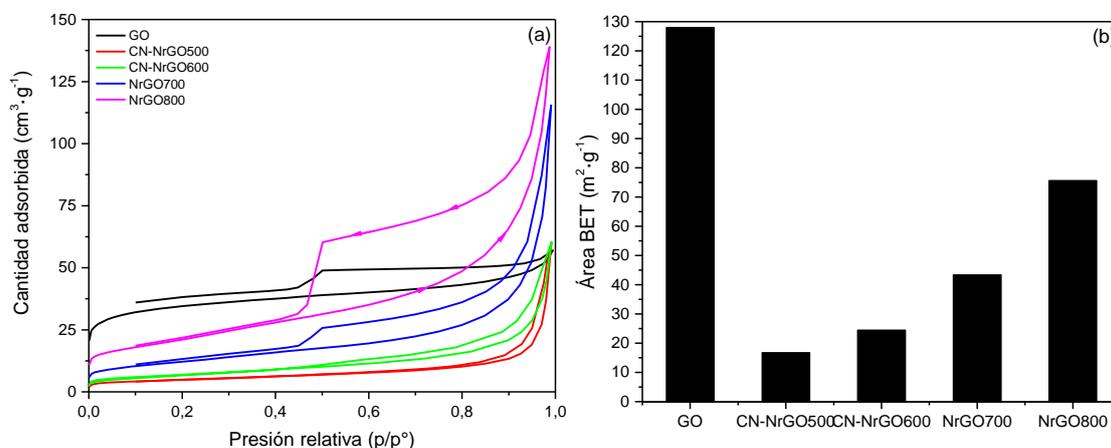


Ilustración III.12. Isothermas de adsorción de nitrógeno (a) y diagrama de barras de área BET (b).

III.4. Actividad de los catalizadores de MGs dopados con nitrógeno hacia la ORR

La actividad de los electrocatalizadores se ha determinado utilizando una configuración con electrodo de disco rotatorio (RDE) a temperatura ambiente y utilizando una disolución de NaOH 0,1 M como electrolito de fondo.

El estudio mediante RDE a diferentes velocidades de rotación permite aplicar el tratamiento de Koutecky-Levich (ec III-1), por el que se considera que la corriente obtenida es el sumatorio de dos componentes: una componente cinética y una componente debida a la difusión. Dicha relación se presenta en la Ilustración III.13.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^*} \quad \text{ec III-1}$$

Donde n es el número aparente de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, D₀ es el coeficiente de difusión, ω es la velocidad de rotación, ν es la viscosidad cinemática del electrolito y C₀ es la concentración de las especies activas en el electrolito.

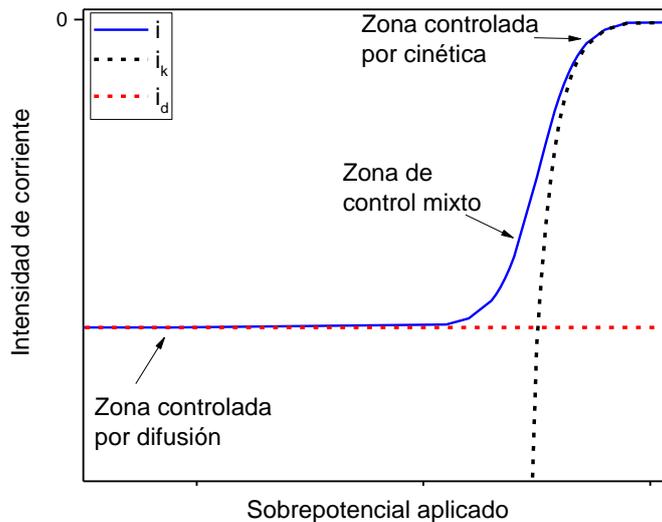


Ilustración III.13. Zonas de una curva de polarización para ORR en función del proceso de control de la corriente.

Se han realizado medidas de voltamperometría lineal en condiciones de polarización a diferentes velocidades de rotación en el electrolito saturado de oxígeno. Las curvas representadas en la Ilustración III.14 se han obtenido tras restar a cada valor experimental la corriente medida con el electrolito de fondo en ausencia de oxígeno. De este modo se han eliminado las contribuciones a la corriente que no procedan de la ORR, como los fenómenos asociados a la doble capa. Las figuras muestran cómo la corriente catódica va aumentando (se va haciendo más negativa) al hacerse el potencial más negativo, es decir, al aumentar el sobrepotencial de la reacción.

El valor de potencial en el que la corriente catódica alcanza $-0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se ha considerado como el potencial de inicio de la reacción (*onset*). En estas condiciones el valor de corriente es independiente de la velocidad de rotación, es decir, la etapa limitante de la reacción es la transferencia de carga y se puede aproximar a que la corriente experimental es igual a la corriente cinética: $i = i_k$.

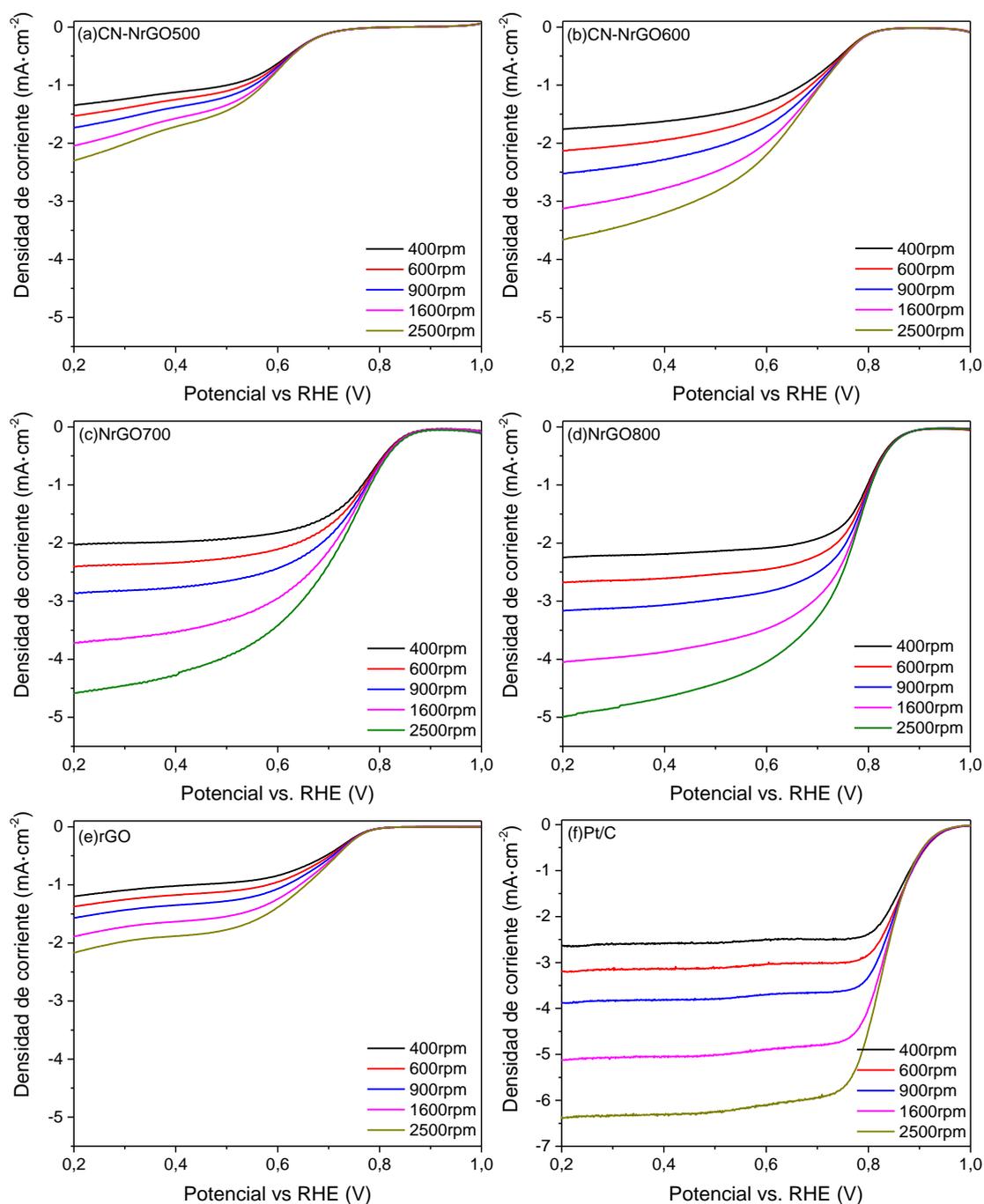


Ilustración III.14. LSV en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Conforme la reacción avanza hacia potenciales más negativos y aumenta el sobrepotencial aplicado, la corriente se hace más negativa hasta llegar a la corriente límite, la cual se convierte en independiente del potencial, es decir, la etapa limitante de la reacción es la difusión del oxígeno hasta el electrodo, pudiéndose aproximar que la corriente medida experimentalmente es la corriente limitada por difusión: $i = i_d$. Esto ocurre en algunos catalizadores como el Pt/C sin embargo, en los catalizadores grafénicos dopados no se alcanza dicha corriente límite.

Para una mejor comparativa entre los diferentes catalizadores se han presentado en la Ilustración III.15 las curvas de polarización a 1600 rpm de cada uno de ellos. El catalizador grafénico que presenta mejor comportamiento es NrGO800, tanto por poseer el potencial de inicio de reacción más positivo (menor sobrepotencial), como por tener una mayor corriente catódica. El NrGO700 se acerca también a estos valores, mientras que los composites CN-NrGO500 y CN-NrGO600 desarrollan peores valores de *onset* y de corriente catódica.

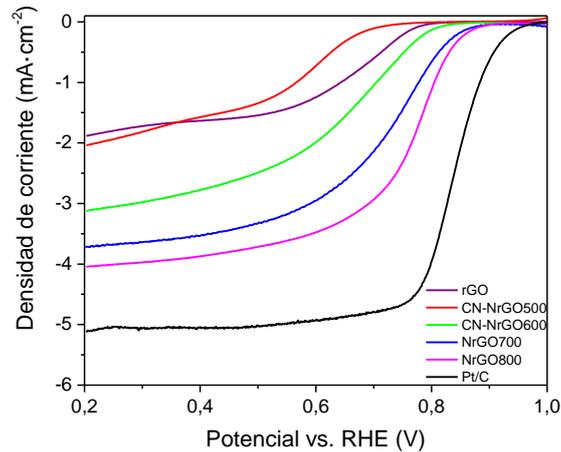
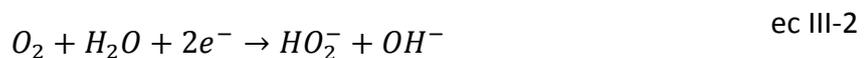
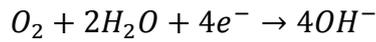


Ilustración III.15. LSV en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a 1600 rpm. Velocidad de barrido 2 mV·s⁻¹.

Se ha aplicado el método de Koutecky-Levich para determinar el número aparente de electrones transferidos durante la ORR. Esta transferencia se puede realizar mediante un mecanismo de 2 electrones (ec III-2 y ec III-3) o 4 electrones (ec III-4). El mecanismo $n=2$ implica la producción únicamente de H_2O_2 , mientras $n=4$ no la produce, siendo este último el mecanismo más favorable para la ORR. Para ello representa i^{-1} frente $\omega^{-1/2}$ (ec III-1) y se obtienen las rectas a diferentes potenciales que aparecen en la Ilustración III.16. A partir de la pendiente se puede obtener el valor de n y a partir de la ordenada en el origen se puede calcular el valor de la densidad de corriente cinética (i_k). En línea discontinua se presentan las pendientes asociadas a los mecanismos de transferencia de 2 y 4 electrones.





ec III-4

Según la Ilustración III.16, el rGO tiene un comportamiento que se acerca a un mecanismo de 2 electrones, mientras que el catalizador de Pt/C se aproxima a 4. Para los catalizadores dopados con nitrógeno el comportamiento varía, con pendientes intermedias, lo que indica un mecanismo mixto, destacando el caso del NrGO800 en que la pendiente se acerca bastante a 4 electrones intercambiados.

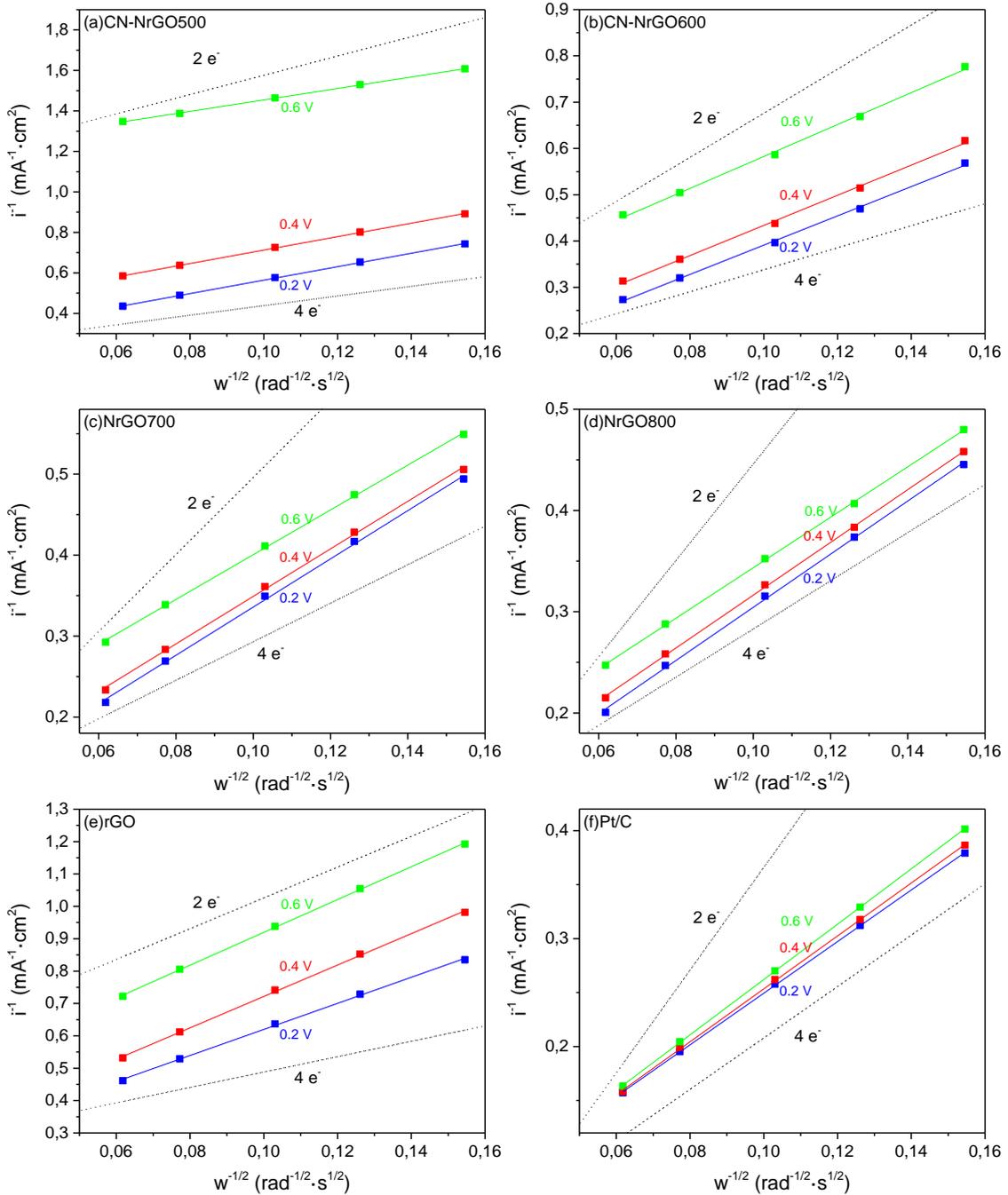


Ilustración III.16. Representaciones de Koutecky-Levich a diferentes potenciales en 0,1 M NaOH.

La Tabla III.3 recoge los valores de n calculado para cada catalizador a 0,2 voltios vs RHE, es decir, a gran sobrepotencial y en la teórica zona de control por difusión. También se recogen los valores de i_k calculados a 0,6 V vs RHE, es decir, en zona de control mixta.

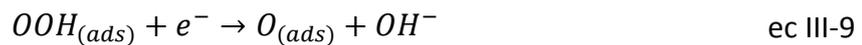
El estudio de los datos indica que al introducir nitrógeno en los catalizadores el mecanismo se modifica de prevalecer el intercambio de 2 electrones en rGO, hacia el mecanismo mixto, aumentando la importancia del proceso que involucra el intercambio de 4 electrones conforme va aumentando la temperatura del tratamiento, hasta llegar a $n=3,66$ en el NrGO800.

La densidad de corriente cinética también mejora para los materiales CN-NrGO600, NrGO700 y NrGO800 respecto al rGO, mientras que para el CN-NrGO500 se obtiene el valor más bajo. Esto indica que los catalizadores de NrGO presentan mejor frecuencia de intercambio (*turnover frequency*) que los materiales que contienen CN.

El estudio de los mecanismos de la ORR se ha completado utilizando el tratamiento de Tafel. En este caso se ha representado la densidad de corriente cinética en función del potencial sin caída óhmica según la ec III-5, tal como se explica en el capítulo II. A partir de este tratamiento se obtiene la pendiente de Tafel, que permite identificar la etapa determinante del proceso (rds). También de este tratamiento se obtiene la densidad de corriente de intercambio (i_0) como el valor del eje x en que la recta de Tafel alcanza el potencial reversible de la ORR (1,23 V vs. RHE).

$$E_{iR-free} = a + b \log(i_k) \quad \text{ec III-5}$$

Está aceptado que el O_2 se puede reducir en medio alcalino a OH^- siguiendo dos mecanismos diferentes: asociativo o disociativo, siendo el mecanismo asociativo (ec III-6 a ec III-12) el más energéticamente favorable para los materiales de carbono dopados con nitrógeno [Yu, 2011]. Se obtiene una pendiente de Tafel de 120 mV/dec cuando la rds es la ec III-7, de 60 mV/dec si la rds es la ec III-8 y 40 mV/dec cuando la rds es la ec III-9 o la ec III-10 [Shinagawa, 2015].



La Ilustración III.17 presenta las curvas de Tafel de los catalizadores y los parámetros obtenidos de su representación se recoge en la Tabla III.3.

Las pendientes de Tafel calculadas indican que hay dos tipos de comportamiento. CN-NrGO500 y NrGO700 presentan pendientes en torno a 85 mV·dec⁻¹. Esta cifra no se aproxima a los valores esperados, por lo que no se puede establecer una única rds, sino que indica que tanto ec III-7 como ec III-8 tienen influencia en la velocidad del proceso. El resto de catalizadores tienen pendientes en torno a 60 mV·dec⁻¹, lo que indica que ec III-8 es la etapa limitante del proceso.

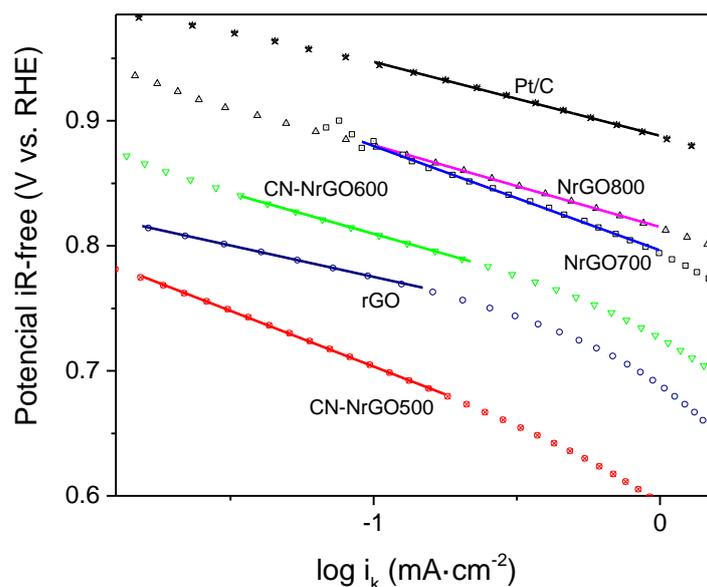


Ilustración III.17. Representaciones de Tafel para la ORR en 0,1 M NaOH.

Tabla III.3. Parámetros de interés para ORR.

	n @ 0,2 V vs. RHE	i_k (mA·cm ⁻²) @ 0,6 V vs. RHE	Onset potencial (V vs. RHE) @ -0,1 mA·cm ⁻²	Potencial a media onda E _{1/2} (V vs. RHE)	Pendiente de Tafel (mV·dec ⁻¹)	i_0 (mA·cm ⁻²) @ 1,23 V vs. RHE
rGO	2,36	2,4	0,77	0,65	50,0	8,95·10 ⁻¹¹
CN-NrGO500	2,86	0,9	0,70	0,56	89,1	1,24·10 ⁻⁷
CN-NrGO600	3,01	4,2	0,81	0,65	65,0	3,37·10 ⁻⁸
NrGO700	3,19	8,1	0,87	0,72	83,5	6,39·10 ⁻⁶
NrGO800	3,66	10,4	0,88	0,76	65,4	4,53·10 ⁻⁷
Pt/C	3,92	124,3	0,95	0,84	59,1	1,65·10 ⁻⁶

Cuando un electrodo está en equilibrio, la velocidad de la reacción en dirección anódica es igual que en la dirección catódica, siendo nula la corriente neta. La densidad de corriente de intercambio (i_0) corresponde con el valor de una de estas corrientes en condiciones de equilibrio [Bard, 2012]. Un sistema con elevada i_0 indica que su cinética es favorable y puede responder rápidamente a cambios en el potencial [Zhang, 2008]. La i_0 se calcula como la corriente en la que la recta de Tafel alcanza el potencial de equilibrio, dado que la ORR ocurre a elevado sobrepotencial, los valores de i_0 sólo se pueden comparar entre sí cuando las pendientes son similares. En este caso, podría compararse por un lado CN-NrGO500 con NrGO700, y por otro lado el resto de catalizadores. NrGO700 presenta una corriente de intercambio 1 orden de magnitud mayor que CN-NrGO500. Por otro lado, el valor de i_0 para NrGO800 es 1 orden de magnitud superior CN-NrGO600 y 4 órdenes mayor que rGO, pero 1 orden menor que el catalizador de Pt. Esto indica que la cinética menos favorable corresponde al material no dopado, indicando que la incorporación de nitrógeno favorece la actividad hacia ORR. Por otro lado, la eliminación de la fase CN mejora los resultados y los acerca a la actividad del catalizador de comercial de platino.

III.4.1. Conclusiones para la ORR

Los catalizadores dopados con nitrógeno presentan mejor actividad hacia la ORR que el material gráfenico no dopado, por lo que se demuestra que la incorporación del nitrógeno en la estructura gráfenica mejora la actividad catalítica de los materiales.

La presencia de fases de nitruro de carbono, con elevada concentración de nitrógeno, afecta negativamente al comportamiento catalítico. Esto parece entrar en contradicción con lo que sugieren diversos autores, si bien es cierto, que los estudios que proponen al CN como catalizador de la ORR remarcan la importancia de formar un material compuesto de éste con material gráfenico en el que la fase gráfenica compense la pobre conductividad del CN [Sun, 2010; Yang, 2011]. Los materiales compuestos obtenidos en este trabajo presentan una baja conductividad, como se apreció en las medidas realizadas con TEM, una baja porosidad y un contenido en nitrógeno superior a 30%, lo que es bastante mayor de lo que reporta Sun, con 11%, y Yang, con 19%. Por todo ello parece que la baja actividad es debida a una mala interacción entre la fase CN y la fase gráfenica.

Estos resultados indican que un mayor contenido de nitrógeno no produce una mejora de la actividad, sino que sugiere que los centros activos que producen la actividad catalítica no son realmente los átomos de nitrógeno, sino los átomos de carbono enlazados con átomos de nitrógeno.

Finalmente, a partir de los parámetros electroquímicos obtenidos, se ha concluido que el NrGO800 es el material que muestra el mejor comportamiento, presentando un potencial a media altura tan sólo 80 mV menor que el catalizador comercial de platino.

III.5. Actividad de los catalizadores de MGs dopados con nitrógeno hacia la HER

Los estudios preliminares de la actividad para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) de catalizadores preparados se han realizado utilizando la misma configuración que para los ensayos de ORR, es decir, una celda de tres electrodos con RDE como electrodo de trabajo. Las medidas se realizaron como VCs desde un potencial de +0,1 V hasta -0,5 V a una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sin rotación del RDE.

La HER es una reacción de reducción que puede ocurrir desde 0 V vs RHE hasta voltajes más negativo. En este rango de potenciales en electrolitos acuosos no ocurren otras reacciones faradaicas pero sí se producen reducciones del material que en el caso de catalizadores no nobles suelen ser lentas y tienen influencia en las corrientes obtenidas [Díaz-Coello, 2019]. Para minimizar este efecto se realizan las medidas a baja velocidad de barrido ($1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) y se han utilizado las curvas obtenidas en el segundo ciclo de la medida.

Las curvas de polarización obtenidas en el segundo ciclo se presentan en la Ilustración III.18. A bajos sobrepotenciales la corriente catódica va aumentando de forma progresiva, lo que se debe a reacciones no faradaicas que pueden estar asociadas a la modificación (reducción) de los grupos funcionales del material. Para minimizar este efecto en el análisis comparativo de los materiales, se realizan las medidas a baja velocidad de barrido y se han utilizado las curvas obtenidas en el segundo ciclo de la medida. Durante el barrido en dirección catódica (hacia potenciales más negativos), se observa que a partir de un valor de potencial la corriente aumenta rápidamente, lo que se asocia con la HER, ya que no se producen otras reacciones faradaicas en esta región de potencial.

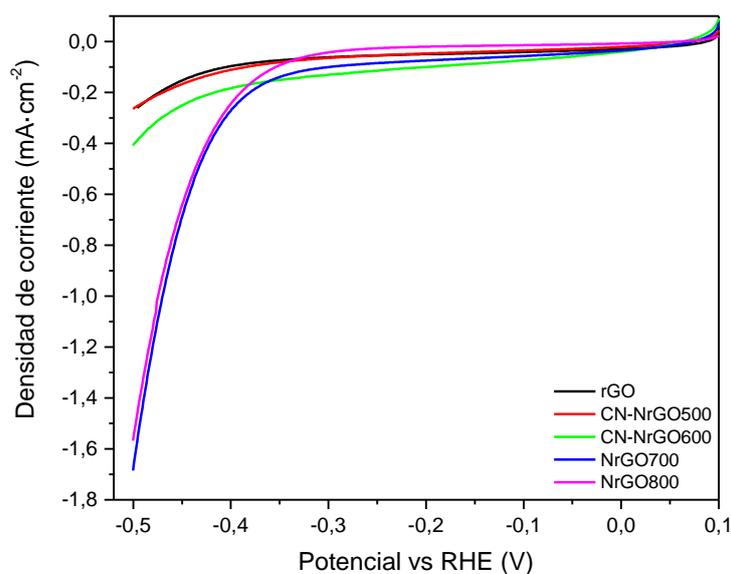
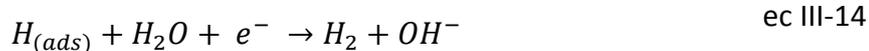


Ilustración III.18. Curvas de polarización para HER en 0,1 M NaOH. Velocidad de barrido $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Se observa que las curvas de polarización del rGO y el CN-NrGO500 son prácticamente iguales, lo que indica que la actividad hacia la HER no está afectada con esta modificación del catalizador. La densidad de corriente de la curva asociada al CN-NrGO600 es algo mayor que para los materiales anteriores; sin embargo, a bajos sobrepotenciales esta corriente puede asociarse con procesos no faradaicos, detectándose el punto de comienzo de la HER a un potencial similar a los anteriores (aproximadamente -0,4 V). Los catalizadores producidos a 700 y 800 °C mejoran a los anteriores tanto en potencial de inicio de reacción como por cantidad de hidrógeno producida, hallándose el comienzo de la HER aproximadamente a -0,3 V.

Para analizar el mecanismo de la reacción de HER de catalizadores no nobles es necesario realizar estudios avanzados porque las reacciones de reducción del material tienen una contribución importante en las corrientes obtenidas [Díaz-Coello, 2019]. Sin embargo, se han tratado los datos obtenidos como primera aproximación y con fines comparativos, aunque los resultados obtenidos serán verificados en el capítulo V con la técnica de espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS).

La HER en medio alcalino se produce mediante 3 etapas diferentes. En primer lugar ocurre la etapa de adsorción electroquímica del hidrógeno o etapa Volmer (ec III-13), seguida de una etapa de desorción electroquímica o etapa Heyrovsky (ec III-14), o bien, de una etapa de desorción química o etapa Tafel (ec III-15), existiendo de ese modo el mecanismo Volmer-Heyrovsky y el mecanismo Volmer-Tafel [Lasia, 2003].



Se han realizado estudios teóricos que definen la pendiente de Tafel cuando la HER está limitada por cada una de las etapas anteriores, siendo las pendientes esperadas de 120 mV/dec, 30 mV/dec y 40 mV/dec cuando las etapas limitantes son la etapa Volmer, la etapa Tafel y la etapa Heyrovsky, respectivamente [Shinagawa, 2015].

Para hallar las pendientes de Tafel se ha representado el potencial sin caída óhmica frente al logaritmo de la corriente cinética (ec III-5) según se indica en el capítulo II. En este caso la medida experimental se puede asimilar a la corriente cinética, ya que la corriente no se ve afectada por limitaciones de transferencia de materia (al menos hasta que la producción de hidrógeno genere burbujas que bloqueen el electrodo). La representación gráfica se encuentra en la Ilustración III.19 y los parámetros más representativos se recogen en la Tabla III.3. Los resultados obtenidos en las pendientes de Tafel para el rGO, CN-NrGO500 y CN-NrGO600 son superiores a 200 mV·dec⁻¹ y no están acordes con ninguno de los mecanismos propuestos, lo que indica que tal como se había indicado antes, otras reacciones en el material influyen en la corriente. Tian y

Zheng ya reportan valores de pendiente de Tafel sobre los $200 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ para catalizadores grafénicos [Tian, 2016; Yao Zheng, Jiao, Li, 2014].

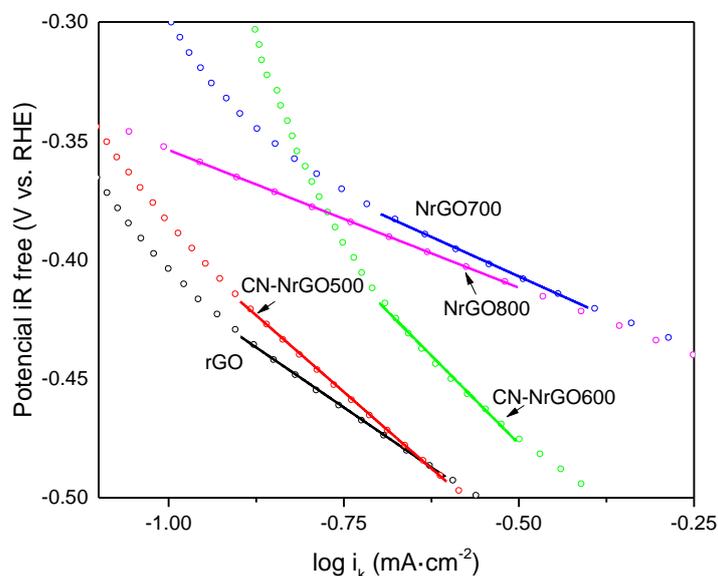


Ilustración III.19. Representaciones de Tafel para la HER en 0,1 M NaOH.

Tabla III.4. Parámetros de interés para HER.

	Densidad de corriente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) @ -0,5 V vs. RHE	Pendiente de Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	i_0 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) @ 1,23 V vs. RHE
rGO	-0,27	-201	$9,1\cdot 10^{-4}$
CN-NrGO500	-0,26	-257	$3,0\cdot 10^{-3}$
CN-NrGO600	-0,41	-297	$7,8\cdot 10^{-3}$
NrGO700	-1,68	-133	$2,7\cdot 10^{-4}$
NrGO800	-1,57	-116	$8,8\cdot 10^{-5}$

Tal como indican las curvas de polarización los catalizadores sin CN son más activos para la HER que los composites, obteniéndose además pendientes de Tafel de -133 y -116 $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. Esto sugiere que la HER tiene una influencia mayor sobre todas las reacciones que ocurren en el electrodo ya que las pendientes obtenidas se acercan a los valores esperados ($\leq 120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$). Sin embargo, para verificar esto es necesario realizar estudios avanzados mediante DEMS, cuyos resultados están en el capítulo V.

La corriente de intercambio (i_0) se obtiene como el valor de la corriente en que la recta de Tafel alcanza el potencial de equilibrio (0 V vs. RHE). En este caso no se puede realizar un análisis que tenga sentido para la HER, porque la representación de Tafel está influenciada por reacciones de reducción del propio material.

III.5.1. Conclusiones para la HER

El estudio del comportamiento de los catalizadores para la HER indica que la presencia de la fase CN no incrementa la actividad hacia la HER, obteniéndose para el rGO y para los materiales compuestos CN-NrGO unas curvas de polarización semejantes y con baja descarga de hidrógeno.

Los catalizadores producidos a 700 y 800 °C, que no contienen CN, presentan mejor actividad que los materiales compuestos, ya que desarrollan mayores densidades de corriente y un potencial de inicio de reacción más positivo.

Este resultado no era esperado a partir de las referencias encontradas en la literatura, ya que la gran parte de la bibliografía señala al CN como catalizador prometedor para la HER [*Shateesh, 2016; Shinde, 2015; Zeng, 2015; Yao Zheng, Jiao, Zhu, 2014*]. Sin embargo, tal como se ha señalado en la discusión de los resultados de la ORR, la literatura destaca que el CN presenta baja conductividad y es necesario generar un material compuesto con un buen conductor como un material grafénico para obtener un material activo. Los estudios publicados remarcan que en los materiales compuestos se ha obtenido un elevado grado de integración entre las fases que probablemente no se haya alcanzado en los materiales sintetizados en este trabajo, de ahí la razón de la baja actividad.

A partir de estos resultados obtenidos, se seleccionan los catalizadores que no contienen CN (es decir, el NrGO700 y el NrGO800) como materiales de referencia para ser utilizados en la síntesis del resto de materiales de esta Tesis Doctoral.

III.6. Bibliografía

- Bard, A. J., Inzelt, G., & Scholz, F. (2012). *Electrochemical dictionary*. (A. J. Bard, G. Inzelt, & F. Scholz, Eds.). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Brownson, D. a. C., & Banks, C. E. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry*.
- Chen, D., Tang, L., & Li, J. (2010). Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3157–3180.
- Chen, X., Xia, D., Shi, Z., & Zhang, J. (2013). Theoretical study of Oxygen reduction reaction catalysts: From Pt to non-precious metal catalysts. In M. Shao (Ed.), *Electrocatalysis in fuel cells: A non- and low- Platinum approach* (Vol. 11, pp. 339–373). London: Springer.
- Cuesta, A., Dhamelinourt, P., Laureyns, J., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523–1532.
- Díaz-Coello, S., García, G., Arévalo, M. C., & Pastor, E. (2019). Precise determination of Tafel slopes by DEMS. Hydrogen evolution on tungsten-based catalysts in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12576–12582.
- Duan, J., Chen, S., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes. *ACS Catalysis*, 5(9), 5207–5234.
- Duan, X., O'Donnell, K., Sun, H., Wang, Y., & Wang, S. (2015). Sulfur and Nitrogen Co-Doped Graphene for Metal-Free Catalytic Oxidation Reactions. *Small*, (25), 3036–3044.
- Eftekhari, A. (2017). Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11053–11077.
- Feng, Y., Yao, X., Wang, M., Hu, Z., Luo, X., Wang, H. T., & Zhang, L. (2013). The atomic structures of carbon nitride sheets for cathode oxygen reduction catalysis. *Journal of Chemical Physics*, 138(16), 164706.
- Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57.
- Lasia, A. (2003). Hydrogen Evolution Reaction. In W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, & H. Yokokawa (Eds.), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications* (pp. 416–440).
- Lemes, G., Sebastián, D., Pastor, E., Lázaro, M. J. (2019). N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 438, 227036.
- Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G., & Chen, W. (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38), 14398.
- Lyth, S. M., Nabae, Y., Moriya, S., Kuroki, S., Kakimoto, M. A., Ozaki, J. I., & Miyata, S.

- (2009). Carbon nitride as a nonprecious catalyst for electrochemical oxygen reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(47), 20148–20151.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666–669.
- Putri, L. K., Ng, B.-J., Ong, W.-J., Lee, H. W., Chang, W. S., & Chai, S.-P. (2017). Heteroatom nitrogen- and boron-doping as a facile strategy to improve photocatalytic activity of standalone reduced graphene oxide in hydrogen evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 4558–4569.
- Schaber, P. M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B., & Brauer, J. (2004). Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta*, 424(1–2), 131–142.
- Shateesh, B., Markad, G. B., & Haram, S. K. (2016). Nitrogen doped Graphene Oxides as an efficient electrocatalyst for the Hydrogen evolution Reaction; Composition based Electrode Investigation. *Electrochimica Acta*, 200, 53–58.
- Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 27–40.
- Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T., & Takanabe, K. (2015). Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, 5(August), 1–21.
- Shinde, S. S., Sami, A., & Lee, J. H. (2015). Nitrogen- and Phosphorus-Doped Nanoporous Graphene/Graphitic Carbon Nitride Hybrids as Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *ChemCatChem*, 7(23), 3873–3880.
- Sun, Y., Li, C., Xu, Y., Bai, H., Yao, Z., & Shi, G. (2010). Chemically converted graphene as substrate for immobilizing and enhancing the activity of a polymeric catalyst. *Chemical Communications*, 46(26), 4740–4742.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.
- Tian, Y., Mei, R., Xue, D., Zhang, X., & Peng, W. (2016). Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution in graphene via defect engineering and heteroatoms co-doping. *Electrochimica Acta*, 219, 781–789.
- Vikkisk, M., Kruusenberg, I., Joost, U., Shulga, E., Kink, I., & Tammeveski, K. (2014). Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 369–376.
- Yang, S., Feng, X., Wang, X., & Müllen, K. (2011). Graphene-based carbon nitride nanosheets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(23), 5339–5343.
- Yu, L., Pan, X., Cao, X., Hu, P., & Bao, X. (2011). Oxygen reduction reaction mechanism

- on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study. *Journal of Catalysis*, 282(1), 183–190.
- Zeng, M., & Li, Y. (2015). Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(29), 14942–14962.
- Zhang, J. (2008). *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications*. Springer.
- Zheng, Y., Liu, J., Liang, J., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2012). Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 5, 6717–6731.
- Zheng, Yao, Jiao, Y., Li, L. H., Xing, T., Chen, Y., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2014). Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution. *ACS Nano*, 8(5), 5290–5296.
- Zheng, Yao, Jiao, Y., Zhu, Y., Li, L. H., Han, Y., Chen, Y., ... Qiao, S. Z. (2014). Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst. *Nature Communications*, 5, 1–8.
- Zhou, R., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts Decorated with Transition Metals for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemCatChem*, 7(23), 3808–3817.

**ELECTROCATALIZADORES BASADOS EN MATERIALES
GRAFÉNICOS DOPADOS CON BORO, FÓSFORO Y AZUFRE**

IV.1. Introducción

Como se ha comentado en el capítulo III, el dopado de materiales grafénicos (MGs) con heteroátomos es un modo de modificar sus propiedades y conseguir aumentar la actividad electrocatalítica, ya que genera defectos en la estructura grafénica que modifican la distribución electrónica y pueden generar sitios activos para las reacciones de interés [Brownson, 2014].

El nitrógeno es el heteroátomo más estudiado para dopado de MG. Sin embargo, otros como boro, fósforo y azufre también se han utilizado y han presentado una buena actividad para las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) [Chen, 2014; Choi, 2013; Jo, 2015; Li, 2013; Z. W. Liu, 2011; Rivera, 2017; Sheng, 2012; Wang, 2012; Xu, 2014; L. Zhang, 2014] y evolución de hidrógeno (HER) [Jiang, 2015; Jiao, 2016; Sathe, 2014; Shinde, 2015; Tian, 2016; Yang, 2012; Zheng, 2014].

IV.2. Dopado con heteroátomos

IV.2.1. Dopado de MGs con boro

Tras el nitrógeno el boro es el segundo heteroátomo introducido como dopante en las estructuras grafénicas. Es el único elemento no metal del grupo IIIA, es menos electronegativo que el carbono y es utilizado como dopante tipo p porque dispone de un electrón menos que el carbono en la última capa y crea huecos en la estructura electrónica del grafeno [Agnoli, 2016]. La incorporación del boro en el interior de la red grafénica es energéticamente más favorable que la incorporación de nitrógeno y modifica ligeramente la red porque los enlaces B-C (1,50 Å) son mayores que los enlaces C-C (1,42 Å) [Tang, 2012], aunque también puede situarse en los bordes de la red formando una estructura tetraédrica BC₄ [Duan, 2015].

Desde el punto de vista de la reducción de oxígeno, la ausencia de un electrón en la red hace que el boro se comporte como punto de adsorción del O₂ [J. Liu, 2019]. Existen varios trabajos que estudian la actividad de los materiales grafénicos dopados con boro y lo proponen como un buen candidato dentro de los catalizadores “no críticos” [Commission, 2017]. Desde el punto de vista de HER, la bibliografía presenta trabajos teóricos [C. Liu, 2018], pero pocos trabajos experimentales que hayan producido buenos resultados [Sathe, 2014].

La bibliografía recoge varios métodos para el dopado de materiales grafénicos con boro, tales como CVD, reacción en fase líquida, arco de plasma o tratamiento térmico [Duan, 2015]. Con el objetivo de seguir un tratamiento similar al que se ha utilizado en el caso del dopado con nitrógeno, se ha optado por tratamiento térmico. Para el dopado por este método la bibliografía reconoce diversos precursores: H₃BO₃ [Xu, 2014], B₂O₃ [Putri, 2017; Yeh, 2015], BF₃ [Poh, 2013] y BCl₃ [Wu, 2011]. El tratamiento con H₃BO₃ permite obtener buenos resultados, siendo además un reactivo que no requiere de condiciones especiales de seguridad para su manejo y su disponibilidad y coste lo posibilita para ser utilizado a escala industrial de un modo competitivo. Por este motivo se ha utilizado H₃BO₃ como precursor de boro en las reacciones de síntesis.

IV.2.2. Dopado de MGs con fósforo

El fósforo tiene el mismo número de electrones de valencia que el nitrógeno, pero el efecto de dopado es diferente principalmente porque la electronegatividad del fósforo (2,19) es menor que la del carbono (2,55), por ello la polaridad del enlace C-P es contraria al enlace C-N. La incorporación del fósforo en la red grafénica se produce por transformación de los enlaces sp² del carbono en sp³, formando una estructura piramidal donde el fósforo se une a tres átomos de carbono siendo el enlace P-C más largo que el C-C. Esto produce una distorsión de la red e induce un efecto que reduce la conductividad eléctrica [Duan, 2015].

Desde el punto de vista de la ORR el fósforo se puede introducir en la red grafénica generando sitios activos, llegando a producirse materiales con actividad en medio alcalino comparable a los catalizadores comerciales Pt/C [Li, 2013]. Zhang identifica a los átomos de P y los átomos de C adyacentes como centros preferidos para a adsorción de

O₂ y como sitios activos para la ORR [X. Zhang, 2015]. Hay trabajos en la literatura que aplican la teoría del funcional de la densidad (DFT) para estudiar la actividad hacia HER de MG dopados con fósforo e indican que la incorporación de P en la red gráfica disminuye la energía de adsorción del hidrógeno, lo que disminuye el sobrepotencial [Jiao, 2016; Zheng, 2014] y pocos trabajos experimentales [Shinde, 2015].

Como métodos de síntesis, en la bibliografía se recogen el tratamiento térmico y el tratamiento en fase líquida. En consonancia con el método de síntesis utilizado para los MG con nıtrogeno se utilizará el tratamiento térmico. Los precursores que recoge la literatura son trifenilfosfina (TPP) [Razmjooei, 2014], H₃PO₄ [Jiang, 2015], ácido fítico [Shinde, 2015], 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato [Li, 2013], siendo los más citados los dos primeros. Como los más utilizados son fosfatos (H₃PO₄) y fosfinas (TPP), se han utilizado ambos para producir los MG dopados con fósforo que se estudian en este trabajo.

IV.2.3. Dopado de MGs con azufre

Al contrario que ocurre con otros heteroátomos, la polarización del enlace C-S es muy débil por la similar electronegatividad del azufre (2,58) y el carbono (2,55). Sin embargo, los átomos de azufre que sustituyen al carbono en la red gráfica presentan alta carga y densidad de spin [Duan, 2015]. Los enlaces C-S son 25% más largos que C-C, por lo que los átomos de azufre pueden formar una estructura estable adsorbiéndose sobre la red gráfica. Además estudios DFT indican que el azufre se puede enlazar también en los bordes de la red o unir dos láminas de material gráfico [L. Zhang, 2014].

En los materiales dopados con azufre el mecanismo para crear centros activos es diferente al resto de heteroátomos ya que el azufre no modifica la electronegatividad de la red. Estudios DFT indican que hay centros activos para ORR en los átomos de carbono vecinos a los átomos de azufre [L. Zhang, 2014]. Con respecto a la HER, los grupos tiofeno han sido reconocidos como sitios activos para la reacción [Tian, 2016].

Según la bibliografía, los MGs dopados con azufre se pueden sintetizar mediante tratamiento térmico, reacción en medio líquido, mezcla en molino de bolas y exfoliación en presencia de azufre [Duan, 2015]. En consonancia con el resto del trabajo de síntesis se ha utilizado el tratamiento térmico. La bibliografía recoge diversos precursores como fuente de azufre: azufre elemental, disulfuro de bencilo, H₂S [Poh, 2015]. La síntesis se ha realizado utilizando azufre elemental como precursor.

IV.3. Caracterización fisicoquímica

IV.3.1. Difracción de rayos X y espectroscopia Raman

La estructura cristalina de los electrocatalizadores se ha estudiado mediante difracción de rayos X. La Ilustración IV.1 presenta los patrones de difracción de los materiales preparados. En color azul aparecen los catalizadores sintetizados a 600 °C y en rojo a 800 °C. También se incluyen a modo de comparativa los difractogramas de rGO, GO y grafito y en línea discontinua la posición del pico principal de difracción asociado al grafito (JCPDS #08-0415).

Los catalizadores dopados presentan un pico principal a ángulos entre 23° y 26°. La Ilustración IV.2 presenta detalle del pico 002 del carbono para cada uno de los materiales. En él se puede apreciar cómo el heteroátomo, el precursor y la temperatura de tratamiento tienen efecto en la estructura cristalina. Los parámetros más importantes están recogidos en la Tabla IV.1.

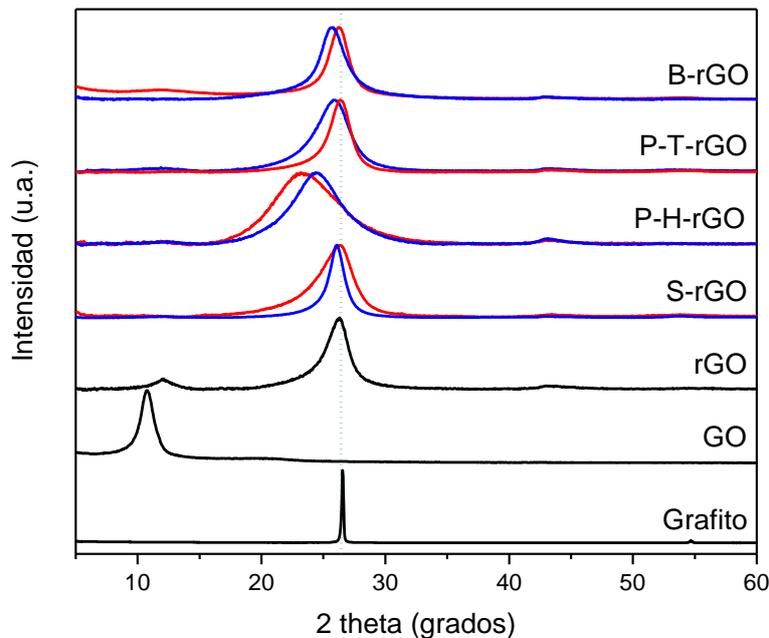


Ilustración IV.1. Patrones de difracción por rayos X.

En el difractograma de los materiales dopados con boro se pueden ver picos principales a 26,26° y 25,75° para las muestras tratadas a 800 °C y 600 °C, respectivamente. Además a 600 °C es más ancho, lo que indica un tamaño de cristal menor e inferior número de capas. Esto indica que el tratamiento a mayor temperatura favorece el empaquetamiento del material grafénico, acercándose a la distancia interplanar del grafito (línea discontinua) y aumenta el número de capas.

Con respecto a los MG de fósforo, se observa un efecto muy acusado en la estructura en función del precursor utilizado. La síntesis con TPP produce picos de difracción en los ángulos esperados para una estructura gráfica (25,98° y 26,40°) mientras que en

dopado con ácido fosfórico los picos se encuentran a ángulos menores, lo que implica que las láminas del material no se han empaquetado tanto, existiendo una distancia interplanar de hasta 0,381 nm. Además el ancho de pico que se obtiene en los catalizadores tratados con ácido fosfórico es mayor, lo que implica un tamaño de cristal menor en el eje z y, por consiguiente, un menor número de capas. El aumento de la temperatura de tratamiento en el caso de TPP favorece la reducción y el empaquetamiento, mientras que cuando se utiliza H_3PO_4 el aumento de temperatura promueve que las capas se separen entre sí.

La estructura cristalina de los catalizadores dopados con azufre tiene un empaquetamiento similar al grafito con distancia entre láminas en torno a 0,34 nm. A 800 °C disminuye la distancia interplanar y el tamaño de cristal y con ello el número de capas.

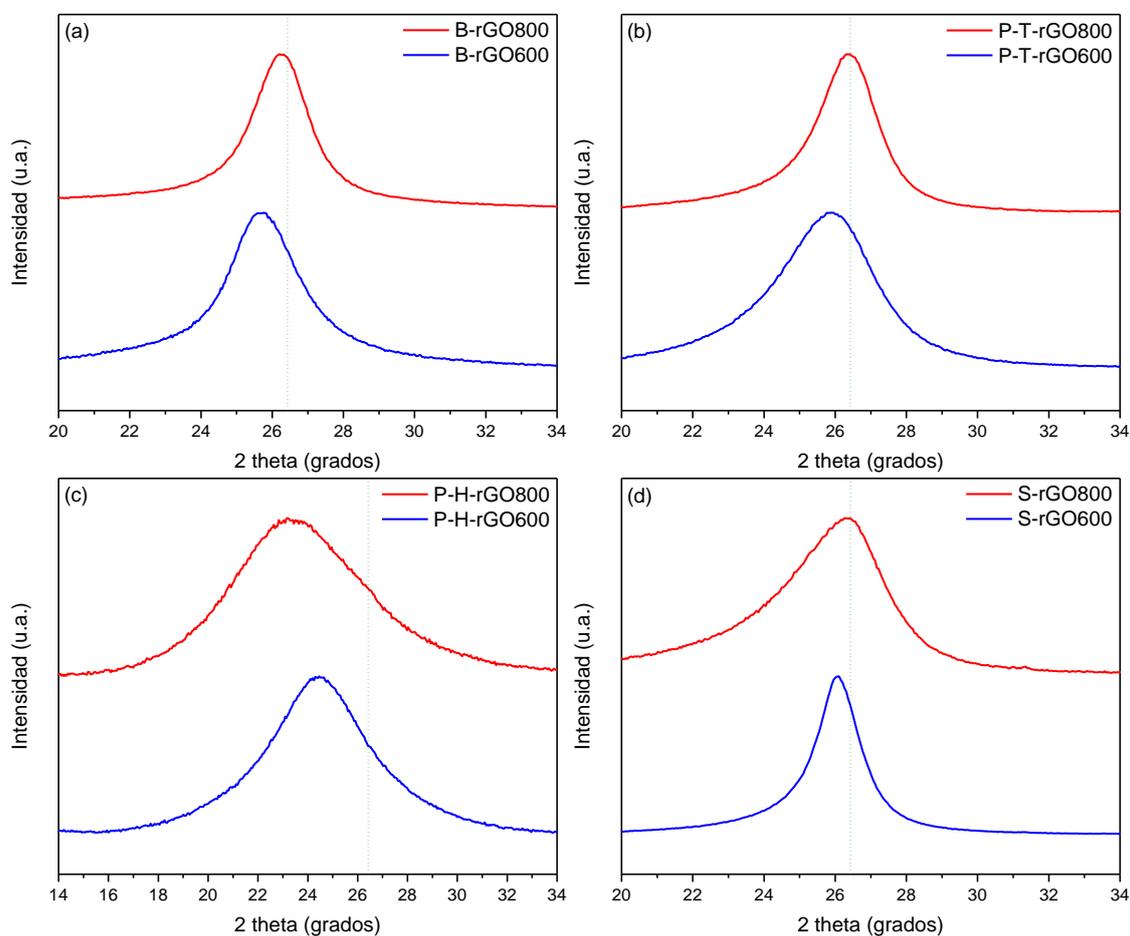


Ilustración IV.2. Detalle del pico de difracción 002 obtenido mediante XRD.

Tabla IV.1. Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD y Raman.

Muestra	(002) posición del pico (°)	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	Número de capas	I _D /I _G	L _a (nm)
Grafito	26,56	0,336	51,7	~150	-	-
GO	10,77	0,820	6,49	9	1,26	15,2
rGO	26,35	0,338	3,92	12	1,03	18,6
B-rGO600	25,75	0,346	3,57	11	1,47	13,1
B-rGO800	26,26	0,339	4,82	15	1,46	13,2
P-H-rGO600	24,37	0,365	1,70	5	1,48	13,0
P-H-rGO800	23,35	0,381	1,29	4	1,53	12,6
P-T-rGO600	25,98	0,343	4,06	13	1,35	14,2
P-T-rGO800	26,40	0,337	4,79	15	1,51	12,8
S-rGO600	26,09	0,341	5,88	18	1,45	13,3
S-rGO800	26,44	0,337	2,52	8	1,63	11,8

El estudio de los espectros Raman de los materiales aporta más información sobre la estructura de los catalizadores. En la Ilustración IV.5 se presentan los espectros de la zona de primer orden (1000-2000 cm⁻¹) donde se aprecian dos bandas intensas D y G asociadas a los enlaces sp³ y sp² del carbono respectivamente y tres bandas D', D'' e I menos intensas asociadas a otros defectos en la estructura gráfica que se han indicado en el capítulo III. Los espectros de desplazamiento Raman de todas las muestras tienen la forma habitual de los MG dopados, con banda D más intensa que el resto, que es consecuencia de los defectos producidos al incorporar heteroátomos en la estructura.

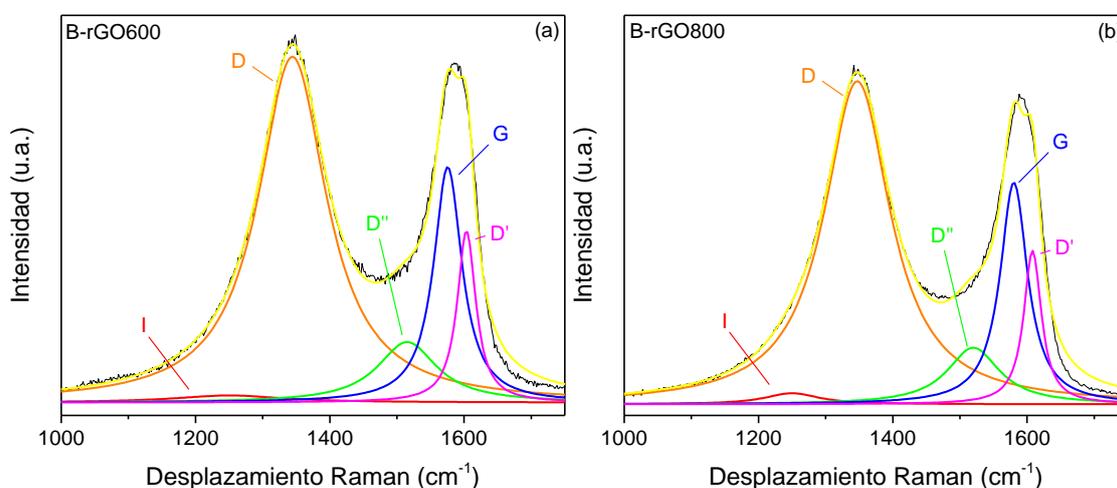


Ilustración IV.3. Espectros Raman de los MG dopados con boro.

Para facilitar la comparación entre las bandas se ha calculado el cociente de las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) y el tamaño de los planos gráficicos (L_a) mediante la ecuación de Tuinstra-Koenig tal como se explica en el capítulo II. Estos resultados y los parámetros de GO y rGO calculados en el capítulo III se presentan en la Tabla IV.1 y en la Ilustración IV.6.

Los ocho materiales dopados tienen cocientes I_D/I_G mayores que rGO, lo que indica que la incorporación de los heteroátomos ha modificado la red gráficica produciendo defectos en ella. La temperatura de tratamiento no afecta a la red gráficica de los dopados con boro, ya que el cociente I_D/I_G se mantiene prácticamente constante entre 600 y 800 °C. La estructura gráficica de los catalizadores de fósforo sufre un aumento de defectos a mayor temperatura como consecuencia del cambio de los enlaces del fósforo, tal como indican los resultados de XPS. El número de defectos ha aumentado con la temperatura en los materiales dopados con azufre y ha disminuido el tamaño de las láminas (L_a). Esto es coherente con el cambio estructural que se observa en XRD, donde el material disminuye el tamaño de cristal y los observado en los estudios de fisorción donde el material aumenta su porosidad con la temperatura de síntesis.

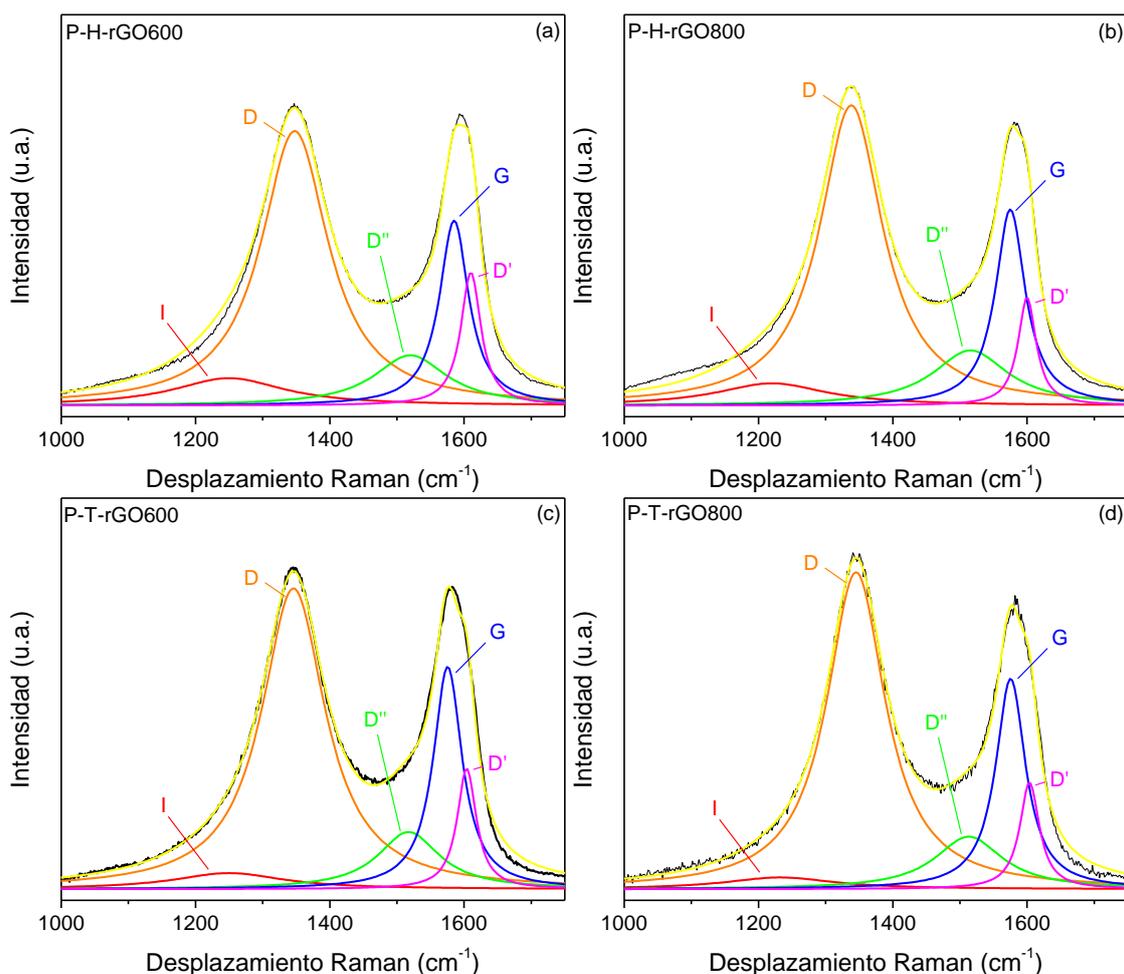


Ilustración IV.4. Espectros Raman de los MG dopados con fósforo.

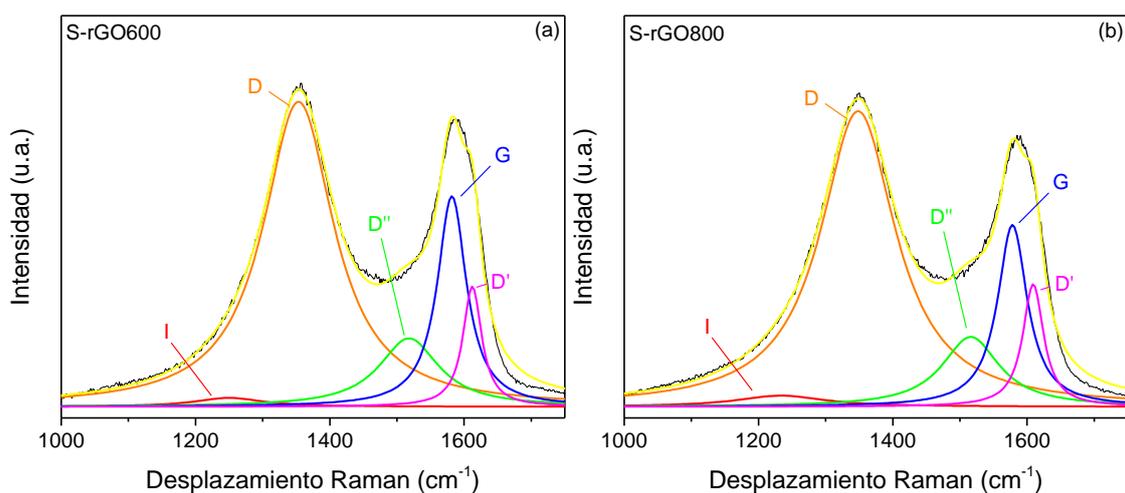


Ilustración IV.5. Espectros Raman de los MG dopados con azufre.

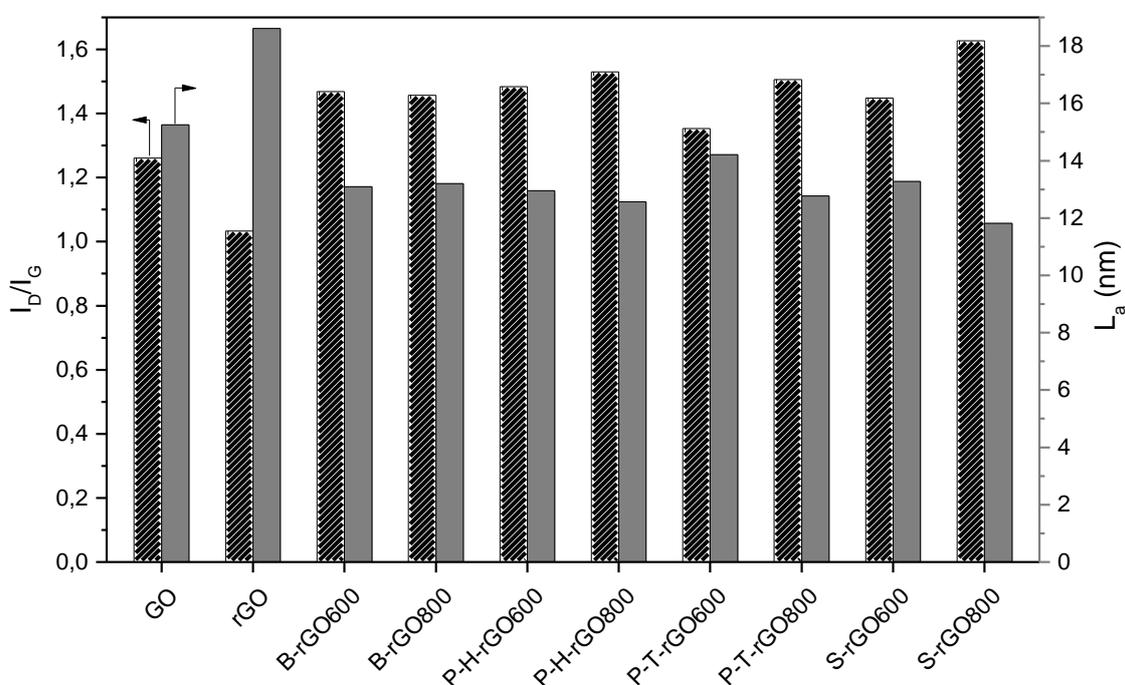


Ilustración IV.6. Diagrama de barras de cociente I_D/I_G y L_a obtenido por espectroscopia Raman.

IV.3.2. Análisis elemental y espectroscopia XPS

El análisis de la composición elemental mediante microcombustión se ha realizado únicamente para los catalizadores de azufre, ya que B y el P no pueden determinarse mediante esta técnica. Los resultados indican que un aumento de la temperatura de tratamiento hace que disminuya la cantidad de oxígeno presente, ya que los grupos oxigenados se descomponen en ese rango de temperaturas [Figueiredo, 1999]. Por otro lado, se observa que el contenido de azufre disminuye y por tanto aumenta el contenido de carbono de la muestra producida a 800 °C.

Tabla IV.2. Composición de MG dopados con azufre obtenida mediante análisis elemental.

Muestra	%C	%O	%S	%H
S-rGO600	84,0	6,3	7,9	0,4
S-rGO800	88,5	3,2	6,7	0,6

La composición elemental superficial y el entorno electrónico de los catalizadores se ha estudiado mediante XPS.

La Tabla IV.3 muestra la composición superficial de los catalizadores dopados con boro, obtenidos a partir de la relación de áreas de XPS. Los datos indican que el contenido de boro y oxígeno son mayores con el tratamiento a 800°C, pasando desde 3,8% a 6,5% y desde 9,3% a 12,3% respectivamente, señalando que el heteroátomo se estabiliza en la red conforme aumenta la temperatura. La señal de alta resolución de la zona B1s, en la Ilustración IV.7, se puede deconvolucionar considerando 3 contribuciones B-C, G-BO y G-BO₂ [Favaro, 2015]. Se han obtenido perfiles similares a 600°C y 800°C, no se ha detectado contribución de los átomos de boro situados dentro de la estructura sp² (energías de enlace inferiores a 190 eV) pero sí las formas oxidadas G-BO y G-BO₂, predominando esta última.

Tabla IV.3. Composición de MG dopados con boro obtenida mediante XPS.

Muestra	at %C	at %O	at %B	G-BO ₂ 192,5 eV	G-BO 191,0 eV	B-C 190,0 eV
B-rGO600	86,9	9,3	3,8	53,9	46,1	0
B-rGO800	81,2	12,3	6,5	57,1	42,9	0

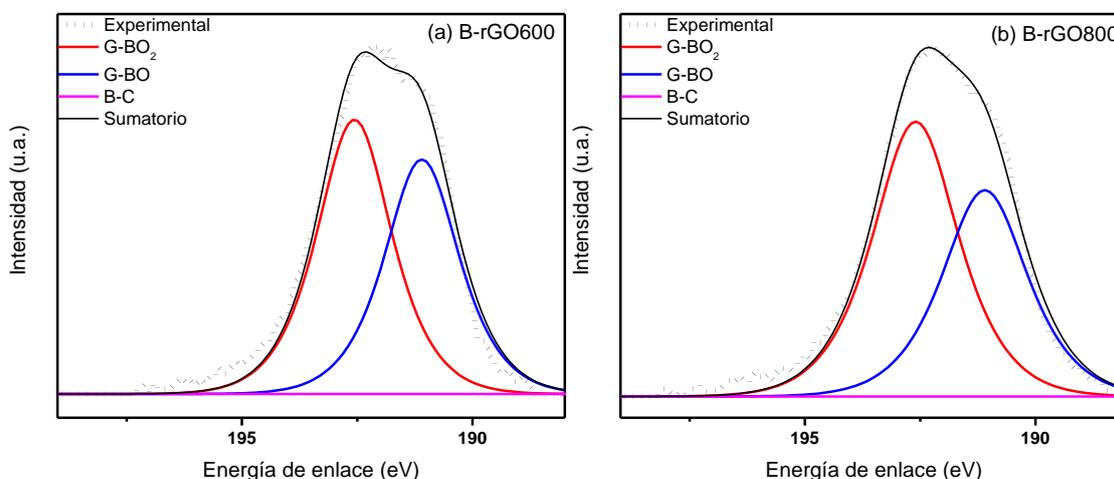


Ilustración IV.7. Espectros XPS de alta resolución para la zona B1s.

Los resultados obtenidos de los espectros XPS para los catalizadores dopados con fósforo se recogen en la Tabla IV.4. A partir de la relación de áreas se obtiene que en el caso de los materiales preparados con H_3PO_4 el contenido superficial de fósforo disminuye ligeramente desde el 6,5% al 6,0% cuando se aumenta la temperatura desde 600°C a 800°C, mientras que utilizando TPP aumenta desde 1,1% hasta 1,6%. Estas variaciones del contenido en fósforo son poco significativas y sugieren que el heteroátomo se estabiliza a lo largo de tratamiento térmico.

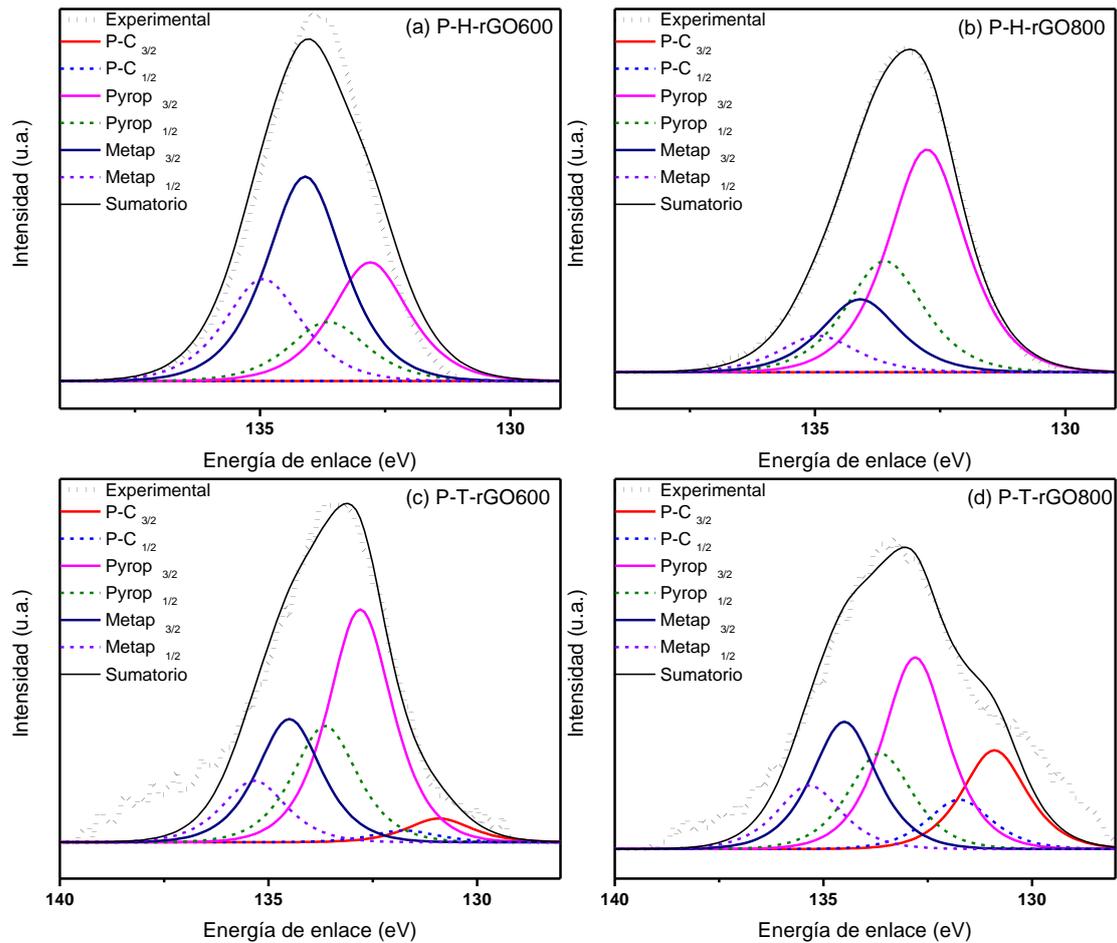


Ilustración IV.8. Espectros XPS de alta resolución para la zona P2p de MG tratados con H_3PO_4 (a-b) y TPP (c-d).

La señal de alta resolución del P2p, en la Ilustración IV.8, se puede deconvolucionar considerando 3 contribuciones con una separación entre las componentes asociadas al spin $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de 0,8 eV. Las tres componentes son P enlazado a átomos de C, grupo pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$) y grupo metafosfato (PO_3^-) [Wen, 2015]. La deconvolución no ajusta en algunas zonas con el espectro experimental, como ocurre a 134 eV en P-H-rGO600 o a energías de enlace mayores de 136 eV para P-T-rGO600, por lo que no es conveniente sacar conclusiones a partir de las áreas de las componentes. Sin embargo, se pueden comparar los espectros, Ilustración IV.9, donde se puede apreciar que los enlaces varían de forma apreciable dependiendo del precursor utilizado. En la figura de la izquierda se

encuentran los espectros del material preparado con H_3PO_4 , a $600\text{ }^\circ\text{C}$ favorece los enlaces en energías de enlace en torno al grupo metafosfato (PO_3^-), mientras que con el tratamiento a $800\text{ }^\circ\text{C}$ prevalece el grupo pirofosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). En ninguno de los dos casos se encuentran enlaces P-C que indiquen que el fósforo se haya incorporado en el interior de la red gráficica. Cuando se utiliza TPP como precursor, la señal P2p se extiende hacia energías de enlace menores, lo que indica que el fósforo está enlazado con átomos menos electronegativos que el oxígeno, tipo de enlace que se encuentra en el precursor de TPP (Ph_3P) [Wagner, 1979]. Estos enlaces en el entorno de 130 eV se encuentran en mayor cantidad para el catalizador preparado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ que a $600\text{ }^\circ\text{C}$, lo que unido a que el TPP tiene una temperatura de ebullición de $374\text{ }^\circ\text{C}$, sugiere que dichos enlaces atómicos (C-P) no provienen del precursor, sino que se han formado durante la reacción.

Tabla IV.4. Composición de MG dopados con fósforo obtenida mediante XPS

Muestra	at %C	at %O	at %P	P-C _{3/2} 130,9 eV	P-C _{1/2} 131,7 eV	Pirof _{3/2} 132,8 eV	Pirof _{1/2} 133,6 eV	Met _{3/2} 134,1 eV	Met _{1/2} 134,9 eV
P-H-rGO600	78,6	14,9	6,5	0	0	24,7	12,3	42,0	21,0
P-H-rGO800	84,2	9,8	6,0	0	0	53,72	26,85	12,96	6,47
P-T-rGO600	94,0	4,9	1,1	4,3	2,2	39,8	29,9	22,6	11,3
P-T-rGO800	94,5	3,9	1,6	15,8	7,9	30,6	15,3	20,3	10,1

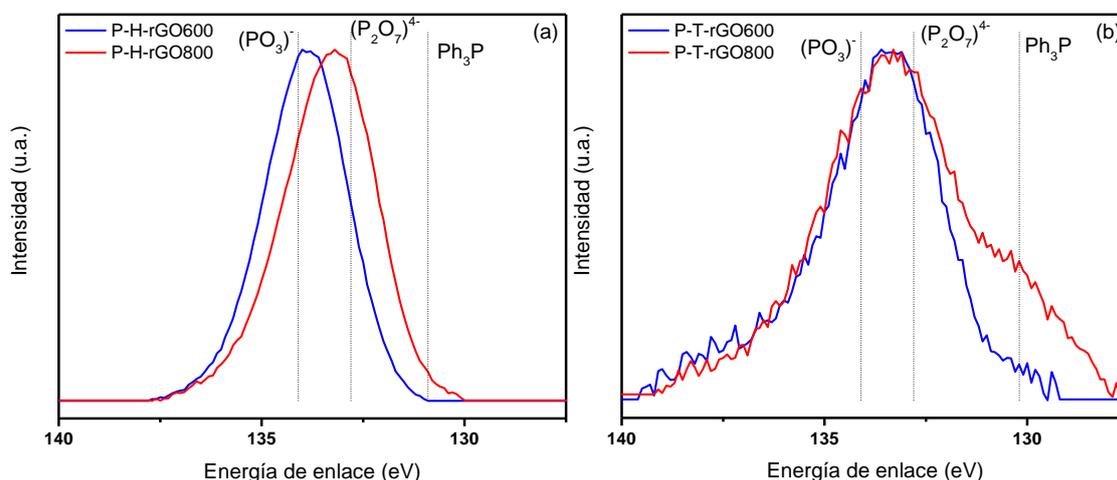


Ilustración IV.9. Comparativa de espectros XPS de MG tratados con H_3PO_4 (a) y TPP (b).

El análisis mediante XPS de los catalizadores dopados con azufre, cuyos resultados se recogen en la Tabla IV.5IV.3.3. , indica que el tratamiento a mayor temperatura aumenta el contenido superficial en azufre de la muestra. Sin embargo, la

Tabla IV.2 indica que el contenido total de azufre disminuye al aumentar la temperatura. Este resultado sugiere que hay una distribución no homogénea de los grupos de azufre, estando favorecida su aparición en la superficie para el material sintetizado a 800 °C, mientras que la mayor parte de los grupos de azufre se sitúan en el interior de la estructura del catalizador producido a 600 °C. En la Ilustración IV.10 se observa que la distribución de enlaces no varía significativamente con la temperatura, ya que se obtiene principalmente una señal asimétrica con pico a 164 eV y una cola a energías de enlace mayores. La zona S2p se ha analizado ajustando a una contribución tipo C-S-C con spin $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ separados por 1,25 eV y tres contribuciones minoritarias tipo C-SO_x-C [Yang, 2012]. La señal principal ajusta satisfactoriamente al enlace tipo C-S con sus contribuciones S2p_{3/2} y S2p_{1/2}, aunque esta energía de enlace también coincide con la proporcionada por azufre elemental S8 [Wagner, 1979]. La cola a energías de enlace mayores es producida por los grupos de azufre que contienen oxígeno, que contribuyen un 6,4 % a 600°C y hasta 12,9 % a 800°C.

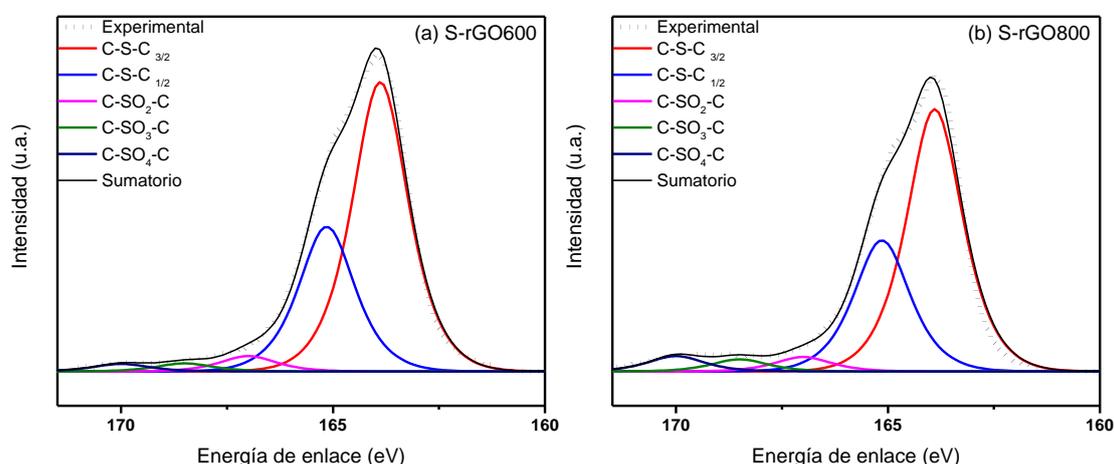


Ilustración IV.10. Espectros XPS de alta resolución para la zona S2p.

Tabla IV.5. Composición de MG dopados con azufre obtenida mediante XPS.

Muestra	at %C	at %O	at %S	C-S-C $3/2$ 163,9 eV	C-S-C $1/2$ 165,15 eV	C-SO ₂ -C 167,0 eV	C-SO ₃ -C 168,5 eV	C-SO ₄ -C 169,5 eV
S-rGO600	90,7	5,8	3,5	62,4	31,2	3,0	1,8	1,6
S-rGO800	92,7	3,3	4,0	58,1	29,0	4,5	3,7	4,7

IV.3.3. Estructura porosa

Se ha realizado un estudio textural de los catalizadores preparados utilizando análisis de fisorción con N₂ cuyas isotermas de adsorción se presentan en la Ilustración IV.11. Según la clasificación dada por la IUPAC, las curvas obtenidas se clasifican en una variante de la isoterma tipo II, por su aproximación asintótica a presión relativa cercana a 1, pero con histéresis [Thommes, 2015]. La isoterma tipo II indica que el material tiene

una estructura sin microporos (< 2 nm). La presencia de histéresis indica que la estructura presenta mesoporos (2-50 nm). Según la forma de la histéresis, ésta se puede clasificar como tipo H3 y es típico de materiales formados por agregados no rígidos de partículas de forma laminar [Thommes, 2015].

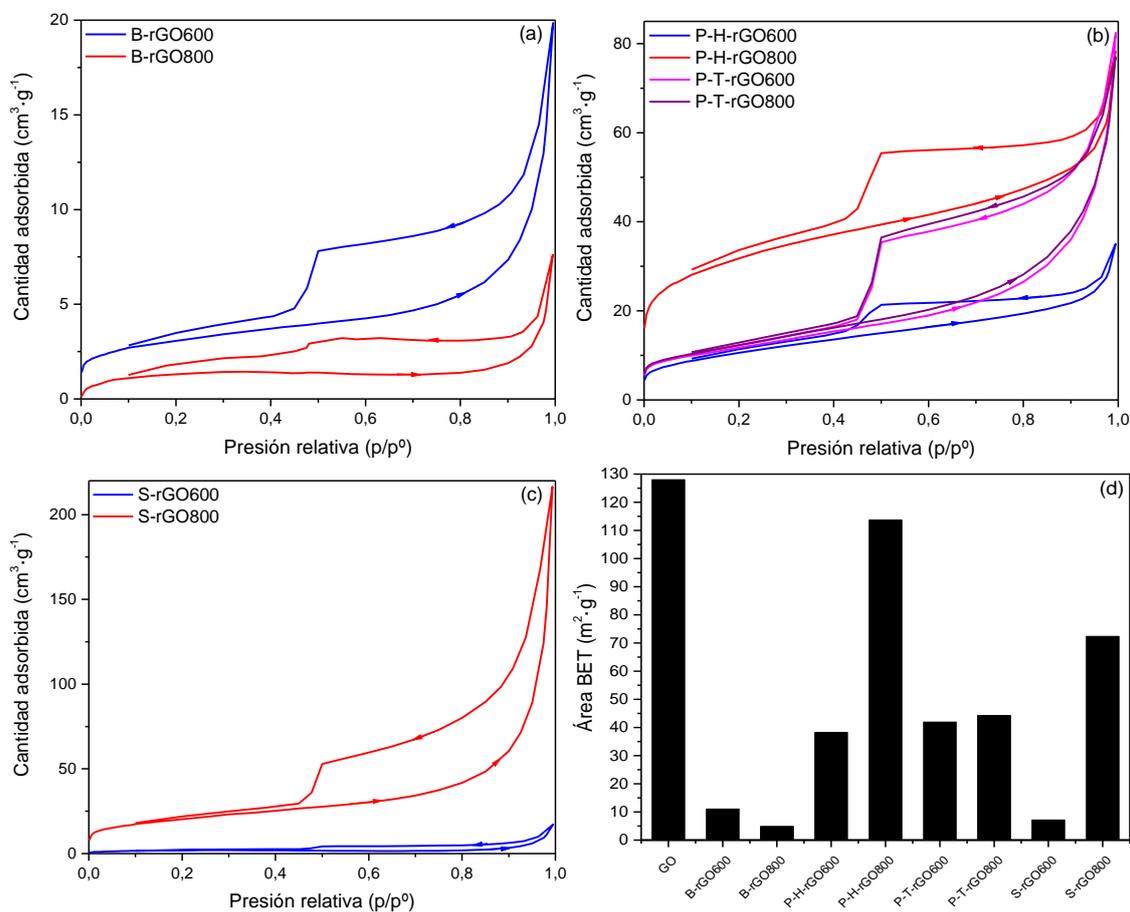


Ilustración IV.11. Isothermas de adsorción de nitrógeno de MG dopados con boro (a), fósforo (b) y azufre (c) y diagrama de barras de área BET (d).

En los catalizadores dopados con boro la cantidad de nitrógeno adsorbida es menor para el preparado a 800 °C, lo que indica que tiene menor porosidad. La Ilustración IV.11b indica que los catalizadores dopados con fósforo siguen el mismo tipo de isoterma. Sin embargo, el aumento de la temperatura de tratamiento aumenta la porosidad, sobre todo para el catalizador preparado con H_3PO_4 , siendo este efecto más sutil cuando se utiliza TPP. La mayor porosidad del catalizador preparado con H_3PO_4 está acorde con los resultados del análisis por XRD, en los que se obtiene que la estructura gráfica está menos empaquetada. Las isothermas de adsorción de los catalizadores de azufre indican que estos materiales aumentan su porosidad a mayor temperatura de tratamiento.

Se ha calculado el área superficial utilizando el método BET. Los resultados de este tratamiento se presentan en el diagrama de barras de la Ilustración IV.11d. En este se observa que el área BET de los catalizadores dopados es menor que la determinada para

el GO, ya que el proceso de reducción acerca las capas del material y disminuye la porosidad del catalizador.

IV.4. Actividad de los catalizadores hacia la reacción de reducción de oxígeno

La actividad hacia la ORR se ha medido utilizando un sistema de celda convencional de 3 electrodos con electrodo de disco rotatorio en una disolución de NaOH 0,1 M.

Las voltamperomerías lineales a diferentes velocidades de rotación de los distintos catalizadores se representan en las figuras siguientes. Las densidades de corriente presentadas son el resultado de restar la densidad de corriente obtenida en electrolito de fondo en ausencia de oxígeno al valor de corriente medido experimentalmente en electrolito saturado de O₂. De este modo se eliminan las contribuciones debidas a otras reacciones distintas de la ORR.

En todas las representaciones se observa como la densidad de corriente aumenta al aplicar un potencial más negativo (sobrepotencial), sin obtener una corriente límite (*plateau*). Por otro lado, la corriente se incrementa al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, lo que indica que se ve afectado por la difusión. La ausencia de una corriente límite indica que no se obtiene un régimen controlado exclusivamente por la difusión, lo que es característico de los catalizadores de carbono.

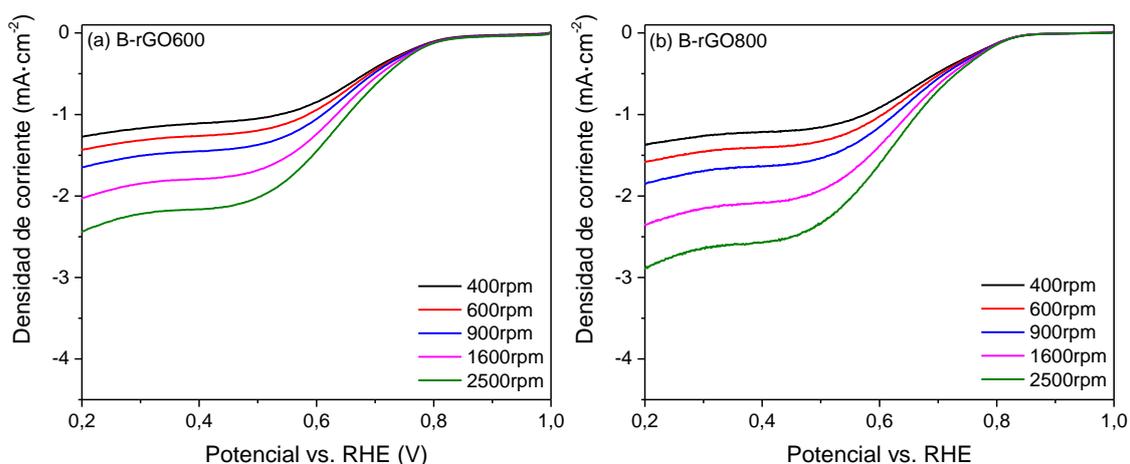


Ilustración IV.12. LSV de MG dopados con boro en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido en 2 mV·s⁻¹.

La Ilustración IV.15 recoge las curvas de polarización de los diferentes materiales a 1600 rpm comparadas frente al rGO no dopado. La Ilustración IV.12 muestra la actividad de los catalizadores dopados con boro, donde se observa que estos tienen una corriente límite mayor que rGO a elevado sobrepotencial y presentan un potencial de inicio de reacción a valores más positivos. La síntesis a 800 °C produce un aumento en la corriente en la zona controlada por la difusión, pero no afecta en el potencial de inicio de la reacción.

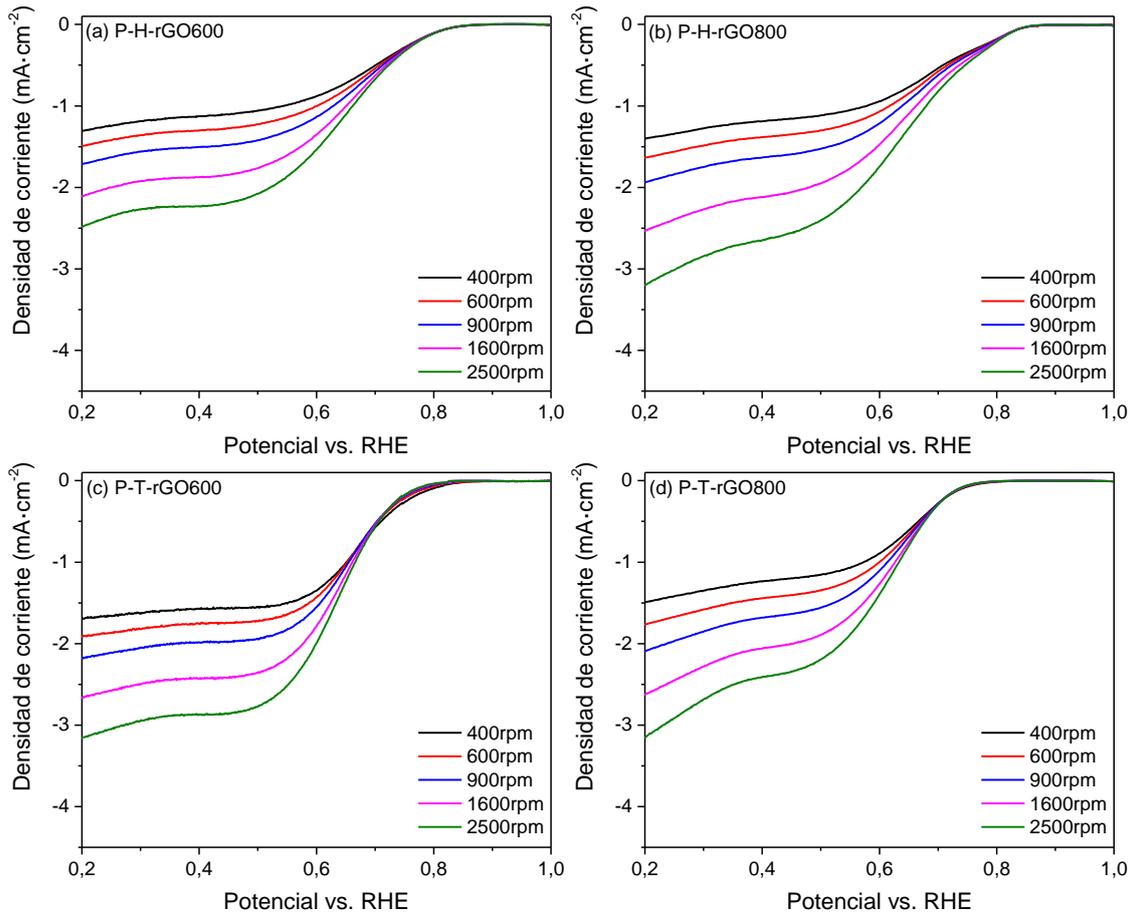


Ilustración IV.13. LSV de MG dopados con fósforo en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido en $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

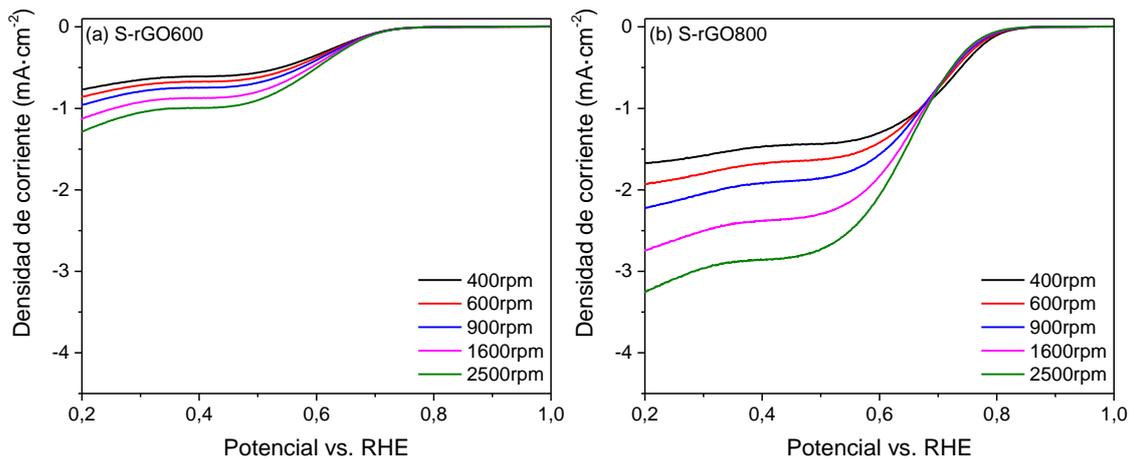


Ilustración IV.14. LSV de MG dopados con azufre en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido en $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Ilustración IV.13 muestra las curvas de polarización de los catalizadores dopados con fósforo. Las cuatro muestras preparadas producen más corriente que rGO a potenciales más negativos, destacando el catalizador preparado con TPP a $600\text{ }^\circ\text{C}$, que llega a ofrecer $-2,7\text{ mA}/\text{cm}^2$ a $0,2\text{ V}$. Los catalizadores preparados con TPP presentan un potencial de

inicio de reacción menos favorable que el rGO, mientras que el uso de H_3PO_4 como precursor favorece el *onset*. El efecto de la temperatura en estos catalizadores es opuesto: el tratamiento a $800\text{ }^\circ\text{C}$ aumenta la actividad cuando se utiliza H_3PO_4 como precursor, pero la inhibe en los catalizadores preparados con TPP.

La Ilustración IV.14 muestra las curvas de los materiales dopados con azufre. En este caso la temperatura de síntesis tiene un efecto destacado, ya que el catalizador preparado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ tiene una baja actividad, siendo el único de los ocho que ofrece menos corriente que el rGO en todo el rango de potenciales estudiado. Además, necesita un incremento de 80 mV en el sobrepotencial respecto al rGO para comenzar la ORR. El catalizador preparado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ mejora las prestaciones del rGO en cuanto a corriente producida y potencial de inicio de la reacción.

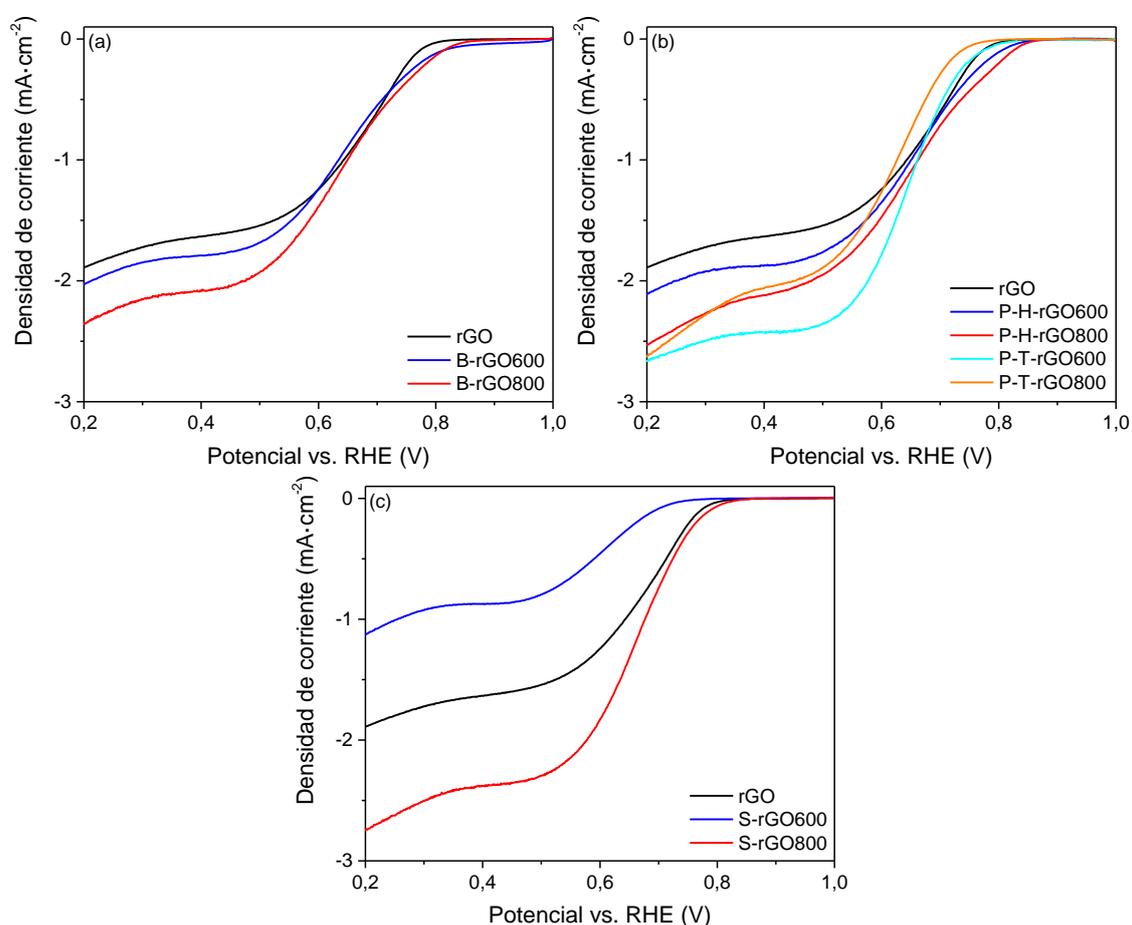


Ilustración IV.15. LSV en $0,1\text{ M NaOH}$ saturado en oxígeno a 1600 rpm de MG dopados con boro (a), fósforo (b) y azufre (c). Velocidad de barrido $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Tabla IV.6 recoge los potenciales de inicio de reacción (*onset*), considerando que la reacción comienza cuando la corriente catódica alcanza $-0,1\text{ mA}/\text{cm}^2$, y el potencial a mitad de onda, como el valor del potencial en el que se alcanza la mitad de la corriente medida a $0,2\text{ V}$.

Se ha realizado un tratamiento de Koutecky-Levich a los datos obtenidos a diferentes velocidades de rotación utilizando la ec III-1 como se ha realizado en el capítulo III.

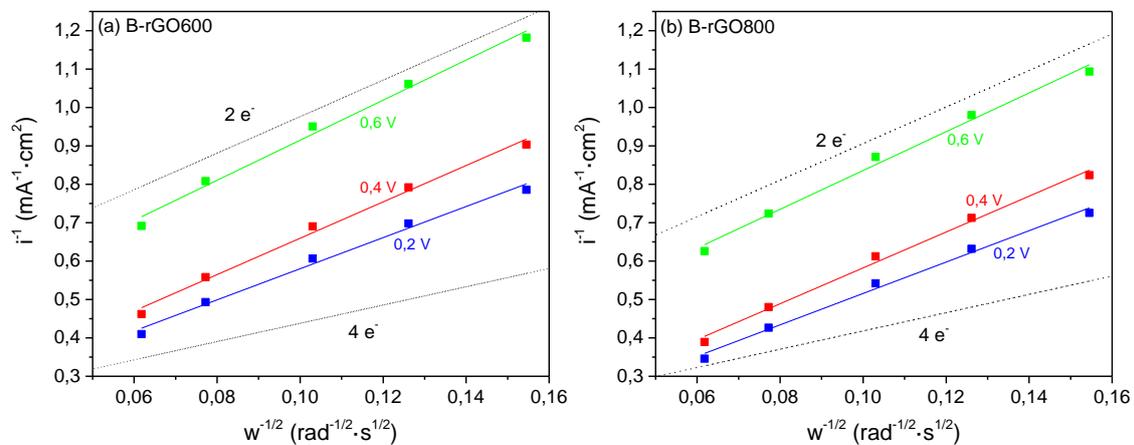


Ilustración IV.16. Representaciones de Koutecky-Levich a diferentes potenciales en 0,1 M NaOH de los MG dopados con boro.

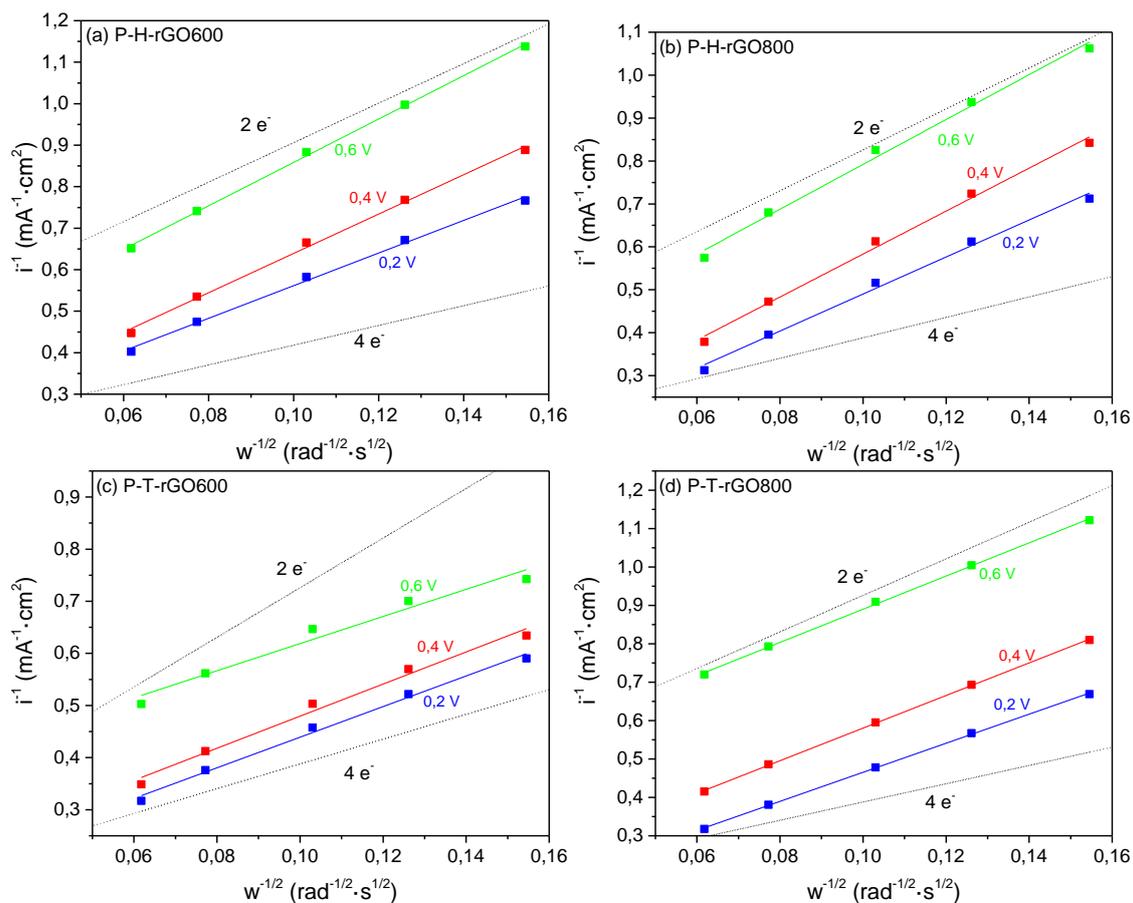


Ilustración IV.17. Representaciones de Koutecky-Levich a diferentes potenciales en 0,1 M NaOH de los MG dopados con fósforo.

El número aparente de electrones transferidos a 0,2 V se muestra en la Tabla IV.6, en la que se pueden distinguir dos tendencias. S-rGO800 y P-T-rGO600 presentan valores de n en torno a 3, lo que indica que la reacción transcurre con un mecanismo mixto, en el que tanto las rutas de 2 electrones (ec III-2 y ec III-3) como de 4 electrones (ec III-4) ocurren en el catalizador. El resto de materiales presentan valores de n en torno a 2, lo que indica que la ruta de transferencia de 2 electrones (ec III-2 y ec III-3) es predominante. Un caso especial sucede con S-rGO600 en el que se obtiene un valor de $n=1,70$, inferior a lo esperado, probablemente porque la pobre actividad de este catalizador dificulta el análisis y tratamiento de los datos.

En la Ilustración IV.16 se presentan los valores de n calculados para los catalizadores dopados con boro, donde se comprueba que las líneas a diferente potencial son paralelas e indican que el valor de n se mantiene constante con el sobrepotencial.

La Ilustración IV.17 muestra los valores de n obtenidos para los catalizadores dopados con fósforo. P-T-rGO600 disminuye su pendiente a 0,6 V lo que indica que el mecanismo se acerca a $n=4$, mientras que los otros 3 materiales mantienen el mismo valor de n en el rango de potencial.

La Ilustración IV.18 indica que los catalizadores dopados con azufre varían el valor de n y por tanto cambian su mecanismo a 0,6 V. S-rGO800 disminuye su pendiente indicando que el mecanismo de transferencia de 4 electrones gana en importancia, mientras que S-rGO600 aumenta la pendiente y continúa con valores de n inferiores a 2, lo que es consecuencia de su pobre actividad para la ORR.

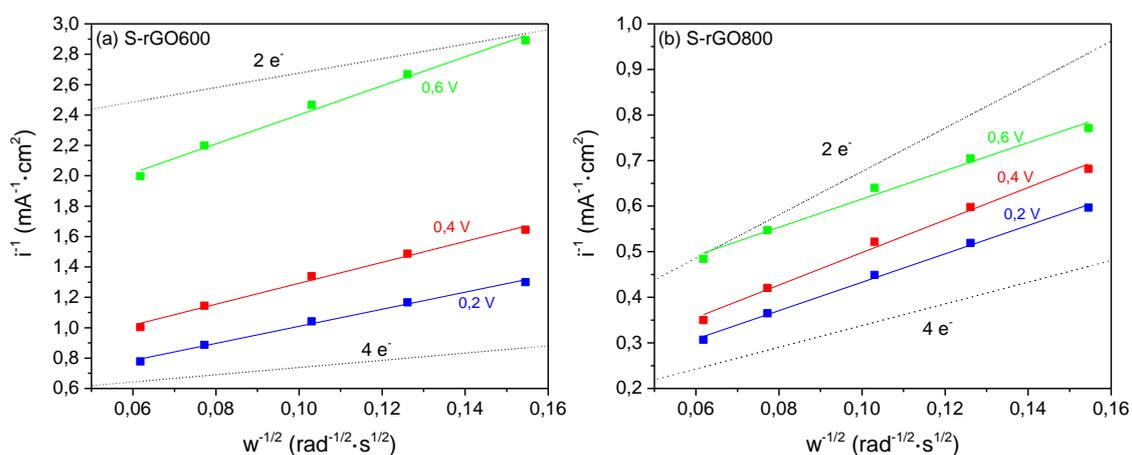


Ilustración IV.18. Representaciones de Koutecky-Levich a diferentes potenciales en 0,1 M NaOH de los MG dopados con azufre.

La Tabla IV.6 muestra que los valores de i_k obtenidos a 0,6 V se encuentran entre 2,1 y 3,7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, excepto S-rGO600, que tiene un valor de 0,7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, esto indica que la frecuencia de intercambio de éste último es más baja que en el resto de materiales. Los mejores catalizadores en este apartado son P-H-rGO800 y S-rGO800 con i_k de 3,7 y 3,3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente.

El mecanismo por el que se produce la ORR en cada catalizador se ha completado utilizando un tratamiento de Tafel que se representa en la Ilustración IV.20. Según la pendiente de Tafel se pueden distinguir varios tipos de comportamiento. B-rGO600 tiene un pendiente en torno a $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ lo que indica que la etapa limitante de la reacción es la descarga del primer electrón (ec III-7). P-H-rGO800 presenta pendiente en torno a $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, por lo que la rds es indica que la rds es la descarga del segundo electrón (ec III-10). B-rGO800, P-T-rGO600, S-rGO600 y S-rGO800 tienen pendientes en torno a $60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, y la etapa limitante es la reacción ec III-8. Finalmente, para rGO, P-H-rGO600 y P-T-rGO800 se ha calculado una pendiente en torno a $50 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ lo que no permite identificar una única rds sino que tanto ec III-7 como ec III-8 tienen influencia en la velocidad del proceso.

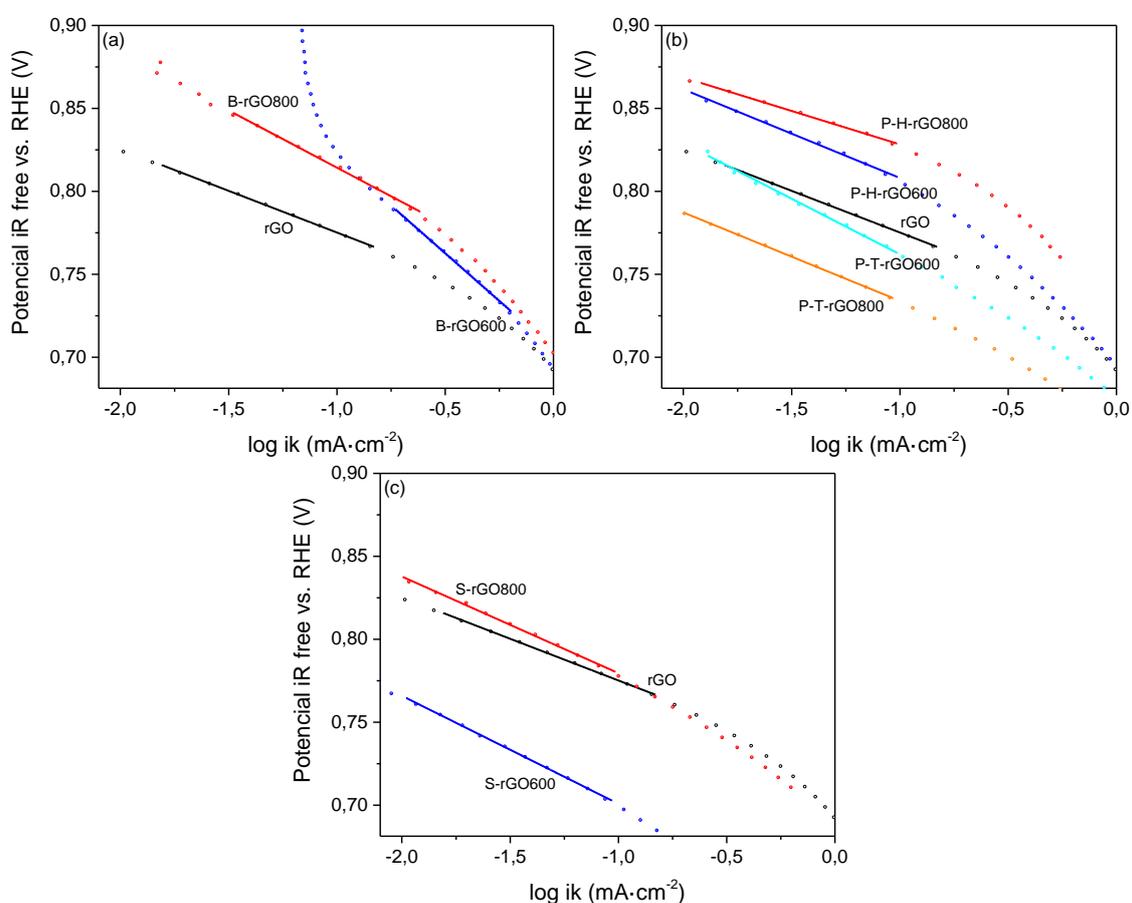


Ilustración IV.19. Representaciones de Tafel para la ORR en 0,1 M NaOH de los MG dopados con boro (a), fósforo (b) y azufre (c)

Se han comparado las corrientes de intercambio (i_0) entre los catalizadores con pendientes de Tafel similares. B-rGO800 presenta el valor de i_0 mayor, seguido de P-T-rGO600 y S-rGO800 siendo S-rGO600 el de valor más bajo. Por otro lado, para P-H-rGO600 se ha obtenido i_0 mayor que para rGO y P-T-rGO800 es el inferior. La posición de las curvas en las representaciones de Tafel también ofrecen información acerca de la

actividad, siendo las muestras preparadas con H_3PO_4 y B-rGO800 los que necesitan menor sobrepotencial para una determinada corriente cinética.

Tabla IV.6. Parámetros de interés para ORR.

	n @ 0,2 V vs. RHE	i_k ($mA \cdot cm^{-2}$) @ 0,6 V vs. RHE	Onset potencial (V vs. RHE) @ -0,1 $mA \cdot cm^{-2}$	Potencial a media onda $E_{1/2}$ (V vs. RHE)	Pendiente de Tafel ($mV \cdot dec^{-1}$)	i_o ($mA \cdot cm^{-2}$) @ 1,23 V vs. RHE
rGO	2,36	2,4	0,77	0,65	50,0	$8,9 \cdot 10^{-11}$
B-rGO600	2,36	2,5	0,81	0,63	115,1	$2,7 \cdot 10^{-5}$
B-rGO800	2,34	3,0	0,81	0,63	69,0	$9,4 \cdot 10^{-8}$
P-H-rGO600	2,43	3,0	0,80	0,64	53,5	$1,3 \cdot 10^{-9}$
P-H-rGO800	2,21	3,7	0,82	0,63	40,3	$1,1 \cdot 10^{-11}$
P-T-rGO600	3,25	2,8	0,77	0,64	67,1	$1,0 \cdot 10^{-8}$
P-T-rGO800	2,52	2,1	0,74	0,59	53,3	$4,9 \cdot 10^{-11}$
S-rGO600	1,70	0,7	0,69	0,58	65,1	$7,4 \cdot 10^{-10}$
S-rGO800	3,06	3,3	0,79	0,65	58,3	$1,9 \cdot 10^{-9}$

IV.4.1. Conclusiones para la ORR

Los catalizadores dopados con boro mejoran en actividad respecto al rGO, tanto al estar tratados a 600 °C como a 800 °C. Entre ellos el tratamiento a 800 °C produce un pequeño incremento en la corriente cinética y, en consecuencia, un aumento en la ORR. Esto puede ser debido a dos razones: o bien el aumento de temperatura favorece la grafitización del material, o a mayor temperatura de tratamiento aumenta el contenido de boro incorporado en el material y, con ello, aparecen más sitios activos. Por otro lado, la actividad no es tan alta como la indicada en bibliografía, debido probablemente a la posición de los átomos de boro en la estructura gráfenica. Tanto estudios teóricos como experimentales relacionan la actividad catalítica con la presencia de boro sustitucional [Kong, 2013; Sheng, 2012], sin embargo, los materiales obtenidos en este trabajo no presentan boro sustitucional, lo cual puede explicar la baja actividad.

Se ha comprobado que el precursor de fósforo utilizado tiene efecto en la actividad hacia la ORR. Los materiales preparados con TPP necesitan mayor sobrepotencial que el rGO para comenzar la reacción, mientras que los materiales preparados con H_3PO_4 tienen un comportamiento opuesto. La temperatura también tiene diferente efecto en función del precursor, ya que los catalizadores sintetizados a partir de TPP presentan mayor actividad si se sintetizan a 600 °C, mientras que el material dopado con H_3PO_4 más activo es el producido a 800 °C. Estos resultados sugieren que la TPP produce sitios activos que se descomponen a alta temperatura. El catalizador dopado con H_3PO_4 modifica bastante su porosidad al aumentar la temperatura, lo que es una de las razones por las que el material aumenta su actividad [Li, 2013].

Los catalizadores dopados con azufre son los que presentan mayor variación por razón de la temperatura de tratamiento, siendo la propiedad que más se modifica el área superficial. Con respecto a la actividad, el catalizador producido a 600 °C no mejora en comportamiento al rGO, mientras que el producido a 800 °C sí lo hace, llegando a un valor de $n=3,06$. Zhang relaciona la elevada actividad en los materiales grafénicos dopados con azufre con la elevada área superficial, llegando a $2129 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, y con la presencia de la especie C-S-C [Y. Zhang, 2014]. Considerando que la especie mayoritaria en los catalizadores sintetizados en esta Tesis Doctoral es efectivamente C-S-C, parece que la baja área superficial es la razón por la que la actividad hacia la ORR no alcanza los valores recogidos en literatura.

IV.5. Actividad de los catalizadores hacia la reacción de evolución de hidrógeno

Se han realizado estudios preliminares de actividad hacia la HER de todos los catalizadores en celda convencional de tres electrodos. La Ilustración IV.20 muestra las curvas de polarización comparando cada heteroátomo con el material gráficico no dopado (rGO).

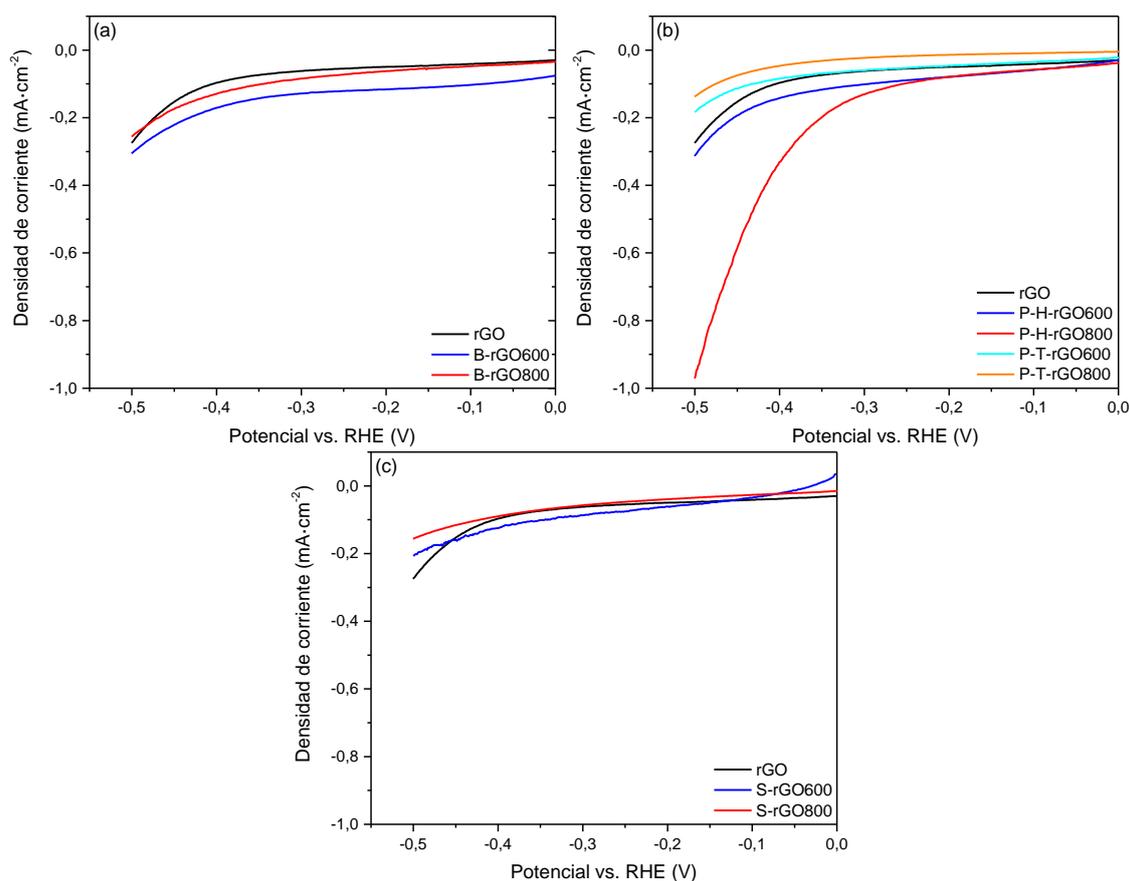


Ilustración IV.20. Curvas de polarización para la HER en 0,1 M NaOH de los catalizadores de boro(a), fósforo(b) y azufre (c).

De acuerdo con la Ilustración IV.20a, los catalizadores dopados con boro presentan una corriente catódica mayor a la del rGO en todo el rango de potencial estudiado, pero sin observarse un cambio de pendiente en esa zona. Esto sugiere que las corrientes que se recogen a bajos sobrepotenciales están producidas por procesos no faradaicos y que la HER no comienza hasta alrededor de -0,40 V, potencial al que se observa un cambio de tendencia.

La actividad de los catalizadores de fósforo se recoge en la Ilustración IV.20b. Los materiales preparados con H₃PO₄ presentan una corriente catódica similar a bajo sobrepotenciales, lo que indica que los procesos no faradaicos debidos a la naturaleza del material son similares en ambos. Sin embargo, el P-H-rGO800 presenta un cambio

de tendencia que se asocia a la HER a partir de -0,25 V, mientras que en el material preparado a 600 °C se encuentra el cambio de pendiente a partir de -0,40 V. Para los catalizadores preparados con TPP se han obtenido densidades de corriente menores y un cambio de tendencia menos pronunciado, aproximadamente a partir de -0,45 V, lo que indica que la descarga de hidrógeno está menos favorecida.

La Ilustración IV.20c recoge las curvas de polarización de los catalizadores dopados con azufre. Se observa que las curvas son bastante planas y se aprecia un ligero cambio de tendencia a aproximadamente -0,4 V, menos acusado que para el rGO, lo que sugiere que la descarga de hidrógeno es menor.

El estudio completo del mecanismo de la reacción hacia la HER en catalizadores no nobles requiere de ensayos más avanzados, ya que las reacciones de reducción influyen de modo importante en las corrientes obtenidas [Díaz-Coello, 2019]. Sin embargo, se analizarán los datos obtenidos aun sabiendo que los mejores materiales recibirán un estudio más profundo utilizando la técnica DEMS en el capítulo V.

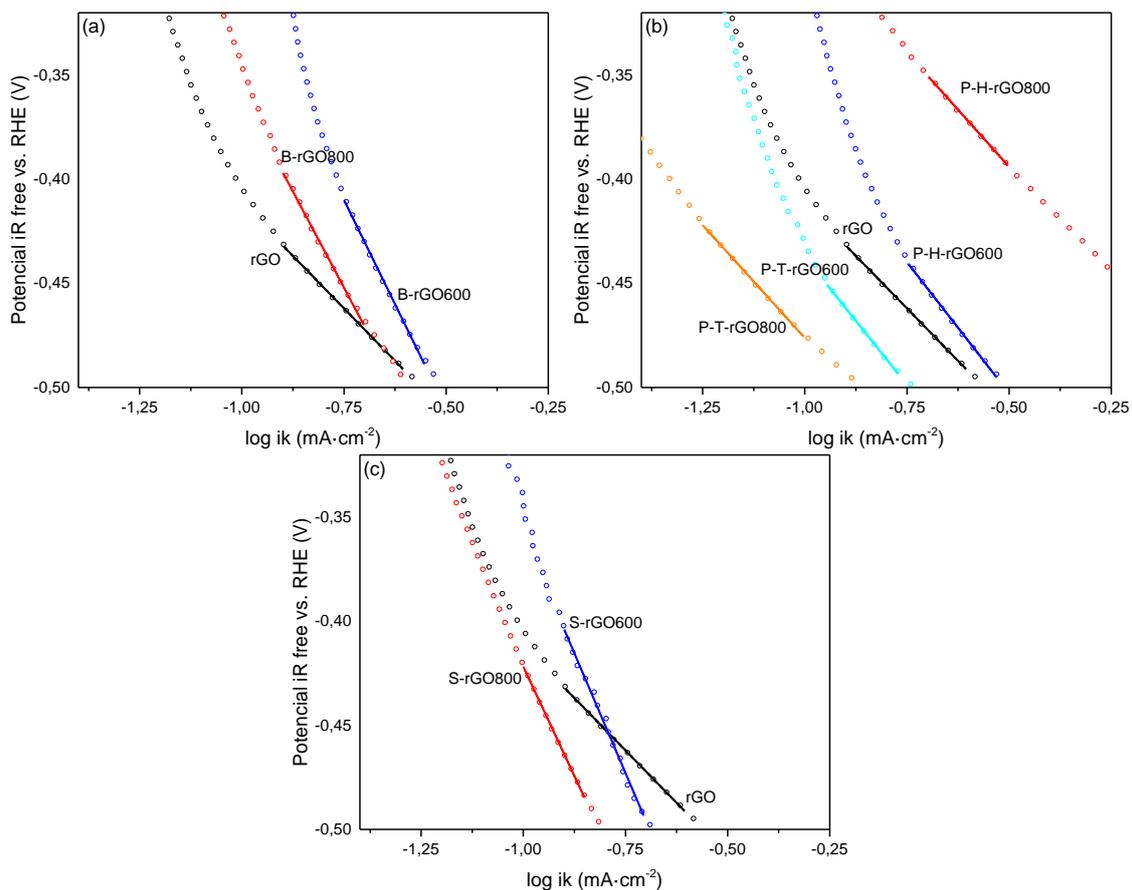


Ilustración IV.21. Representaciones de Tafel para la HER en 0,1 M NaOH de MG dopados con boro (a), fósforo (b) y azufre (c).

Se ha realizado un tratamiento de Tafel siguiendo el método indicado en el capítulo III y se han obtenido las representación de la Ilustración IV.21 y los resultados reflejados en

la Tabla IV.7. Las pendientes de Tafel calculadas en todos los materiales son superiores a $200 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y no están acorde con ninguno de los mecanismos propuestos por la bibliografía. Esto indica que otras reacciones paralelas de reducción del material tienen mayor influencia y no se pueden sacar conclusiones sobre el mecanismo a partir de estos ensayos.

Tabla IV.7. Parámetros de interés para HER.

	Densidad de corriente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) @ $-0,5 \text{ V vs. RHE}$	Pendiente de Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	i_0 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) @ $1,23 \text{ V vs. RHE}$
rGO	-0,27	-201	$9,1\cdot 10^{-4}$
B-rGO600	-0,26	-400	$1,7\cdot 10^{-2}$
B-rGO800	-0,31	-369	$1,0\cdot 10^{-2}$
P-H-rGO600	-0,31	-252	$3,2\cdot 10^{-3}$
P-H-rGO800	-0,97	-219	$5,0\cdot 10^{-3}$
P-T-rGO600	-0,18	-246	$1,7\cdot 10^{-3}$
P-T-rGO800	-0,14	-217	$6,4\cdot 10^{-4}$
S-rGO600	-0,21	-460	$1,7\cdot 10^{-2}$
S-rGO800	-0,16	-420	$9,9\cdot 10^{-3}$

IV.5.1. Conclusiones para la HER

Los catalizadores dopados con boro presentan una actividad hacia la HER menor de lo que recoge la bibliografía. Al igual de lo que ocurre con la ORR, la actividad hacia la HER está relacionada con la posición de los átomos de boro en la estructura gráfica, siendo deseable el boro en posición sustitucional (B-C) mientras que los grupos B-O, que son los predominantes en los materiales preparados en esta Tesis, son inactivos para HER [Agnoli, 2016; Sathe, 2014].

De entre los materiales gráficos dopados con fósforo destaca el P-H-rGO800, como el que presenta mejor actividad para la HER, siendo el único que desarrolla una descarga clara de hidrógeno en la ventana de potencial estudiado, estando en el rango de lo recogido en bibliografía [Shinde, 2015].

La actividad hacia HER de los catalizadores dopados con azufre es similar a la del material gráfico no dopado. Esto está en parte justificado por el hecho de que la mayoría de catalizadores para la HER basados en azufre están sintetizados en la fórmula de codoping, normalmente junto a nitrógeno. Pocos estudios muestran materiales gráficos dopados únicamente con azufre, siendo el trabajo de Zhou uno de ellos. En este trabajo se prepara el material gráfico mediante CVD y señala a la elevada porosidad, la buena conductividad y los enlaces C-S como las claves para obtener una buena actividad hacia la HER [Zhou, 2018]. Al igual que pasa con la ORR, la baja porosidad de los materiales preparados parece ser la razón de la baja actividad.

Los estudios realizados indican que los catalizadores presentan una baja actividad hacia la HER en las condiciones aplicadas. Los ensayos se han realizado aplicando un voltaje de hasta -0,5 V vs. RHE, siendo este un sobrepotencial suficiente para observar la reacción en catalizadores con una actividad relevante, ya que los catalizadores de referencia (metales nobles del grupo del platino) comienzan la HER a un sobrepotencial del orden de unos pocos milivoltios y los catalizadores no metálicos recogidos en la literatura son activos a sobrepotenciales de 300 mV [Zeng, 2015]. Esta pobre actividad y la necesidad de elevados sobrepotenciales es una premisa reconocida en la literatura y que ha relegado a un segundo plano el desarrollo de catalizadores carbonosos no metálicos para la HER [Eftekhari, 2017].

IV.6. Bibliografía

- Agnoli, S., & Favaro, M. (2016). Doping graphene with boron : a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 4, 5002–5025.
- Brownson, D. a. C., & Banks, C. E. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry*.
- Chen, L., Cui, X., Wang, Y., Wang, M., Qiu, R., Shu, Z., ... Shi, J. (2014). One-step synthesis of sulfur doped graphene foam for oxygen reduction reactions. *Dalton Transactions (Cambridge, England : 2003)*, 43(9), 3420–3.
- Choi, C. H., Chung, M. W., Kwon, H. C., Park, S. H., & Woo, S. I. (2013). B, N- and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(11), 3694.
- Commission, E. (2017). Critical raw materials. Retrieved from https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en
- Díaz-Coello, S., García, G., Arévalo, M. C., & Pastor, E. (2019). Precise determination of Tafel slopes by DEMS. Hydrogen evolution on tungsten-based catalysts in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12576–12582.
- Duan, J., Chen, S., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes. *ACS Catalysis*, 5(9), 5207–5234.
- Eftekhari, A. (2017). Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11053–11077.
- Favaro, M., Ferrighi, L., Fazio, G., Colazzo, L., Di Valentin, C., Durante, C., ... Granozzi, G. (2015). Single and Multiple Doping in Graphene Quantum Dots: Unraveling the Origin of Selectivity in the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, 5(1), 129–144.
- Figueiredo, J. ., Pereira, M. F. ., Freitas, M. M. ., & Órfão, J. J. . (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379–1389.
- Jiang, H., Zhu, Y., Su, Y., Yao, Y., Liu, Y., Yang, X., & Li, C. (2015). Highly dual-doped multilayer nanoporous graphene: efficient metal-free electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*, 3(24), 12642–12645.
- Jiao, Y., Zheng, Y., Davey, K., & Qiao, S. Z. (2016). Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene. *Nature Energy*, 1(10).
- Jo, G., Sanetuntikul, J., & Shanmugam, S. (2015). Boron and phosphorous-doped graphene as a metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium. *RSC Advances*, 5, 53637–53643.
- Kong, X., Chen, Q., & Sun, Z. (2013). Enhanced Oxygen Reduction Reactions in Fuel Cells on H-Decorated and B-Substituted Graphene. *ChemPhysChem*, 14(3), 514–519.
- Li, R., Wei, Z., Gou, X., & Xu, W. (2013). Phosphorus-doped graphene nanosheets as

- efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts. *RSC Advances*, 3(25), 9978–9984.
- Liu, C., Dai, Z., Zhang, J., Jin, Y., Li, D., & Sun, C. (2018). Two-Dimensional Boron Sheets as Metal-Free Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(33), 19051–19055.
- Liu, J., Liang, T., Tu, R., Lai, W., & Liu, Y. (2019). Redistribution of π and σ electrons in boron-doped graphene from DFT investigation. *Applied Surface Science*, 481, 344–352.
- Liu, Z. W., Peng, F., Wang, H. J., Yu, H., Zheng, W. X., & Yang, J. (2011). Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an alkaline medium. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(14), 3257–3261.
- Poh, H. L., & Pumera, M. (2015). p-Element-Doped Graphene: Heteroatoms for Electrochemical Enhancement. *ChemElectroChem*, 2(2), 190–199.
- Poh, H. L., Šimek, P., Sofer, Z., Tomandl, I., & Pumera, M. (2013). Boron and nitrogen doping of graphene via thermal exfoliation of graphite oxide in a BF₃ or NH₃ atmosphere: Contrasting properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(42), 13146–13153.
- Putri, L. K., Ng, B.-J., Ong, W.-J., Lee, H. W., Chang, W. S., & Chai, S.-P. (2017). Heteroatom nitrogen- and boron-doping as a facile strategy to improve photocatalytic activity of standalone reduced graphene oxide in hydrogen evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 4558–4569.
- Razmjooei, F., Singh, K. P., Song, M. Y., & Yu, J. S. (2014). Enhanced electrocatalytic activity due to additional phosphorous doping in nitrogen and sulfur-doped graphene: A comprehensive study. *Carbon*, 78, 257–267.
- Rivera, L. M., Fajardo, S., Arevalo, C., Garcia, G., & Pastor, E. (2017). S- and N-Doped Graphene Nanomaterials for the Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts*, 7, 278.
- Sathe, B. R., Zou, X., & Asefa, T. (2014). Metal-free B-doped graphene with efficient electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction. *Catalysis Science and Technology*, 4(7), 2023–2030.
- Sheng, Z., Gao, H., Bao, W., Wang, F., & Xia, X. (2012). Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(2), 390–395.
- Shinde, S. S., Sami, A., & Lee, J. H. (2015). Nitrogen- and Phosphorus-Doped Nanoporous Graphene/Graphitic Carbon Nitride Hybrids as Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *ChemCatChem*, 7(23), 3873–3880.
- Tang, Y. B., Yin, L. C., Yang, Y., Bo, X. H., Cao, Y. L., Wang, H. E., ... Lee, C. S. (2012). Tunable band gaps and p-type transport properties of boron-doped graphenes by controllable ion doping using reactive microwave plasma. *ACS Nano*, 6(3), 1970–1978.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol,

- J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.
- Tian, Y., Mei, R., Xue, D., Zhang, X., & Peng, W. (2016). Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution in graphene via defect engineering and heteroatoms co-doping. *Electrochimica Acta*, 219, 781–789.
- Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., & Moulder, J. F. (1979). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. (G. E. Muilenber, Ed.). Perkin-Elmer Corporation.
- Wang, S., Zhang, L., Xia, Z., Roy, A., Chang, D. W., Baek, J. B., & Dai, L. (2012). BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51(17), 4209–4212.
- Wen, Y., Wang, B., Huang, C., Wang, L., & Hulicova-Jurcakova, D. (2015). Synthesis of phosphorus-doped graphene and its wide potential window in aqueous supercapacitors. *Chemistry - A European Journal*, 21(1), 80–85.
- Wu, Z.-S., Ren, W., Xu, L., Li, F., & Cheng, H.-M. (2011). Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 5(7), 5463–5471.
- Xu, X., Yuan, T., Zhou, Y., Li, Y., Lu, J., Tian, X., ... Wang, J. (2014). Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28), 16043–16052.
- Yang, Z., Yao, Z., Li, G., Fang, G., Nie, H., Liu, Z., ... Huang, S. (2012). Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction. *ACS Nano*, 6(1), 205–211.
- Yeh, M. H., Li, Y. S., Chen, G. L., Lin, L. Y., Li, T. J., Chuang, H. M., ... Ho, K. C. (2015). Facile synthesis of boron-doped graphene nanosheets with hierarchical microstructure at atmosphere pressure for metal-free electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, 172, 52–60.
- Zeng, M., & Li, Y. (2015). Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(29), 14942–14962.
- Zhang, L., Niu, J., Li, M., & Xia, Z. (2014). Catalytic mechanisms of sulfur-doped graphene as efficient oxygen reduction reaction catalysts for fuel cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(7), 3545–3553.
- Zhang, X., Lu, Z., Fu, Z., Tang, Y., Ma, D., & Yang, Z. (2015). The mechanisms of oxygen reduction reaction on phosphorus doped graphene: A first-principles study. *Journal of Power Sources*, 276, 222–229.
- Zhang, Y., Chu, M., Yang, L., Deng, W., Tan, Y., Ma, M., & Xie, Q. (2014). Synthesis and oxygen reduction properties of three-dimensional sulfur-doped graphene networks. *Chem. Commun*, 50, 6382.

- Zheng, Y., Jiao, Y., Li, L. H., Xing, T., Chen, Y., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2014). Toward design of synergistically active carbon-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution. *ACS Nano*, 8(5), 5290–5296.
- Zhou, J., Qi, F., Chen, Y., Wang, Z., Zheng, B., & Wang, X. (2018). CVD-grown three-dimensional sulfur-doped graphene as a binder-free electrocatalytic electrode for highly effective and stable hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Science*, 53(10), 7767–7777.

Capítulo V

**ELECTROCATALIZADORES DE METALES DE TRANSICIÓN
SOBRE MATERIAL GRAFÉNICO DOPADO CON
NITRÓGENO**

V.1. Introducción

El trabajo de investigación que se recoge en los capítulos anteriores ha demostrado que los catalizadores basados en óxido de grafeno dopado con nitrógeno tienen una actividad para la ORR y para la HER superior a los materiales dopados con otros heteroátomos. Como se recoge en el capítulo III, los catalizadores preparados mediante tratamiento térmico a 800 °C presentan los mejores resultados en comparación con los otros electrocatalizadores no metálicos estudiados en esta tesis.

Pese a que la incorporación de nitrógeno en la estructura del material grafénico ha mejorado notablemente su actividad electrocatalítica, las prestaciones obtenidas no son suficientemente buenas como para que estos materiales sean competitivos con los catalizadores de referencia (Pt y otros metales nobles). Con el objetivo de desarrollar electrocatalizadores que hagan competitiva la tecnología de pilas de combustible y electrolizadores se estudian estrategias para aumentar la actividad electrocatalítica de los materiales, pero manteniendo unos costes reducidos. La adición de metales de transición parece necesaria para conseguir una alta actividad catalítica y durabilidad de los catalizadores de metales no nobles (NPMC), jugando un rol crítico en la actividad la naturaleza del centro metálico y siendo el hierro y el cobalto más eficientes que otros metales no nobles para la formación de sitios activos para la ORR [Elbaz, 2013].

Los catalizadores de MGs con metales no nobles se pueden clasificar según la disposición del metal en su estructura: bien en dispersión atómica, o bien formando partículas.

La incorporación atómica de hierro o cobalto en la red grafénica produce enlaces con el carbono y otros heteroátomos que son sitios activos para ORR y HER [Chen, 2013][Niu, 2013] [Fei, 2015].

Por otro lado, la dispersión de nanopartículas en el material grafénico produce composites en los que se generan sinergias entre las dos fases, lo cual induce una actividad electrocatalítica mayor que la de ambos materiales por separado. Hay diversos trabajos que demuestran que composites de nanopartículas de óxidos de cobalto sobre NrGO son activos para ORR [Q. Wang, 2017] [Y. Liang, 2011]. También híbridos de nanopartículas de Fe sobre MG son activos para ORR porque forman sitios Fe-N-C [Yin, 2014] [Y. Zhang, 2018]. Es de destacar que en ambos casos los centros activos del catalizador no se encuentran únicamente en el metal, sino en todo el material carbonoso [Martinez, 2019].

El hierro es con diferencia el metal de transición más intensamente estudiado en la bibliografía como NPMC para la ORR, siendo las razones principales la buena actividad catalítica, la posibilidad de coordinarse con otros elementos, la disponibilidad y su bajo precio [Sharifi, 2019]. Catalizadores con centros Fe-N-C han sido estudiados desde hace tiempo y son considerados sitios activos para ORR [Ouyang, 2019][Y. Zhang, 2018; Zhou, 2015], mientras que los centros Fe-N₄ son activos para la HER [Pan, 2018]. Esta actividad se debe a que el hierro coordinado con C, N, S y P suele presentar buenas propiedades de transferencia de electrones y buena estabilidad química en diversos ambientes [Sharifi, 2019]. La actividad de estos catalizadores con centros activos Fe-N-C dependen

del contenido en metal y nitrógeno, del grado de grafitización y del área superficial, obteniéndose mejores prestaciones a mayor valor de estas propiedades [Zhou, 2015].

El cobalto presenta muchas similitudes con el hierro y es habitual encontrar estrategias de desarrollo de NPMC que utilicen ambos metales. El cobalto puede coordinarse sobre soportes de carbono dopado con nitrógeno, formando Co-N-C, centros activos para la ORR [H. W. Liang, 2013; Sharifi, 2019; Sun, 2018]. Además de esto, las partículas de cobalto juegan un papel importante en la actividad electrocatalítica y pueden crear efectos de sinergia con los soportes de materiales grafénicos dopados con nitrógeno [Y. Liang, 2011].

Finalmente, catalizadores binarios de CoFe han demostrado también buenas propiedades de actividad y durabilidad para ORR [Elbaz, 2013; Osmieri, 2018; Xu, 2016]

Por todo ello, se ha decidido preparar catalizadores de hierro, de cobalto y de hierro y cobalto utilizando como soporte óxido de grafeno dopado con nitrógeno preparado a 800 °C.

V.2. Incorporación de hierro y cobalto en los MGs

La literatura recoge varios métodos para síntesis de composites de metal y soporte carbonoso: método solvotermal, tratamiento térmico y reducción química por impregnación [Negro, 2015; Zhou, 2015]. De entre éstos, la impregnación permite incorporar nanopartículas de metal de forma controlada sobre soportes carbonosos [Ma, 2006]. Por otro lado, los tratamientos térmicos aumentan el grado de grafitización del material, que es una propiedad que mejora la actividad catalítica [Zhou, 2015] y son procedimientos habitualmente utilizados tras la impregnación [Negro, 2015; Osmieri, 2017]. Por ello se ha seleccionado la técnica de impregnación seguida de pirólisis para producir los catalizadores que se presentan en este capítulo.

Durante la impregnación el metal es reducido sobre la superficie del material carbonoso con la ayuda de un reductor químico. Los precursores metálicos utilizados han sido cloruro de hierro (II) y de cobalto (II), el soporte ha sido óxido de grafeno dopado con nitrógeno preparado a 800 °C y como reductor se ha utilizado borohidruro de sodio.

Tras la incorporación de los metales se realiza una activación mediante pirólisis. Este tratamiento térmico favorece la creación de enlaces M-N-C y aumenta el grado de grafitización del soporte carbonoso, lo que mejora la actividad electrocatalítica [Negro, 2015].

También se ha realizado un lavado del material con ácido perclórico a 60 °C para eliminar partículas de metal y disminuir la carga metálica. De esta manera se favorece la actividad de los metales que se estuvieran atómicamente dispersos y permite estudiar la actividad de los centros M-N-C y las partículas de metal.

Los materiales obtenidos se han identificado como “NrGO-M”, donde M puede ser hierro, cobalto o ambos. Las muestras a las que se le ha añadido el sufijo “TT” han sufrido un tratamiento térmico posterior y el sufijo “LA” indica que se ha realizado un lavado final con ácido concentrado.

V.3. Caracterización fisicoquímica

V.3.1. Difracción de rayos X y espectroscopia Raman

La estructura cristalina de los catalizadores preparados se ha estudiado mediante la técnica de difracción de rayos X. Las figuras siguientes recogen los patrones de difracción. Se ha normalizado la altura de la banda 002 del carbono para facilitar la visualización de los datos.

La Ilustración V.1 recoge los patrones de difracción de los catalizadores preparados con hierro, además como efectos comparativos se presenta el difractograma del NrGO sin metal, utilizado como material de partida. La línea de color azul representa el catalizador obtenido tras la impregnación, en la que se encuentran picos característicos de Fe_2O_3 y del carbono. La línea roja representa la muestra a la que se le ha realizado el tratamiento térmico, donde el patrón de difracción ha cambiado, apareciendo picos que coinciden con fases de hierro metálico y FeN, además de las bandas del carbono. Al realizar el lavado con ácido la señal proveniente del hierro deja de ser visible, lo que indica que los cristales que quedan en el material tienen un tamaño mucho menor que en las muestras anteriores. La Tabla V.1 recoge los parámetros estructurales que se han obtenido con esta técnica. Los resultados obtenidos con la banda 002 del carbono confirman que la estructura del material grafénico no se ha modificado durante las tres etapas, manteniéndose en el mismo rango la distancia interplanar (0,332-0,333 nm) y el tamaño de cristal. El pico de mayor intensidad de las fases metálicas de NrGO-Fe y NrGO-Fe-TT indica que las partículas de hierro han aumentado desde 11,5 hasta 60,5 nm con el tratamiento térmico.

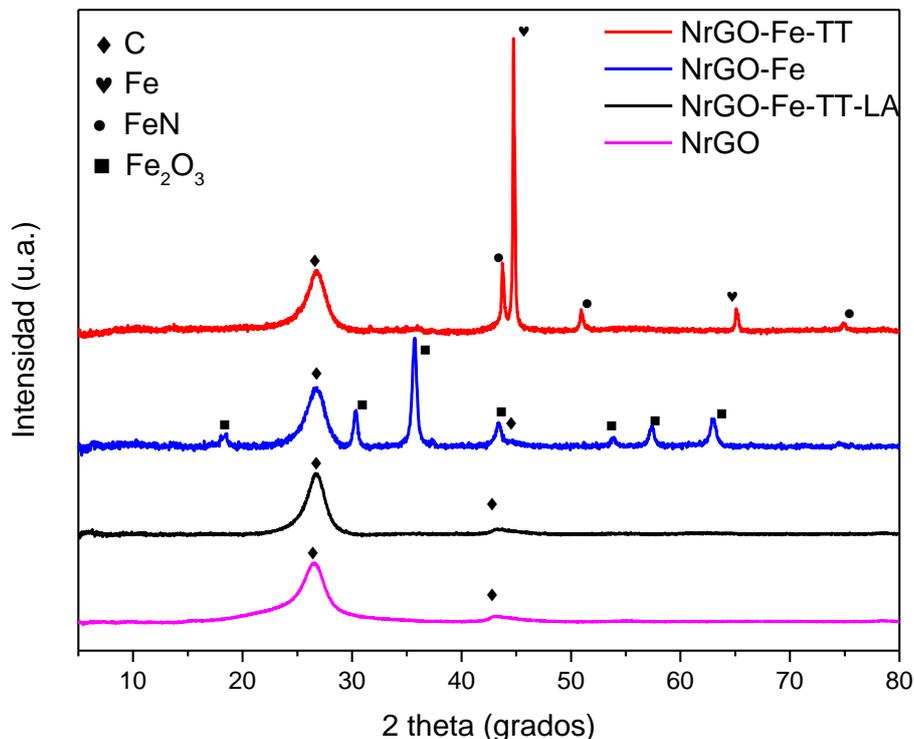


Ilustración V.1. Difractogramas de los catalizadores de hierro sobre NrGO.

La Ilustración V.2 recoge los patrones de difracción de los catalizadores con cobalto. La línea azul representa al catalizador tras la impregnación con metal, en ella se puede ver que aparecen picos prominentes a $11,8^\circ$ y $26,8^\circ$. El primero se asocia con óxido de grafeno y el segundo con óxido de grafeno reducido, por lo que parece que una parte del soporte se ha oxidado durante el proceso de impregnación. También se identifican picos más débiles a $36,8^\circ$ y $65,4^\circ$, los cuales coinciden con la fase Co_3O_4 . Tras realizar el tratamiento térmico (línea roja) desaparece la contribución del carbono a $11,8^\circ$, quedando únicamente la señal a $26,7^\circ$, lo que indica que la reducción del soporte se ha realizado de manera satisfactoria. Además, aparecen picos importantes que se asocian con la fase de cobalto metálico. Tras el lavado con medio ácido desaparece la señal de las fases cristalinas metálicas, quedando únicamente la señal asociada al óxido de grafeno reducido. Tras la aplicación de las leyes de Bragg y Scherrer se comprueba que las partículas de metal aumentan de tamaño desde 8,7 hasta 31,5 nm al realizar el tratamiento térmico.

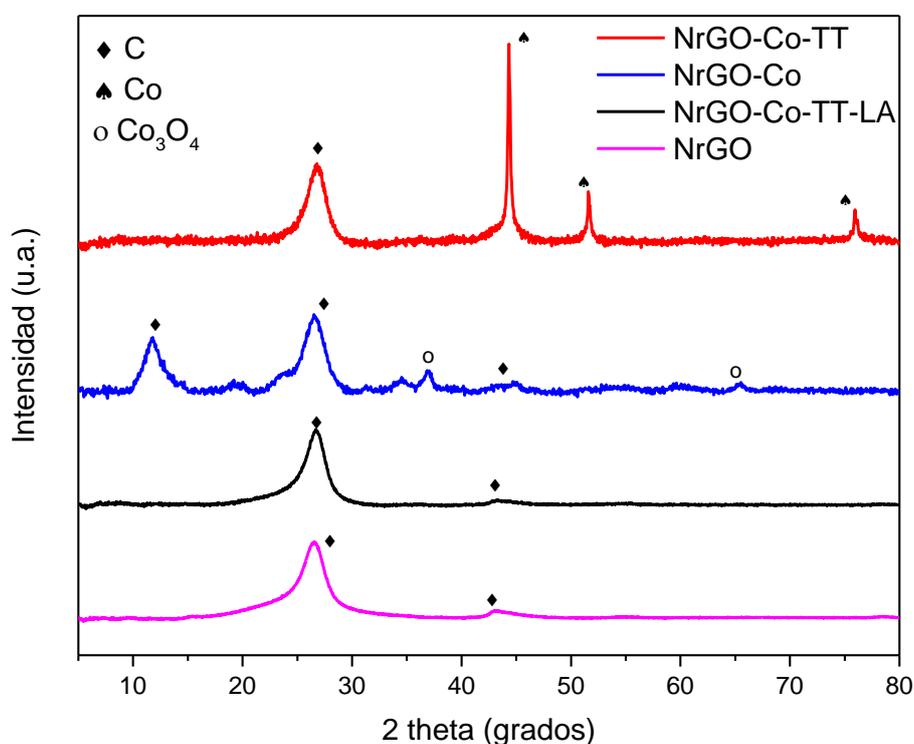


Ilustración V.2. Difractogramas de los catalizadores de cobalto sobre NrGO.

La Ilustración V.3 representa los difractogramas de los catalizadores bimetálicos de hierro y cobalto. En la muestra obtenida tras el proceso de impregnación de los metales aparecen señales de difracción a $11,8^\circ$ y $26,8^\circ$, que se asocian a la estructura cristalina del carbono para óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido respectivamente. Además, se identifican patrones de difracción que corresponden a Fe_2O_3 . Tras el tratamiento térmico desaparecen los picos asociados a óxido de grafeno reducido y a óxido de hierro (III) y aparecen otros picos de fases cristalinas: hierro metálico, cobalto

metálico y aleación CoFe. La medida realizada tras el lavado con ácido indica que no hay estructuras cristalinas pertenecientes a los metales. Los difractogramas indican que el soporte carbonoso se oxida durante la etapa de impregnación, pero se recupera la estructura durante el tratamiento térmico. La fase metálica predominante antes del tratamiento térmico tiene un tamaño medio de cristal de 5,2 nm, el cual aumenta hasta 18,0 nm para la fase CoFe del catalizador tratado térmicamente.

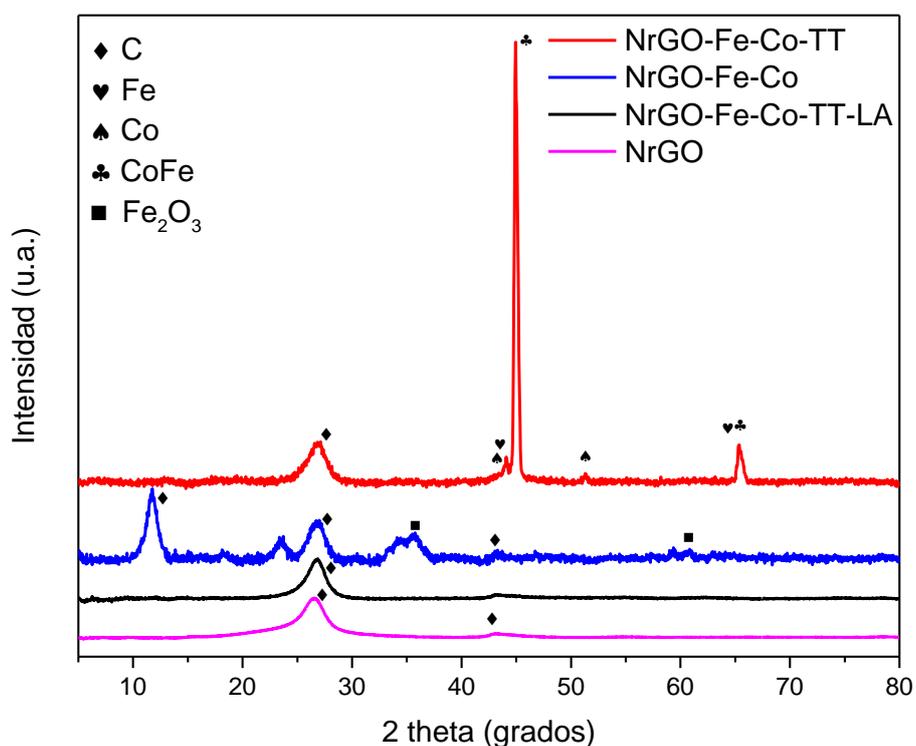


Ilustración V.3. Difractogramas de los catalizadores de hierro y cobalto sobre NrGO.

Tabla V.1. Parámetros de cristal de los catalizadores obtenidos por XRD.

Muestra	(002) posición del pico (°)	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Nº medio de capas @ (002)	Fase metálica	Posición del pico metal (°)	L_c metal (nm)
NrGO800	26,31	0,338	3,7	12	-	-	-
NrGO-Fe	26,71	0,333	4,0	13	Fe ₂ O ₃	35,7	11,5
NrGO-Fe-TT	26,86	0,332	4,0	13	Fe	44,8	61,5
NrGO-Fe-TT-LA	26,80	0,332	4,2	14	-	-	-
NrGO-Co	26,75	0,333	4,1	13	Co ₃ O ₄	36,9	8,7
NrGO-Co-TT	26,70	0,334	3,4	11	Co	44,3	31,5
NrGO-Co-TT-LA	26,72	0,333	4,3	14	-	-	-
NrGO-Fe-Co	26,78	0,333	4,5	14	Fe ₂ O ₃	35,7	5,2
NrGO-Fe-Co-TT	26,85	0,332	4,3	14	CoFe	45,0	18,0
NrGO-Fe-Co-TT-LA	26,87	0,332	4,2	14	-	-	-

El análisis mediante espectroscopia Raman permite conocer mejor la estructura de los catalizadores. La Ilustración V.4, Ilustración V.5 e Ilustración V.6, recogen los espectros de primer orden de la radiación Raman (entre 1000 y 1800 cm^{-1}) de los materiales compuestos que contienen hierro, cobalto y ambos metales, respectivamente. En esta zona se encuentran los picos asociados a la estructura gráfica del material. Como se puede ver en todas las imágenes, los espectros obtenidos son los típicos de material grafénico, lo que confirma que la estructura del soporte carbonoso no se ha modificado.

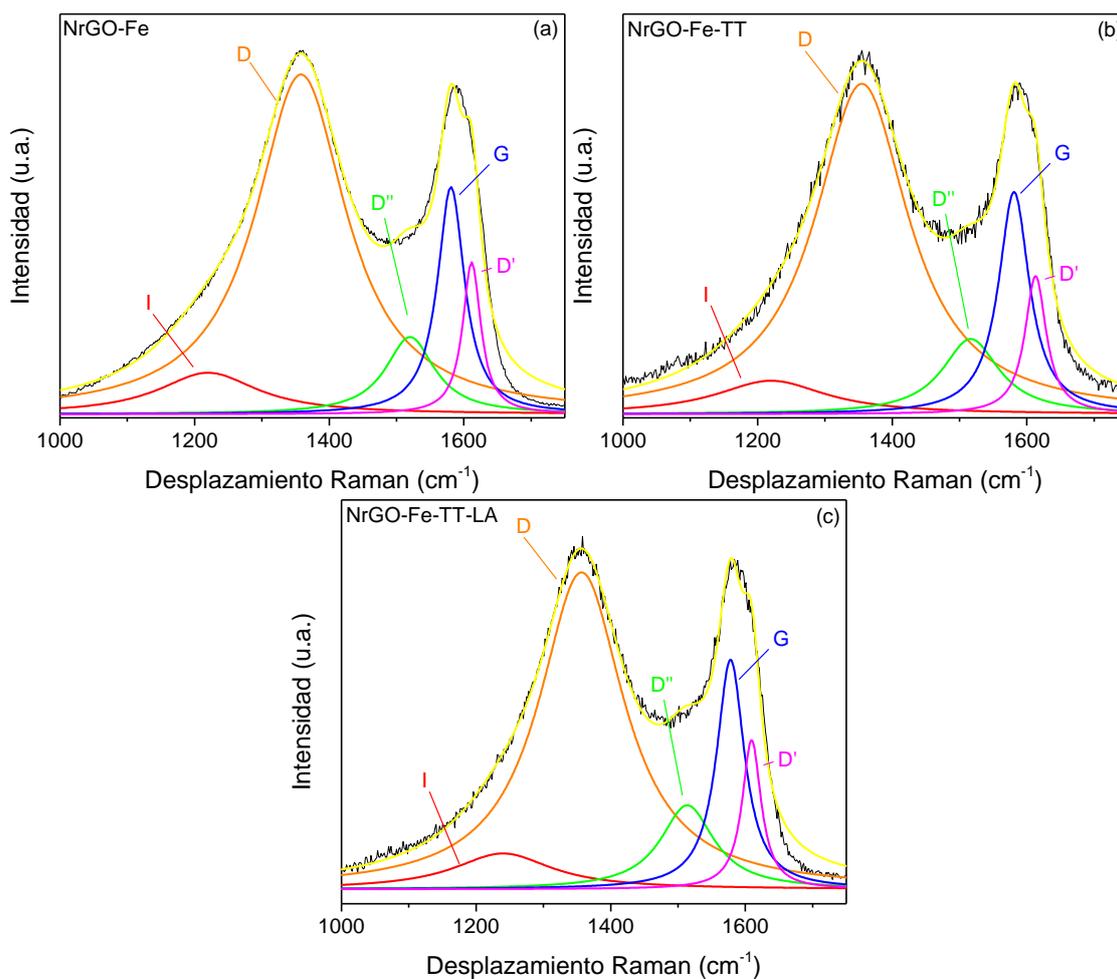


Ilustración V.4. Espectros Raman de primer orden de los materiales compuestos con hierro.

La Tabla V.2 recoge la relación D/G de los materiales y el diámetro medio de las láminas grafénicas (L_a) calculado mediante la ecuación de Tuinstra-Koenig, según se explica en el capítulo III. Es de destacar que el tamaño de las capas se mantiene constante durante el tratamiento térmico, pero aumenta ligeramente al realizar el lavado con ácido.

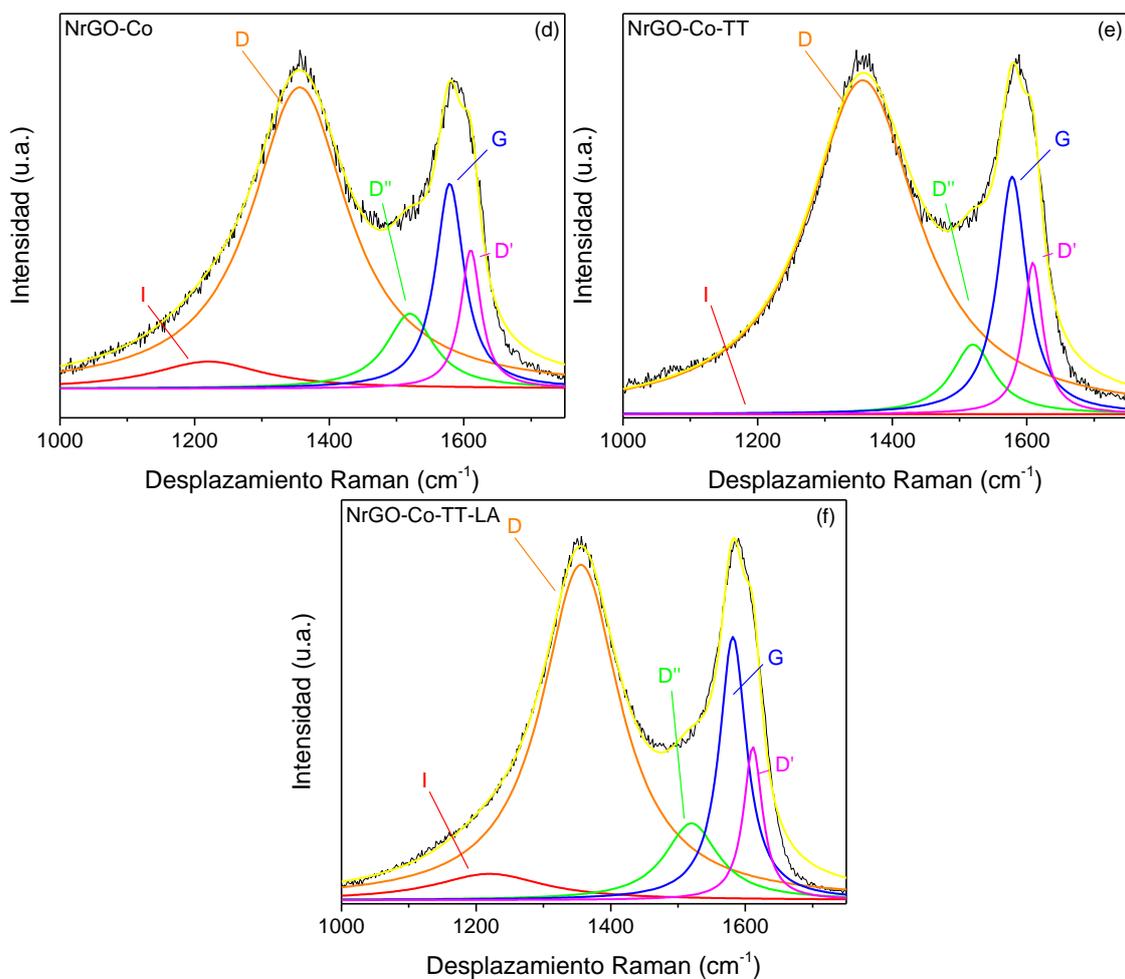


Ilustración V. 5. Espectros Raman de primer orden los materiales compuestos con cobalto.

Tabla V.2. Parámetros estructurales obtenidos mediante espectroscopia Raman

Muestra	I_D/I_G	L_a (nm)
NrGO800	1,52	12,6
NrGO-Fe	1,49	12,9
NrGO-Fe-TT	1,49	12,9
NrGO-Fe-TT-LA	1,38	13,9
NrGO-Co	1,47	13,1
NrGO-Co-TT	1,40	13,7
NrGO-Co-TT-LA	1,27	15,1
NrGO-Fe-Co	1,30	14,8
NrGO-Fe-Co-TT	1,32	14,6
NrGO-Fe-Co-TT-LA	1,22	15,7

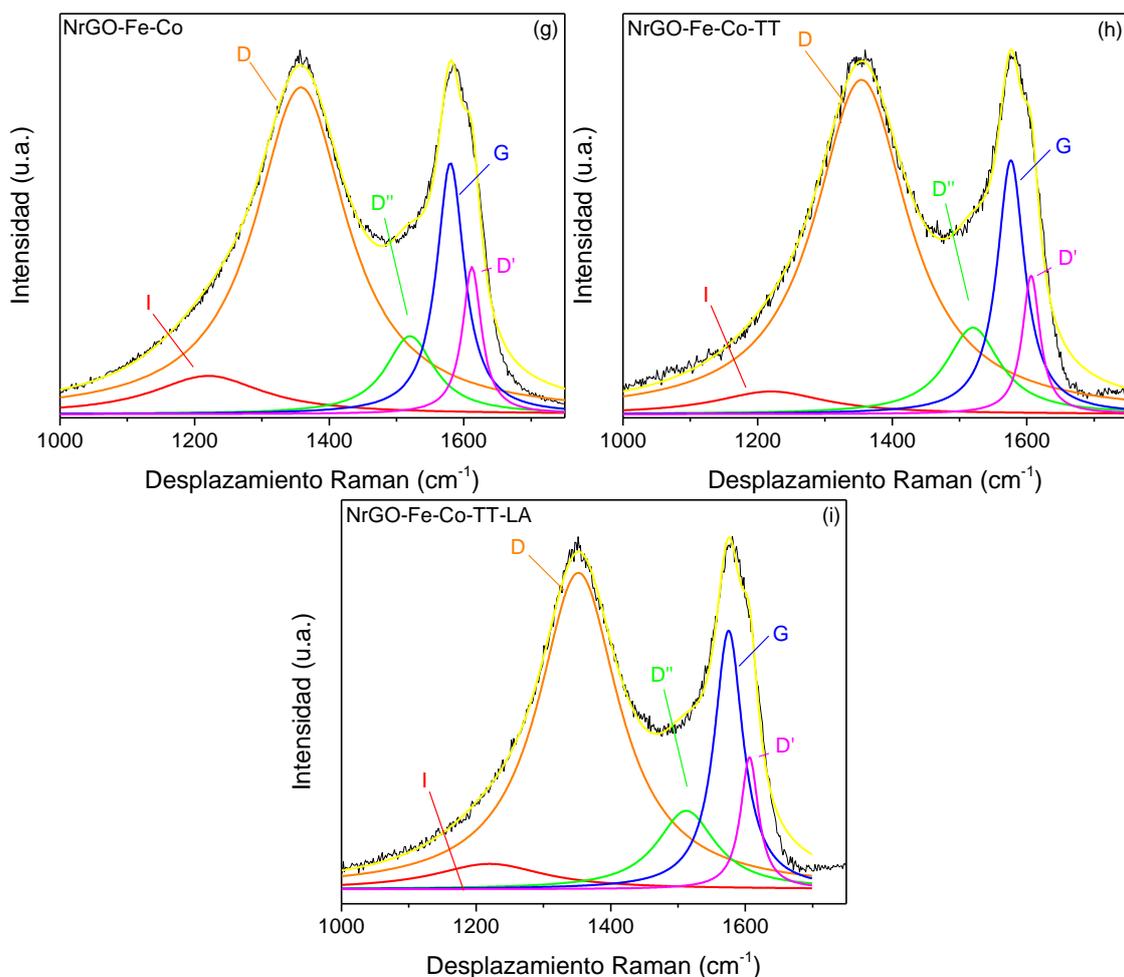


Ilustración V.6. Espectros Raman de primer orden de los catalizadores bimetalicos.

El estudio de las zonas de bajo desplazamiento Raman ($100-850\text{ cm}^{-1}$) permite identificar picos asociados a diferentes estructuras metálicas. La Ilustración V.7 (a) recoge la señal producida por los catalizadores de hierro. Las muestras tras la impregnación y tras el lavado no presentan señal alguna, mientras que tras el tratamiento térmico se distinguen 5 picos, los cuales coinciden con la estructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Lu, 2014; L. Wang, 2014]. Este resultado se encuentra en contradicción con lo identificado en XRD, donde Fe_2O_3 está presente en NrGO-Fe y el hierro metálico en NrGO-Fe-TT. Sin embargo, lo más probable es que en NrGO-Fe-TT el hierro en estado metálico se haya oxidado localmente al ser incidido con el láser. La muestra lavada con ácido no presenta señal en ese rango de desplazamiento.

En los catalizadores NrGO-Co y NrGO-Co-TT se pueden apreciar 4 picos, los cuales se asocian a Co_3O_4 [Hadjiev, 1988]. Para el caso del NrGO-Co-TT es probable que el cobalto se encontrara en estado metálico, pero la incidencia del láser haya modificado la muestra. El material lavado con ácido presenta una señal plana, resultado esperable porque la concentración de metal es baja.

Los catalizadores bimetalicos presentan espectros Raman sin picos reconocibles.

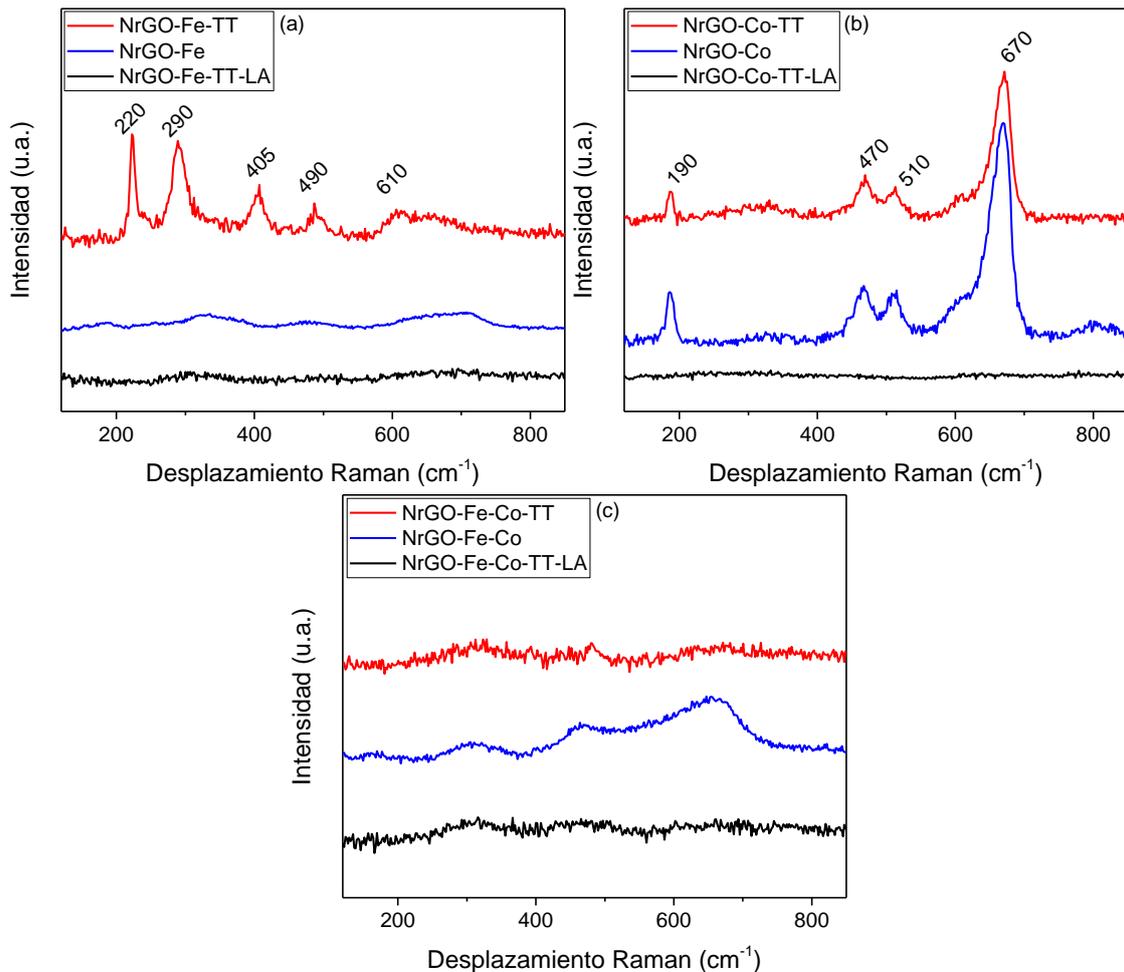


Ilustración V.7: Espectros Raman en zona de bajo desplazamiento de los catalizadores con hierro (a), con cobalto (b) y bimetálicos (c)

V.3.2. Análisis EDX, ICP y espectroscopia XPS

La composición de los catalizadores se ha medido utilizando las técnicas EDX e ICP. La Tabla V.3 muestra la composición EDX de todas las muestras. Estos resultados deben ser considerados como preliminares, ya que la técnica tiene un error de hasta un 2% y además las señales de C, O y N se solapan, por lo que la cuantificación se hace complicada [Statham, 2002]. Para verificar los resultados se ha medido la composición mediante ICP de una selección de muestras que han dado los mejores resultados en los primeros ensayos de actividad electroquímica.

Con respecto a los catalizadores de hierro, contienen 31% y 36% de metal antes y después del tratamiento térmico y 5% tras el lavado con ácido. El aumento relativo de la concentración de hierro puede deberse a la pérdida de oxígeno durante la reducción y la disminución final es esperable porque el lavado con ácido ha disuelto las partículas metálicas, tal como indican los resultados de XRD.

Los catalizadores de cobalto contienen 35%, 28% y 6% tras las tres etapas de síntesis. No está clara la disminución en el contenido de cobalto durante el tratamiento térmico,

ya que es esperable que se mantenga en el mismo rango. La bajada final es debida al lavado con ácido, acorde con lo que se aprecia en XRD.

Los catalizadores bimetálicos contienen relación de hierro y cobalto de aproximadamente uno en las tres variantes producidas. La cantidad de ambos metales disminuye ligeramente con el tratamiento térmico y baja hasta el 4% tras el lavado con ácido perclórico.

Los resultados obtenidos con ICP indican que la determinación mediante EDX es lo suficientemente fiable para estudiar la evolución durante los tratamientos, pero la cuantificación tiene un error apreciable.

El contenido de nitrógeno se mantiene entre 5% y 8% para los materiales medidos antes del lavado con ácido, llegando posteriormente hasta 11%. El contenido en oxígeno se mantiene entre 1% y 4%, siendo los contenidos mínimos tras el tratamiento térmico y máximos tras el lavado con ácido.

Tabla V.3. Composición elemental en porcentaje en peso, obtenida por SEM-EDX e ICP.

Muestra	%p/p C @EDX	%p/p O @EDX	%p/p N @EDX	%p/p Co @EDX	%p/p Fe @EDX	%p/p Co @ICP	%p/p Fe @ICP
NrGO-Fe	58	3	8	0	31	-	-
NrGO-Fe-TT	55	1	7	0	36	-	-
NrGO-Fe-TT-LA	78	4	11	0	5	0,09	3,63
NrGO-Co	54	3	8	35	0	-	-
NrGO-Co-TT	63	1	8	28	0	20,1	1,92
NrGO-Co-TT-LA	78	4	11	6	0	-	-
NrGO-Fe-Co	46	3	6	23	22	-	-
NrGO-Fe-Co-TT	56	1	5	18	19	-	-
NrGO-Fe-Co-TT-LA	76	2	11	4	4	1,80	1,92

La composición elemental superficial se ha determinado también mediante XPS, relacionando las áreas de los espectros de alta resolución de los orbitales C1s, N1s, O1s, Fe2p y Co2p.

Los catalizadores de hierro disminuyen su contenido en metal y de oxígeno tras el tratamiento térmico, lo que indica que la superficie se convierte en una estructura grafénica con menos discontinuidades en forma grupos oxigenados o partículas metálicas. Esta misma circunstancia ocurre también con los catalizadores de cobalto y los bimetálicos. El contenido en nitrógeno tras el tratamiento térmico sigue una tendencia diferente para cada metal: disminuye en los materiales de hierro, aumenta en los de cobalto y se mantiene constante en los bimetálicos, aunque dentro de un rango estrecho entre 4,9% y 7,2%. Por último, tal y como era esperable, el contenido metálico baja considerablemente tras el lavado con ácido en todos los casos.

Tabla V.4. Composición elemental en porcentaje atómico obtenida por XPS.

Muestra	% at C	% at O	% at N	% at Co	% at Fe
NrGO-Fe	78,9	9,8	7,2	0	4,0
NrGO-Fe-TT	88,6	4,9	5,7	0	0,8
NrGO-Fe-TT-LA	90,9	3,1	5,7	0	0,2
NrGO-Co	68,9	18,6	5,9	6,7	0
NrGO-Co-TT	88,0	4,0	6,3	1,7	0
NrGO-Co-TT-LA	91,1	3,8	4,9	0,2	0
NrGO-Fe-Co	67,0	17,8	7,2	4,5	3,5
NrGO-Fe-Co-TT	81,6	8,8	7,2	1,0	1,4
NrGO-Fe-Co-TT-LA	83,4	6,7	7,0	0,4	0,5

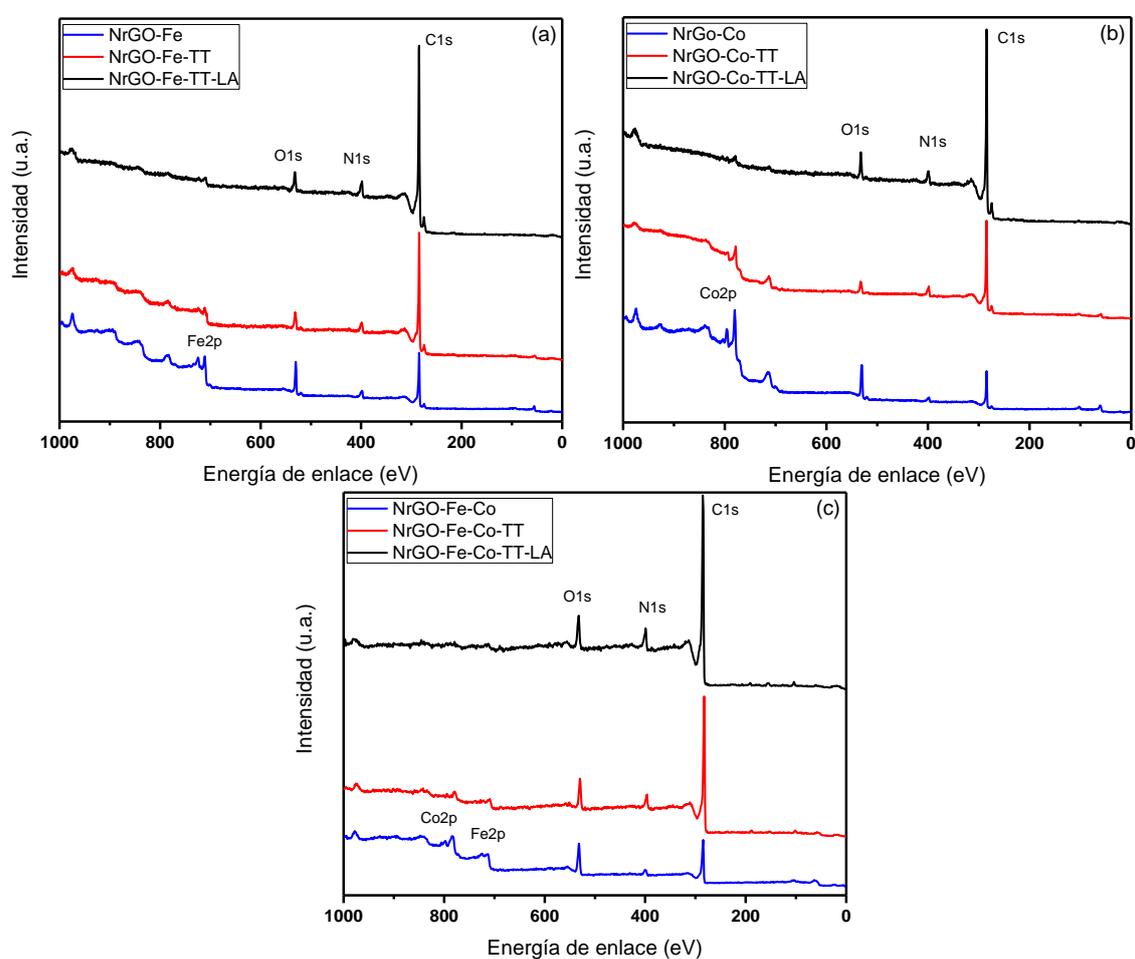


Ilustración V.8. Espectros XPS survey de los catalizadores de hierro, cobalto y hierro-cobalto.

La Ilustración V.8 muestra los espectros completos de baja resolución obtenidos para los nueve catalizadores metálicos. En ellos se pueden observar los picos que indican la presencia de C, O, N, Fe y Co, además de la ausencia de otros elementos.

La Ilustración V.9 muestra los espectros de alta resolución de los orbitales Fe2p y Co2p de todos los catalizadores. La señal se ha normalizado para facilitar la comparación entre

las diferentes etapas de síntesis, por ello las señales obtenidas en las muestras lavadas con ácido tienen ruido ya que la intensidad es mucho menor.

Con respecto al catalizador de hierro, el espectro obtenido tras la impregnación presenta un pico $Fe2p_{3/2}$ en torno a 710,7 eV con un pequeño satélite, la energía de enlace y sobre todo la forma del satélite nos indica la presencia de Fe_2O_3 [Thermofisher, 2020][Biesinger, 2011]. Tras el tratamiento térmico se mantiene el pico principal de $Fe2p_{3/2}$ a la misma energía de enlace, pero aparece además una contribución en torno a 707,1 eV que puede deberse a hierro metálico o a FeN. Tras el lavado con ácido la muestra pierde metal, con ello la señal se debilita y aparece más ruido, sin embargo, se puede distinguir un pico principal a aproximadamente 710,7 eV y un perfil similar al inicial.

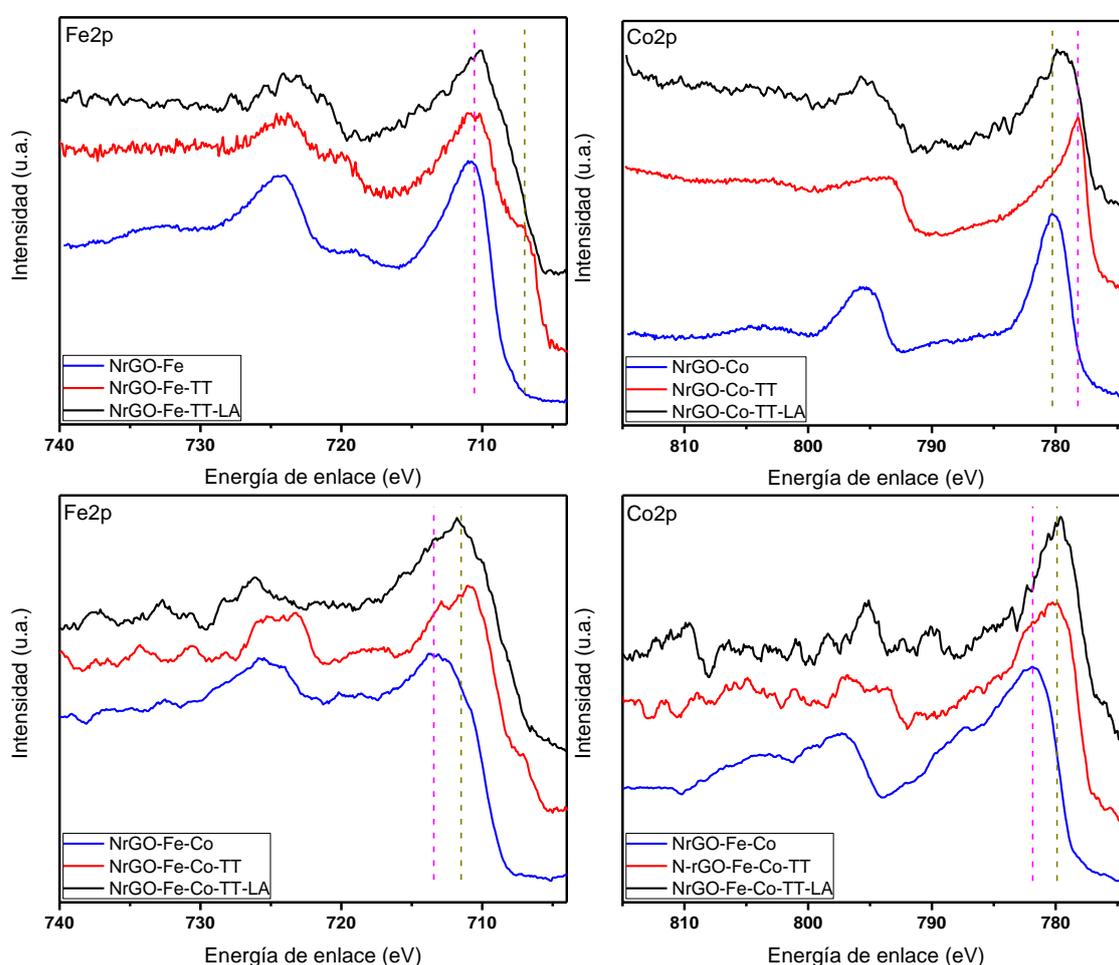


Ilustración V.9. Regiones $Co2p$ y $Fe2p$ de los catalizadores de hierro, cobalto y bimetalicos.

Para el catalizador de cobalto, el pico principal de $Co2p_{3/2}$ aparece a 780,3 eV y con un satélite poco definido y apartado del pico principal, lo que coincide con Co_3O_4 [Thermofisher, 2020]. Tras el tratamiento térmico la señal $Co2p_{3/2}$ se desplaza a 778,2 eV, conformando un pico asimétrico sin satélite. Además el pico $Co2p_{1/2}$ también se

desplaza hasta energías de enlace menores que en las otras dos muestras, lo que coincide con el espectro del cobalto metálico. Tras el lavado con ácido la señal se debilita por la baja concentración de cobalto en la muestra, sin embargo, se distingue que el pico principal aparece a 779,3 eV, lo que indica que el metal está oxidado, sin embargo, la falta de resolución del satélite y del pico $\text{Co}2p_{1/2}$ dificulta identificar el estado de oxidación.

Los materiales bimetálicos de Fe y Co presentan un comportamiento diferente. Tras la impregnación, el hierro presenta pico $2p_{3/2}$ a 713,5 eV con un satélite cuya forma indica la presencia de Fe_2O_3 . El pico del cobalto se encuentra a 781,8 eV y la forma del satélite sugiere la presencia de CoO. Tras el tratamiento térmico, el pico del cobalto se mueve hasta 779,9 eV y el pico del hierro se desplaza hasta aproximadamente 711,0 eV, con un hombro a 707,1 eV. Estos desplazamientos a energías de enlace menor sugieren que ambos metales han reducido su estado de oxidación. Sin embargo, el satélite del hierro indica aun la presencia de Fe^{3+} , y el hombro a bajas energías de enlace indica hierro metálico o FeN. La señal de $\text{Co}2p$ presenta ruido y es difícil definir la especie presente a partir del satélite [ThermoFisher, 2020]. Finalmente tras el lavado ácido el pico principal del hierro se sitúa a 711,8 eV, mientras que el $\text{Co}2p_{3/2}$ a 779,6, es decir, energías similares al material tratado térmicamente. Además el ruido no permite obtener más información de los satélites.

V.3.3. Microscopia electrónica

Las imágenes de microscopía STEM de los catalizadores se recogen en la Ilustración V.10 en donde los elementos de mayor densidad (metales) aparecen en blanco y los más ligeros (soporte carbonoso) en negro tenue. Se han estudiado mediante microscopía una selección de materiales con mayor actividad electrocatalítica.

En la imagen a, NrGO-Fe-TT , se pueden ver partículas de hierro bien definidas y con gran variación de tamaños. Asimismo, en el fondo de la imagen se puede distinguir la morfología laminar típica de material grafénico. La imagen b corresponde al catalizador anterior lavado con ácido. En ella se puede ver cómo la mayor parte de las partículas metálicas han sido eliminadas, quedando únicamente unas pocas y de pequeño tamaño. En la imagen c se aprecia un aglomerado entero de material grafénico con partículas de cobalto que recubren el catalizador de forma uniforme. La imagen d corresponde con NrGO-Fe-Co-TT , y en ella se puede ver la distribución más o menos homogénea de partículas sobre el material grafénico, cuya estructura laminar está bien definida. La imagen e corresponde a NrGO-Fe-Co-TT-LA , en la que se distinguen principalmente la estructura laminar del óxido de grafeno, con unas pocas partículas de pequeño tamaño bien dispersas.

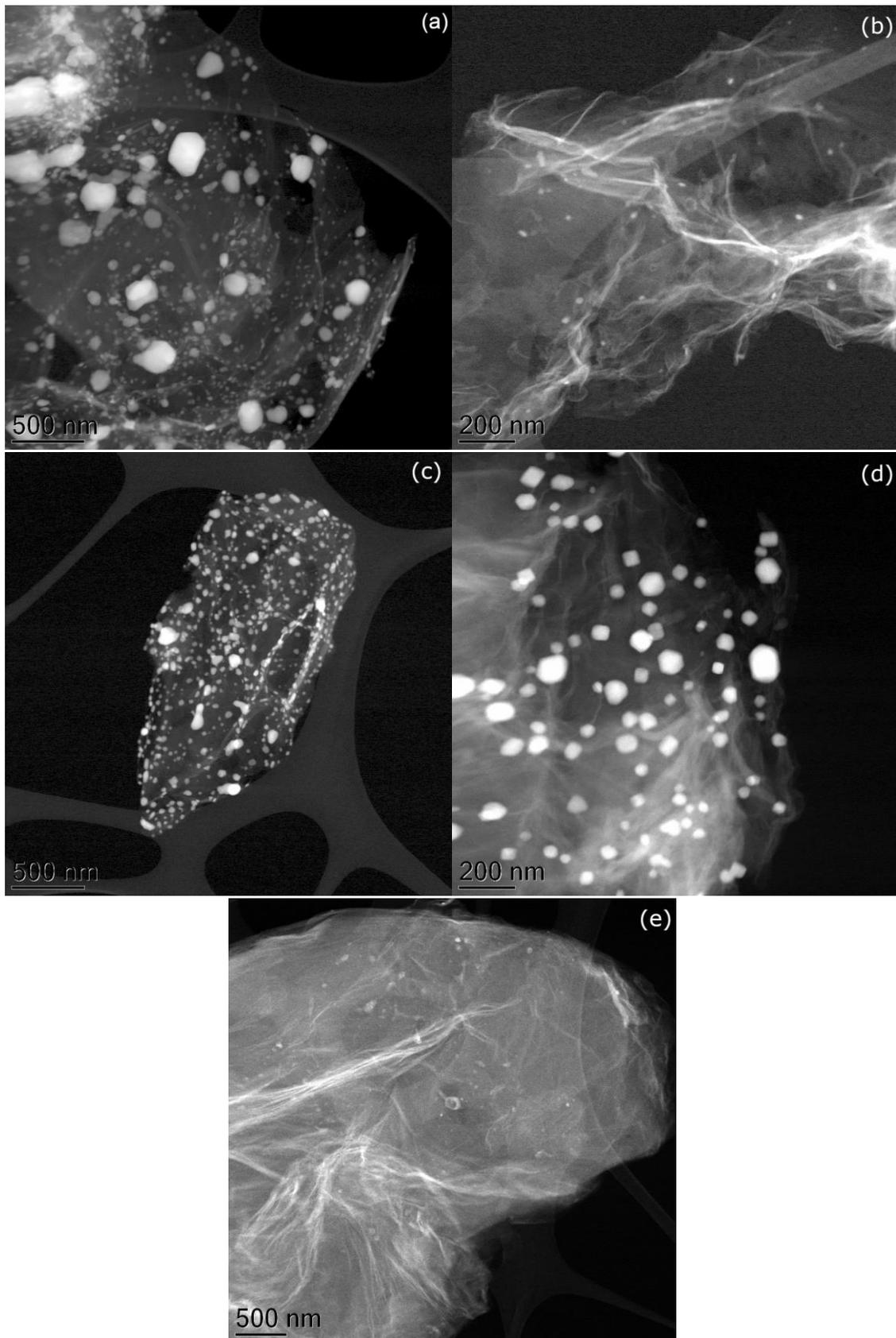


Ilustración V.10. Imágenes TEM de NrGO-Fe-TT (a), NrGO-Fe-TT-LA (b), NrGO-Co-TT (c), NrGO-Fe-Co-TT (d) y NrGO-Fe-Co-TT-LA (e)

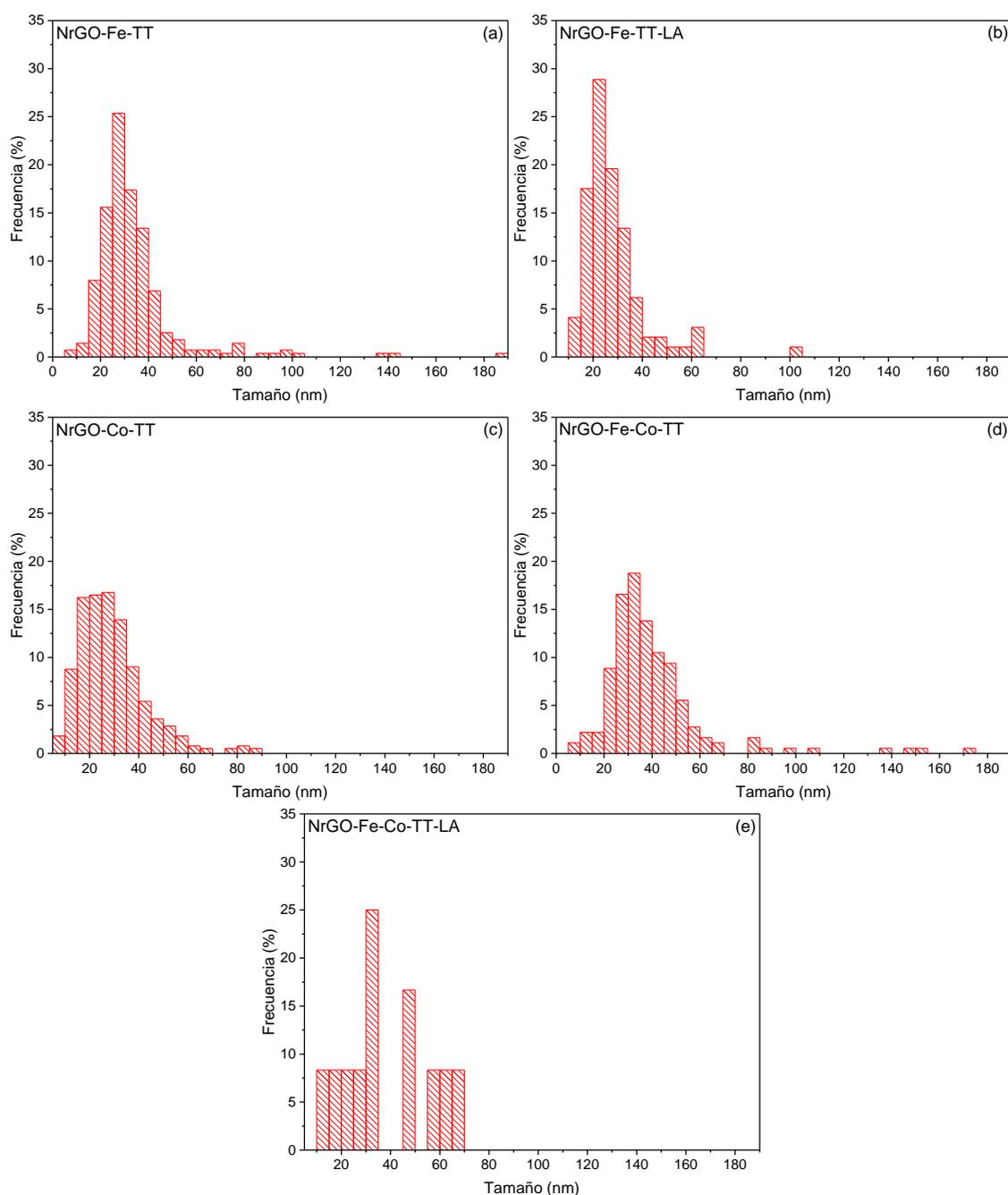


Ilustración V.11. Dispersión de tamaño de partículas metálicas medido por TEM

Los diagramas de barras recogidos en la Ilustración V.11 muestran la dispersión de tamaños de partículas contadas a partir de las imágenes TEM. Las figuras a y b indican el resultado del conteo realizado en el catalizador de hierro antes y después del lavado con ácido. Antes del lavado la moda de los datos se encuentra en 25-30 nm, existiendo pocas partículas menores de 20 nm y algunas que llegan hasta 190 nm. Tras el lavado la moda baja hasta 20-25 nm, aumenta el porcentaje de partículas menores de 20 nm y las partículas mayores de 65 nm prácticamente desaparecen. La figura c recoge los resultados de NrGO-Co-TT, en los que se puede ver que la mayor parte de las partículas tienen un tamaño entre 15 y 35 nm, no encontrándose partículas mayores de 90 nm.

Las figuras d y e se refieren al catalizador bimetálico antes y después del lavado con ácido. Antes del lavado la mayor parte de las partículas tienen un tamaño menor de 70 nm, con moda en 35 nm. Tras el lavado, las pocas partículas mayores de 70 nm han desaparecido y se mantiene una dispersión de tamaños con máximo en 35 nm. Estos datos están acorde con lo indicado en la Tabla V.1, donde los para las muestras de los tres metales cuyo última etapa de síntesis ha sido el tratamiento térmico se miden tamaños de cristal de aproximadamente 45 nm.

V.3.4. Estructura porosa

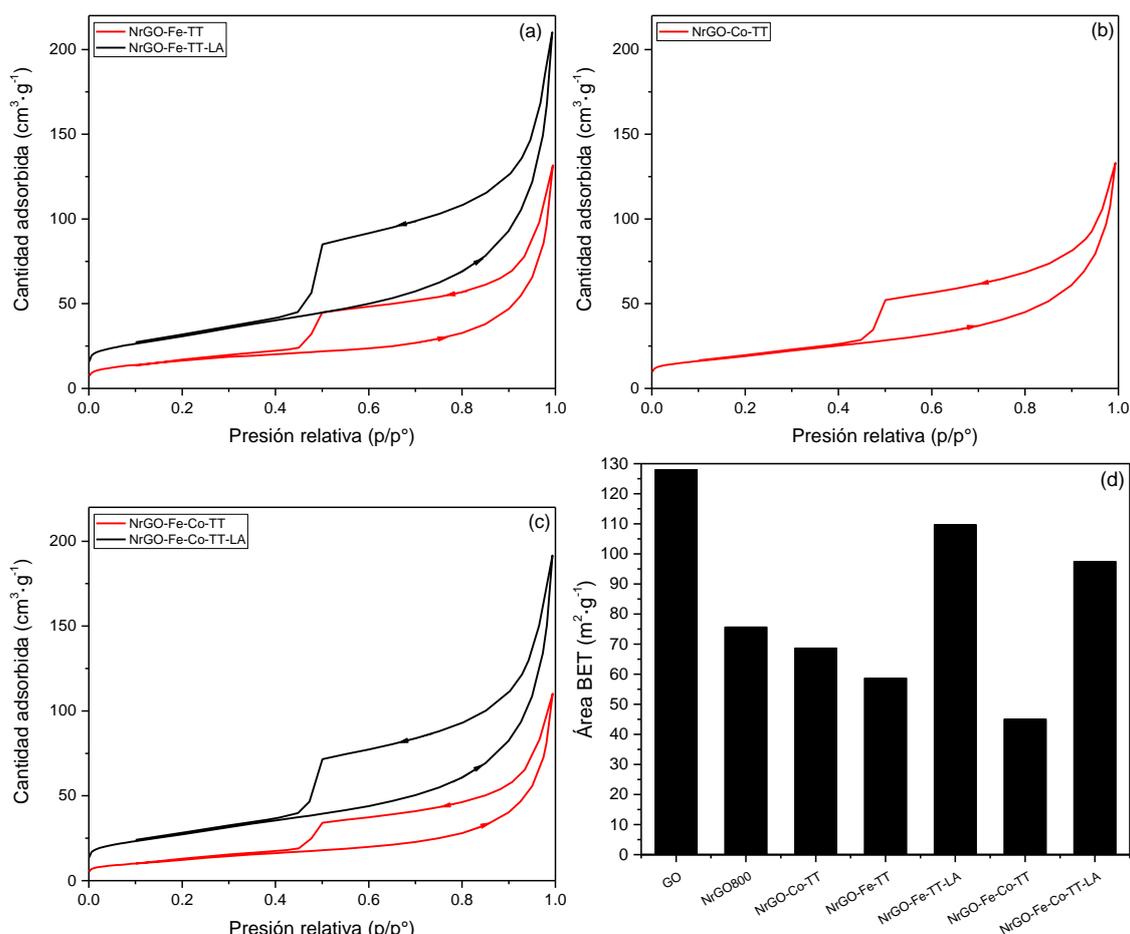


Ilustración V.12. Isothermas de fisisorción de catalizadores de hierro (a), cobalto (b), hierro-cobalto (c) y área BET.

Se ha realizado un estudio textural mediante experimentos de fisisorción de nitrógeno en una selección de los catalizadores con mejor actividad electrocatalítica. La Ilustración V.12 representa las isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores de hierro, cobalto y bimetálicos. En ellas se comprueba que las isothermas presentan la misma forma que el NrGO800 de partida. Así pues, según la clasificación dada por la IUPAC, estas isothermas son una variante de la tipo II, que indica la ausencia de microporos y presentan histéresis tipo H3, lo que es consecuencia de la presencia de mesoporos (2-50 nm) [Thommes, 2015]. La Ilustración V.12d indica el área superficial obtenida

mediante el método BET. Se puede comprobar que la incorporación de metal en las muestras NrGO-Co-TT, NrGO-Fe-TT y NrGO-Fe-Co-TT produce una disminución del área superficial en comparación con el catalizador sin metal. Por otro lado, el lavado con ácido aumenta la superficie BET debido a que se elimina la mayor parte de las estructuras metálicas del material, obteniéndose incluso valores superiores al NrGO800 de partida.

V.4. Actividad de los catalizadores metálicos hacia la reacción de reducción de oxígeno

V.4.1. Estudios fundamentales

La actividad hacia la ORR se ha estudiado mediante una configuración de celda de tres electrodos con electrodo de disco rotatorio a temperatura ambiente y utilizando una solución NaOH 0,1 M como electrolito.

Las figuras siguientes muestran las voltamperometrías lineales de polarización obtenidas en electrolito saturado de oxígeno a diferentes de velocidades de rotación. A los valores obtenidos experimentalmente se ha restado la corriente medida en ausencia de oxígeno, para de esta manera eliminar las contribuciones a la corriente que se corresponden con la formación de la doble capa eléctrica.

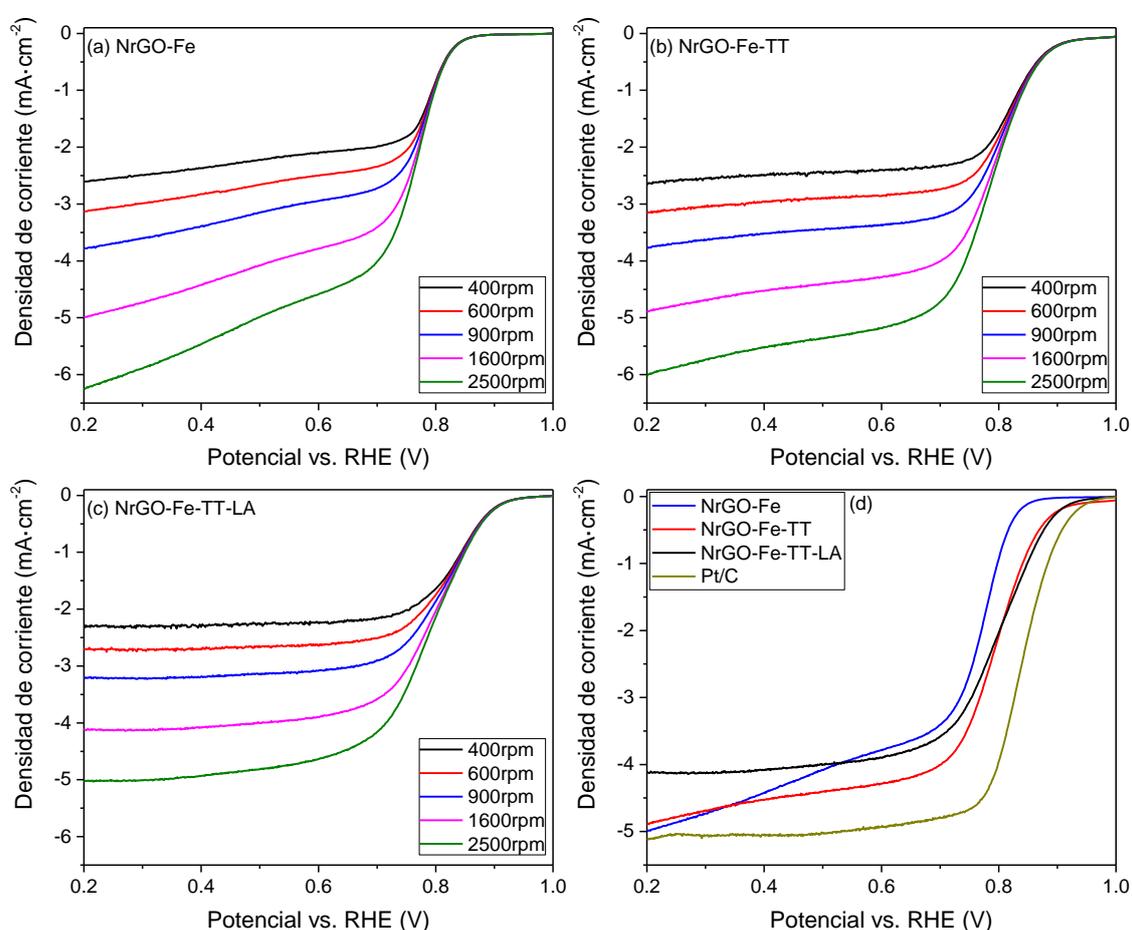


Ilustración V.13. LSV en oxígeno a diferentes velocidades de rotación de NrGO-Fe (a), NrGO-Fe-TT (b) y NrGO-Fe-TT-LA (c) y LSV en oxígeno a 1600rpm de los catalizadores de hierro y catalizador comercial de platino sobre carbono.

La Ilustración V.13 muestra los resultados obtenidos para los catalizadores de hierro. Las figuras a, b y c muestran el perfil habitual que se obtiene en este experimento. Se consigue un valor de densidad de corriente independiente del potencial únicamente para el catalizador lavado con ácido, lo que indica que en este caso la reacción está controlada por difusión. Para facilitar la comparación entre los materiales, en la figura d

se representan las curvas de polarización medidas a 1600 rpm de los catalizadores de hierro y de un catalizador comercial de Pt/C. El catalizador no tratado térmicamente tiene un potencial de inicio de reacción menor que el resto y la densidad de corriente es muy dependiente del potencial aplicado, lo que sugiere un mecanismo de reacción para la ORR menos eficiente. A bajo sobrepotencial, NrGO-Fe-TT-LA presenta un onset más positivo que NrGO-Fe-TT, mientras que al aplicar altos sobrepotenciales la densidad de corriente permanece constante, lo que sugiere un mecanismo más favorable, aunque la densidad de corriente producida sea menor que para NrGO-Fe-TT.

Se ha aplicado el método de Koutecky-Levich, con el cual se puede conocer el mecanismo por el que se produce la reacción, ya sea mediante el intercambio de 2 electrones (ec III-2 y ec III-3) o de 4 electrones (ec III-4). Las representaciones de Koutecky-Levich para los catalizadores de hierro se encuentran en la Ilustración V.14 y el resto de parámetros principales para la ORR se muestran en la Tabla V.5. Se han obtenido valores de n a 0,2 voltios (elevado sobrepotencial) de 3,83, 4,05 y 3,62 para los catalizadores NrGO-Fe, NrGO-Fe-TT y NrGO-Fe-TT-LA respectivamente. Esto indica que el catalizador tratado térmicamente sigue el mecanismo más favorable por el que intercambia 4 electrones, mientras que los otros dos catalizadores siguen mecanismo mixto, aunque prevalece el intercambio de 4 electrones.

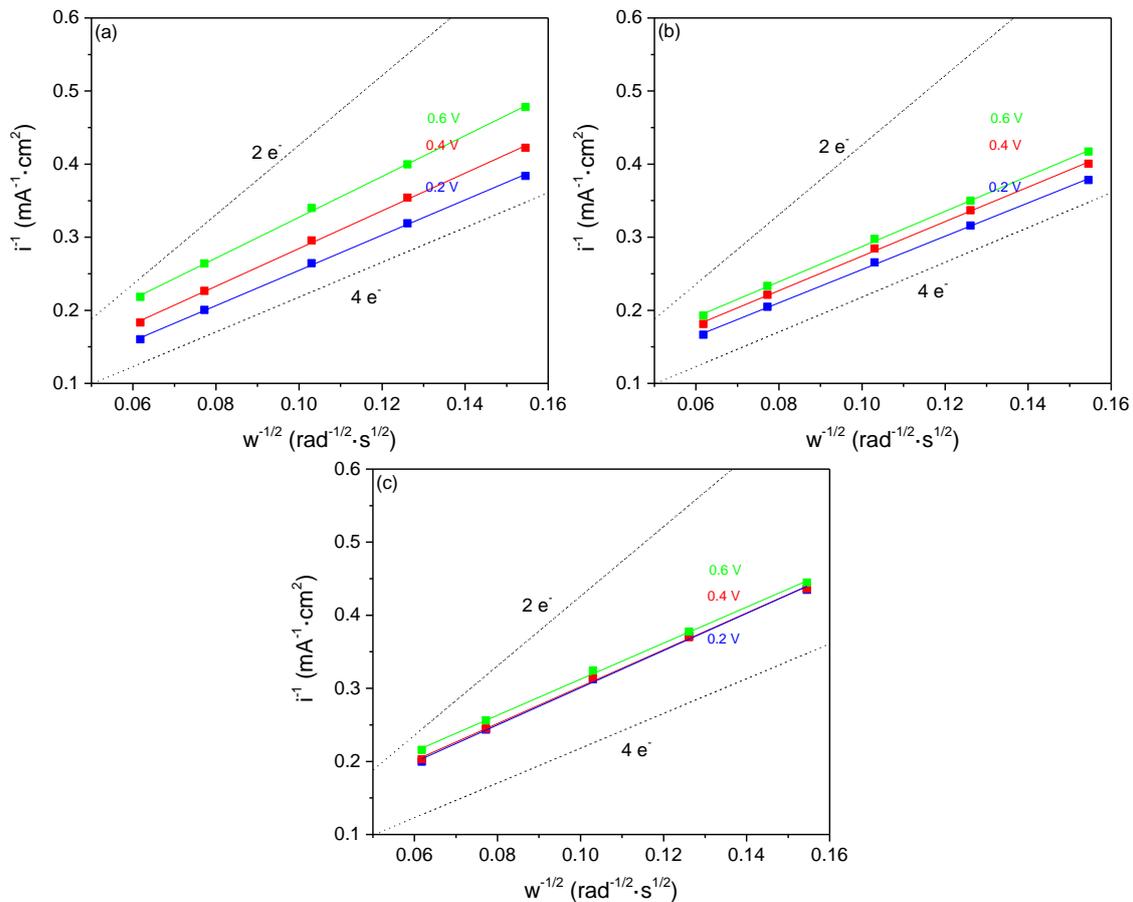


Ilustración V.14. Representaciones de Koutecky-Levich de los catalizadores con hierro: NrGO-Fe (a), NrGO-Fe-TT (b), NrGO-Fe-TT-LA (c)

Se ha calculado la densidad de corriente cinética de los catalizadores de hierro a potencial de 0,6 V (bajo sobrepotencial) como $20,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $21,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $15,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para los catalizadores NrGO-Fe, NrGO-Fe-TT y NrGO-Fe-TT-LA respectivamente. Esto indica que la mejor actividad en este potencial corresponde al catalizador tratado térmicamente.

La Ilustración V.15 muestra las curvas de polarización obtenidas con los catalizadores de cobalto. Los resultados del catalizador tras la impregnación se encuentran en la figura a, donde se comprueba que la densidad de corriente es dependiente del sobrepotencial aplicado, a diferencia de NrGO-Co-TT y NrGO-Co-TT-LA, en el que se consigue plateau (figuras b y c). La figura d muestra las curvas a 1600 rpm en comparación con un catalizador comercial de platino. Las curvas indican que el catalizador tratado térmicamente requiere menos sobrepotencial para comenzar la reacción, seguido del catalizador lavado con ácido, siendo NrGO-Co el peor en este sentido. Con respecto a la densidad de corriente NrGO-Co-TT presenta los mejores resultados, seguido de NrGO-Co-TT-LA, siendo NrGO-Co el que produce menor densidad de corriente a potenciales mayores de 0,6 V.

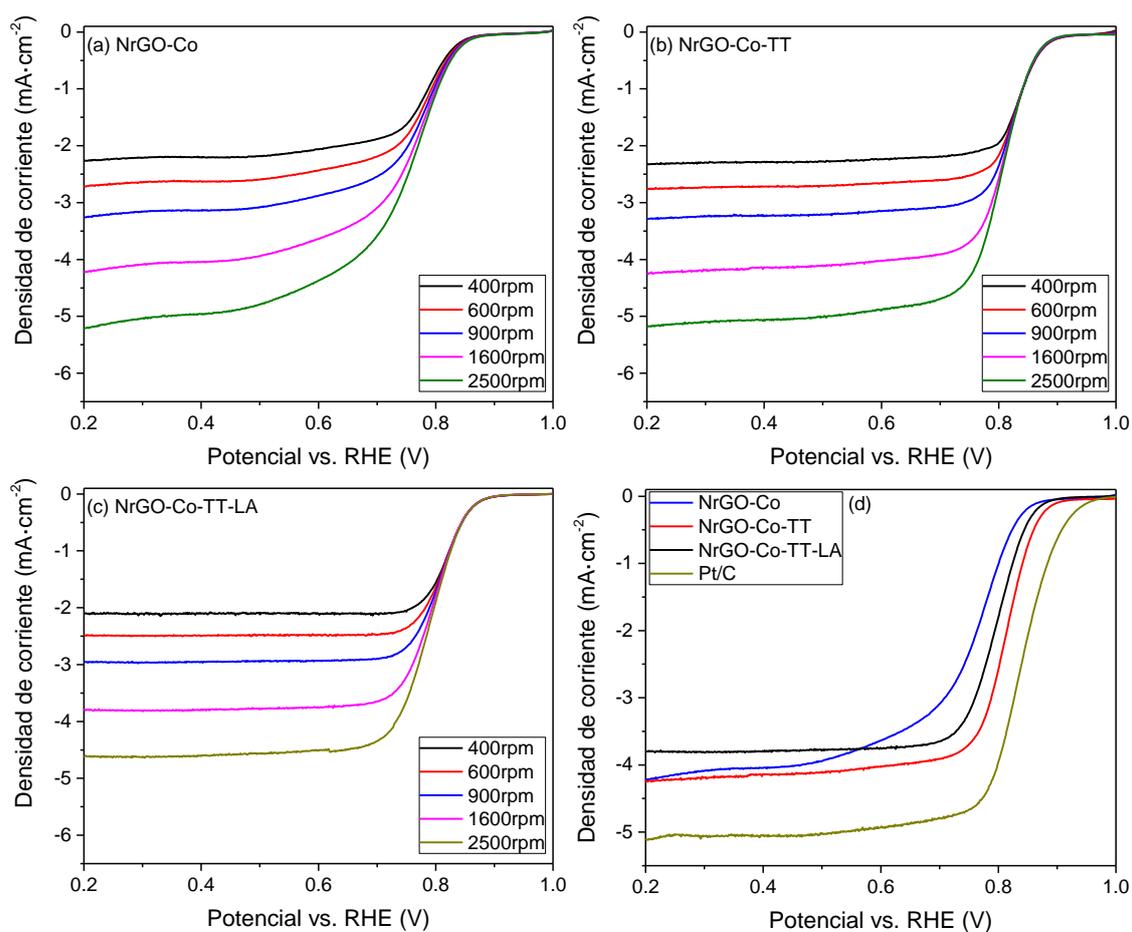


Ilustración V.15. Curvas de polarización para la ORR de catalizadores con cobalto a diferentes velocidades de rotación.

La Ilustración V.16 recoge las representaciones de Koutecky-Levich de los catalizadores de cobalto. Las pendientes de las rectas obtenidas a diferentes potenciales indican que la ORR sigue aproximadamente un mecanismo en el que se intercambian 4 electrones (ec III-4). La Tabla V.5 recoge otros parámetros de interés para la ORR. Se han calculado los valores de n para 0,2 V, es decir, a elevado sobrepotencial, obteniéndose 3,42, 3,61 y 3,31 para NrGO-Co, NrGO-Co-TT y NrGO-Co-TT-LA, respectivamente. Estos valores indican que se producen un mecanismo mixto, pero prevalece el intercambio de 4 electrones. También se ha calculado la densidad de corriente cinética a 0,6 V, es decir, a un sobrepotencial en el que todos los catalizadores estudiados presentan corrientes cercanas a la corriente límite. Los valores obtenidos son $16,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $21,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $17,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para NrGO-Co, NrGO-Co-TT y NrGO-Co-TT-LA, respectivamente, destacando al segundo catalizador como el que presenta mejor frecuencia de intercambio.

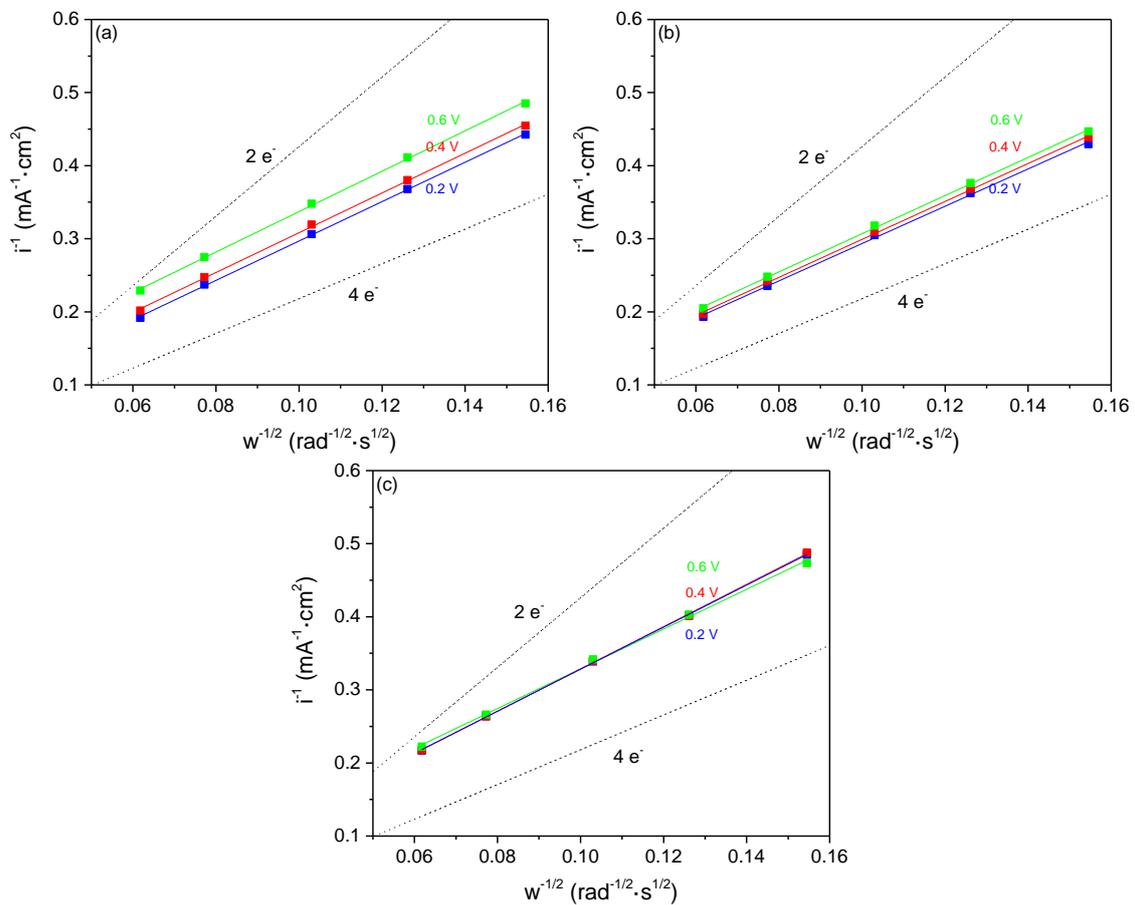


Ilustración V.16. Representaciones de Koutecky-Levich de los catalizadores con cobalto: NrGO-Co (a), NrGO-Co-TT (b), NrGO-Co-TT-LA (c).

La Ilustración V.17 muestra las curvas de polarización obtenidas para los catalizadores bimetálicos hierro-cobalto. Según las figuras a-c, el catalizador tras la impregnación y el catalizador tras el tratamiento térmico presentan curvas en las que no se consigue una

corriente límite independiente del potencial aplicado, mientras que tras el lavado con ácido sí se obtiene plateau. La figura c recoge las curvas de polarización a 1600 rpm de los catalizadores bimetálicos más un catalizador comercial de platino. En esta gráfica se comprueba que el tratamiento térmico mejora el potencial de inicio de reacción y este valor se mantiene constante antes y después del lavado con ácido. Con respecto a la corriente límite, el catalizador tras la impregnación presenta el valor más bajo, seguido de la muestra tratada térmicamente, siendo el material lavado con ácido el que genera más corriente en todo el rango de potenciales estudiado.

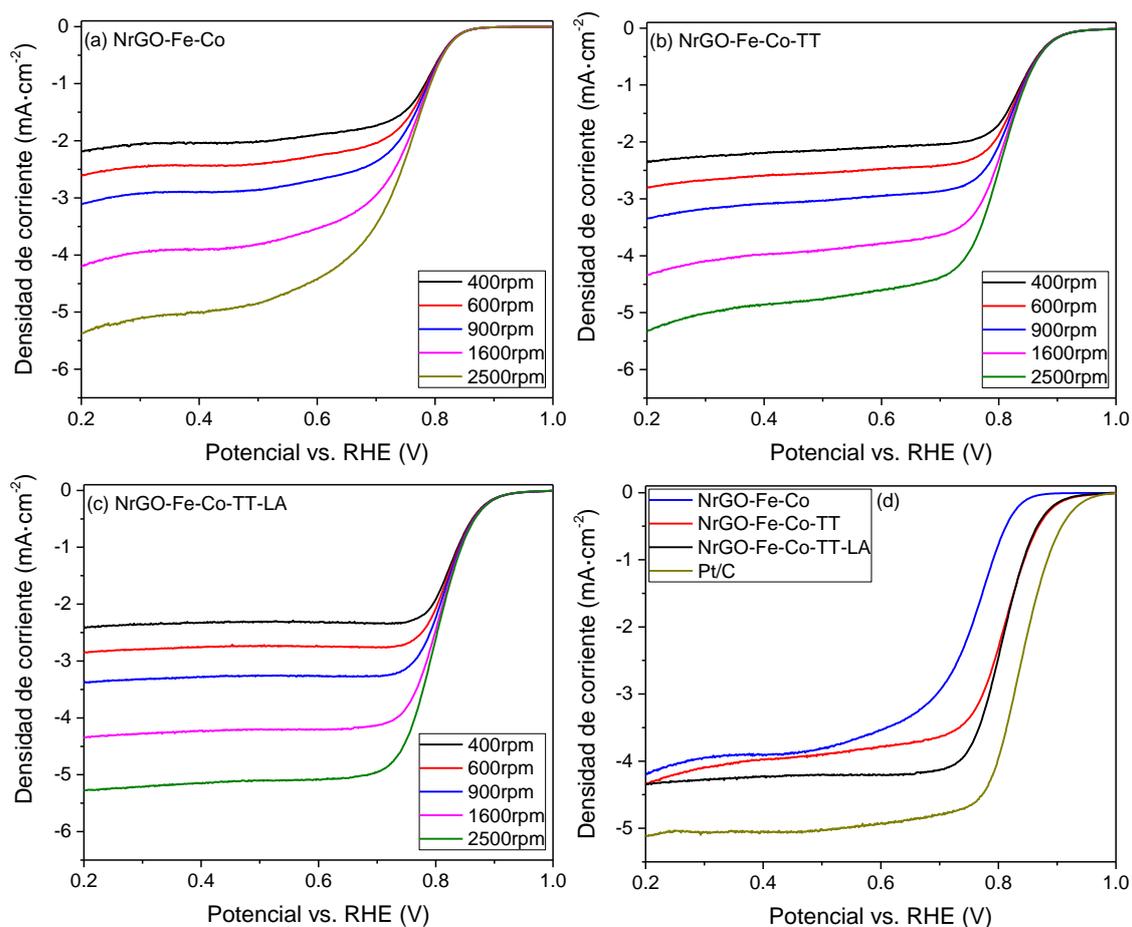


Ilustración V.17. Curvas de polarización para la ORR de catalizadores con hierro y cobalto a diferentes velocidades de rotación.

En la Ilustración V.18 se muestran las representaciones de Koutecky-Levich de los catalizadores bimetálicos a diferentes potenciales, de la que se extrae que en todos los casos la reacción ocurre con un mecanismo cercano a los 4 electrones. La Tabla V.5 muestra los parámetros de interés para la ORR. El valor de n a 0,2 V es de 3,15, 3,60 y 3,81 para NrGO-Fe-Co, NrGO-Fe-Co-TT y NrGO-Fe-Co-TT-LA, respectivamente, lo que indica que se produce un mecanismo mixto, teniendo más influencia el intercambio de 4 electrones (ec III-4). Con respecto a la densidad de corriente cinética, el catalizador no tratado térmicamente presenta el valor más alto, sin embargo, el valor de n indica que

el mecanismo es menos eficiente. De entre las otras dos muestras, el material lavado con ácido presenta mayor corriente cinética.

El estudio de la actividad hacia la ORR se ha completado con el tratamiento presentado en la Ilustración V.19, donde se muestran las curvas de Tafel de todos los catalizadores. Estas curvas se han obtenido representando la densidad de corriente cinética frente al potencial sin caída óhmica, según la ec III-5.

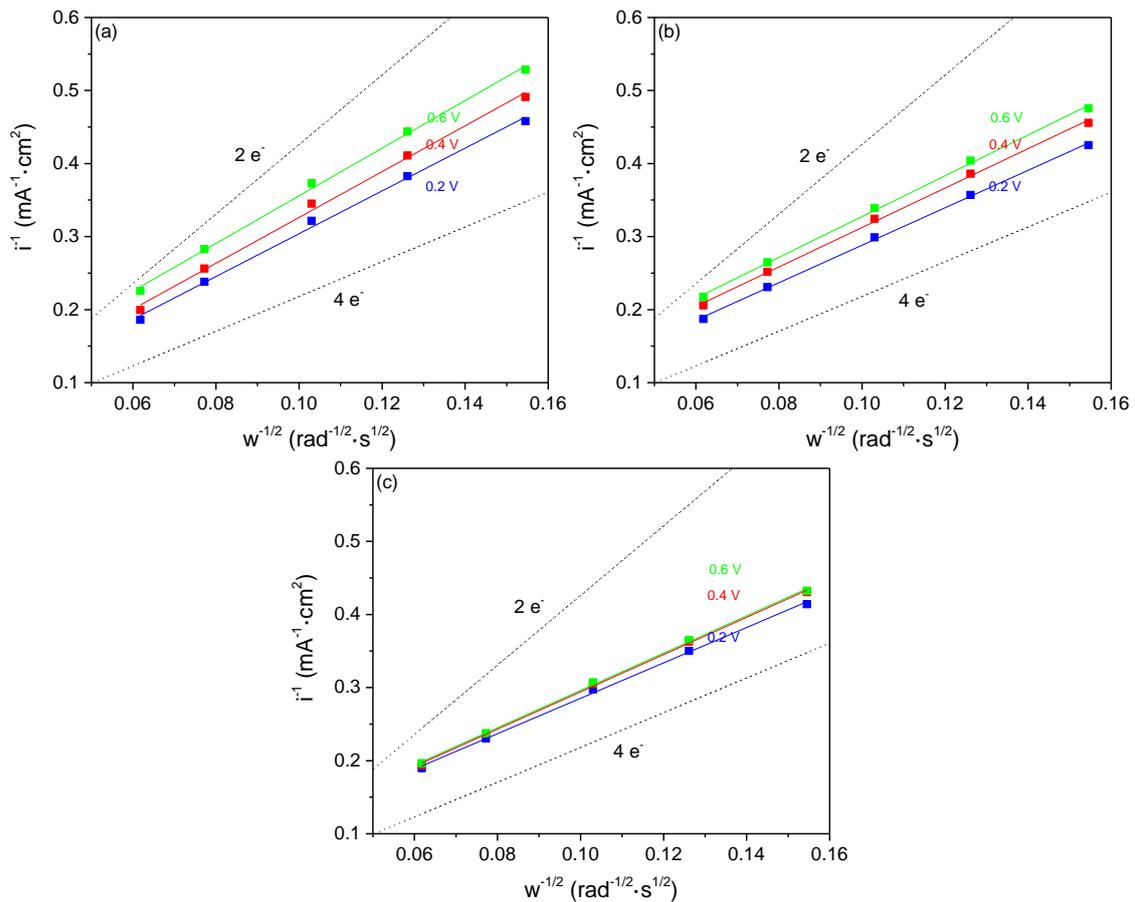


Ilustración V.18. Representaciones de Koutecky-Levich de los catalizadores con hierro y cobalto: NrGO-Fe-Co (a), NrGO-Fe-Co-TT (b), NrGO-Fe-Co-TT-LA (c).

La reducción de oxígeno en medio alcalino se realiza mediante un mecanismo de tipo asociativo que sigue las etapas indicadas por las ec III-6 a ec III-12. El valor de la pendiente de Tafel obtenido indica cual es la rds y el valor que toma la recta de Tafel en el potencial reversible (1,23 V vs RHE) indica la densidad de corriente de intercambio (i_0). La Tabla V.5 muestra los valores de pendiente de Tafel y corriente de intercambio obtenidos para todos los catalizadores.

La ecuación ec III-9 ocurre en los catalizadores que siguen un mecanismo de intercambio de 4 electrones mientras que la ec III-10 se da para el caso de intercambio de 2 electrones. El tratamiento de Koutecky-Levich realizado ha concluido que en

todos los materiales prevalece el intercambio de 4 electrones, por lo que ec III-10 no se toma en consideración para la discusión siguiente.

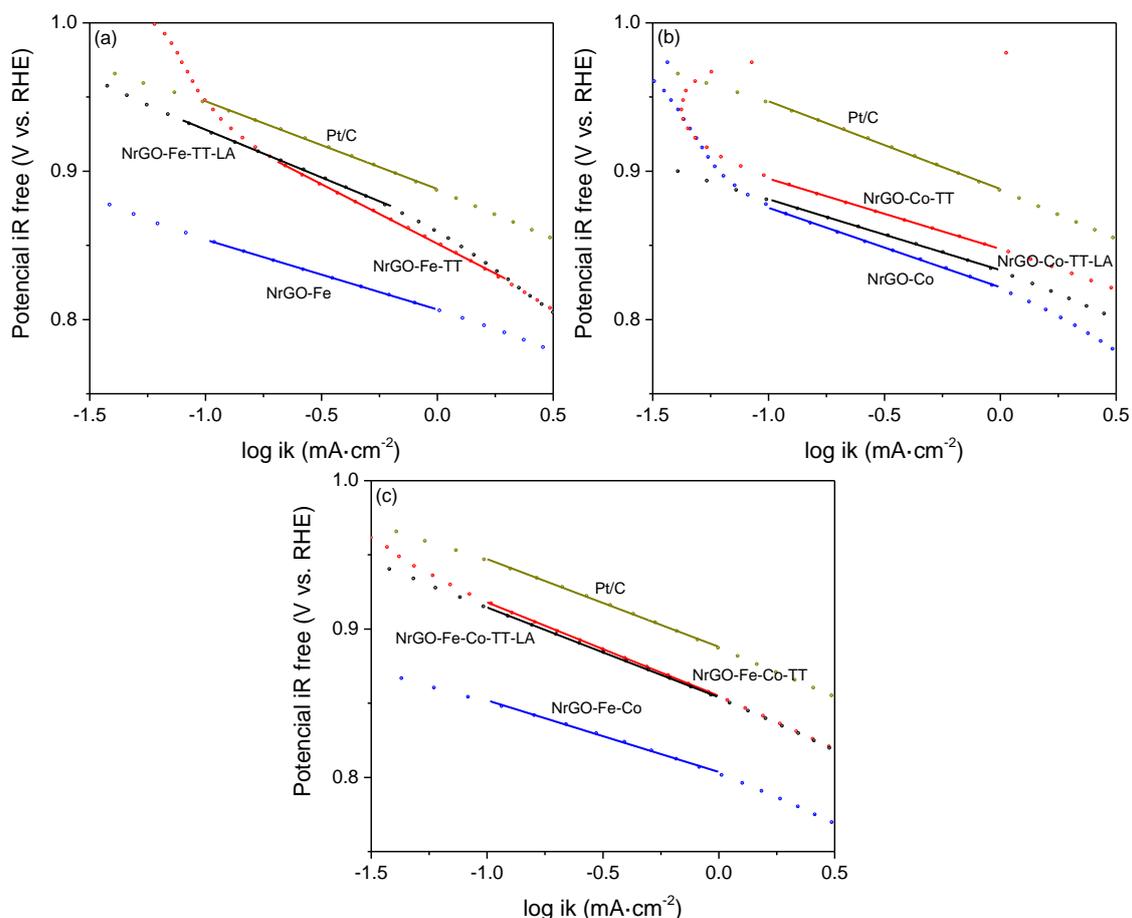


Ilustración V.19. Curvas de Tafel para ORR de los catalizadores con hierro (a), cobalto (b) y bimetalógicos hierro-cobalto (c).

La pendiente de Tafel varía de forma notable en los catalizadores de hierro. El material obtenido tras la impregnación presenta una pendiente de $47,0 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, que indica que no hay una única etapa limitante de la reacción, sino una combinación de ec III-8 y ec III-9. Tras el tratamiento térmico la pendiente aumenta hasta $80,2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, siendo en este caso las etapas limitantes ec III-7 y ec III-8, y por tanto, se ha acelerado la reacción de descarga del segundo electrón. El lavado con ácido vuelve a modificar la pendiente hasta $64,3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, que indica que la etapa de formación de $\text{HO}_2^-_{(\text{ads})}$ (ec III-8) es la rds y por tanto se ha acelerado la descarga del primer electrón. Unas pendientes de Tafel tan diferentes unido a que el sobrepotencial de la ORR es elevado dificulta que se puedan sacar conclusiones a partir de la comparativa entre los valores de la corriente de intercambio. Sin embargo, la Ilustración V.19a muestra que la línea de Tafel del NrGO-Fe-TT-LA se encuentra más cercana al catalizador comercial y por tanto, presenta mayor corriente cinética a los sobrepotenciales en que ocurre la reacción, siendo éste más activo.

Tabla V.5. Parámetros de interés en ORR para los catalizadores.

Muestra	n @ 0.2 V vs. RHE	i_k (mA·cm ⁻²) @ 0.6 V vs. RHE	Onset potencial (V vs. RHE) @ -0.1 mA·cm ⁻²	Potencial a media onda E _{1/2} (V vs. RHE)	Pendiente de Tafel (mV·dec ⁻¹)	i_o (mA·cm ⁻²) @ 1.23 V vs. RHE
NrGO800	3,66	10,4	0,88	0,76	65,4	4,53·10 ⁻⁷
NrGO-Fe	3,83	20,9	0,85	0,76	47,0	9,90·10 ⁻¹⁰
NrGO-Fe-TT	4,05	21,5	0,94	0,79	80,2	1,90·10 ⁻⁵
NrGO-Fe-TT-LA	3,62	15,2	0,92	0,80	64,3	2,02·10 ⁻⁶
NrGO-Co	3,42	16,5	0,86	0,76	53,6	2,38·10 ⁻⁸
NrGO-Co-TT	3,61	21,8	0,90	0,81	47,4	8,40·10 ⁻⁹
NrGO-Co-TT-LA	3,31	17,3	0,88	0,80	47,7	4,90·10 ⁻⁹
NrGO-Fe-Co	3,15	33,3	0,85	0,75	48,3	1,47·10 ⁻⁹
NrGO-Fe-Co-TT	3,60	20,7	0,91	0,81	63,1	1,13·10 ⁻⁶
NrGO-Fe-Co-TT- LA	3,81	24,4	0,91	0,81	60,6	6,17·10 ⁻⁷
Pt/C	3,92	124,3	0,95	0,84	59,1	1,63·10 ⁻⁶

Los catalizadores de cobalto presentan pendientes de Tafel de 53,6, 47,4 y 47,7 mV·dec⁻¹. Esto sugiere que el mecanismo es el mismo en todos los casos y las etapas determinantes del proceso sean las ec III-8 y ec III-9. Los valores de corriente de intercambio de NrGO-Co-TT y NrGO-Co-TT-LA pueden ser comparadas porque las pendientes obtenidas son muy similares, disminuyendo desde 8,40·10⁻⁹ hasta 4,90·10⁻⁹ por el lavado con ácido. En la Ilustración V.19b se comprueba también que la línea de Tafel del NrGO-Co-TT necesita menor sobrepotencial para una misma corriente cinética, lo que indica que es más activo.

La pendiente de Tafel obtenida para catalizador bimetálico tras la impregnación es 48,3 mV·dec⁻¹. Esto indica que NrGO-Fe-Co sigue un mecanismo en el que las etapas determinantes del proceso son ec III-8 y ec III-9. Tras el tratamiento térmico la pendiente de Tafel sube hasta 63,1 mV·dec⁻¹ y tras el lavado con ácido se mantiene en 60,6 mV·dec⁻¹. Estos valores muestran que la rds es ec III-8, es decir, se ha acelerado la etapa de descarga del segundo electrón. La densidad de corriente de intercambio de la muestra tratada térmicamente y la muestra lavada con ácido presentan valores en el mismo orden de magnitud que el catalizador de platino. En la Ilustración V.19c además se puede ver que las líneas de Tafel para NrGO-Fe-Co-TT y NrGO-Fe-Co-TT-LA son prácticamente iguales.

El estudio electroquímico de los catalizadores metálicos concluye que realizar el tratamiento térmico a los materiales tras la impregnación del metal mejora la actividad hacia la ORR tanto para los materiales con hierro, cobalto o bimetálicos. Esto se ha comprobado desde el punto de vista de diferentes parámetros, ya que el potencial de inicio de reacción se hace más positivo, aumenta la densidad de corriente producida y el valor n se aproxima más a 4. Por otro lado, las representaciones de Tafel indican que

el sobrepotencial aplicado a los materiales tratados térmicamente es menor para una misma densidad de corriente cinética. Además, este tratamiento ha modificado el mecanismo cinético del catalizador de hierro y el bimetálico porque ha acelerado la etapa de descarga del segundo electrón (ec III-9).

Con respecto al lavado de los materiales con ácido tras el tratamiento térmico, los resultados son diferentes para cada metal. En el caso del cobalto el lavado empeora la actividad hacia la ORR desde el punto de vista del potencial de inicio de la reacción, de la densidad de corriente producida, el valor de n y la densidad de corriente cinética. Los parámetros del catalizador bimetálico mejoran tras el lavado tanto en onset, densidad de corriente, n y densidad de corriente cinética. Con el catalizador de hierro no está tan claro, ya que NrGO-Fe-TT presenta mejores resultados en cuanto onset, densidad de corriente, n y densidad de corriente cinética, mientras que NrGO-Fe-TT-LA presenta mejor potencial a mitad de onda y una pendiente de Tafel de $60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ que indica que el mecanismo se realiza de modo más favorable. El lavado también ha modificado el mecanismo de reacción del catalizador de hierro porque ha acelerado la etapa de descarga del primer electrón (ec III-7).

V.4.2. Estudio de estabilidad de los catalizadores durante la ORR

Tras el estudio de actividad hacia la ORR de los catalizadores se ha realizado un estudio de estabilidad en la respuesta electrocatalítica de los materiales. El método utilizado ha consistido en realizar varios ciclos de VC en condiciones en las que se produce la ORR [H. W. Liang, 2013]. Los ciclos van desde un voltaje superior al potencial de inicio de la reacción hasta un potencial en que la ORR se produce con valores de corriente cercana a la corriente límite, tal como se muestra en la Ilustración V.20. El ensayo se ha realizado en paralelo utilizando dos electrodos de trabajo diferentes en distintas celdas electroquímicas. Por un lado, se ha depositado la tinta en RDE de 3 mm de diámetro y se ha medido la actividad electroquímica durante el ensayo. Por otro lado, se ha preparado un electrodo de alta superficie que al que se ha aplicado el mismo procedimiento y del cual al final del experimento se ha retirado el catalizador para ser caracterizado mediante XPS y TEM.

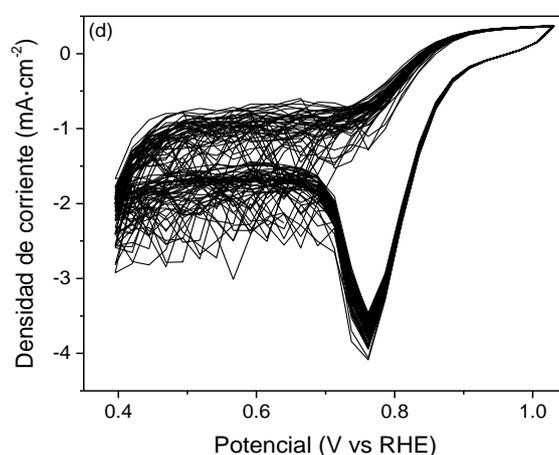


Ilustración V.20. Ciclos realizados en los catalizadores para propiciar el envejecimiento de las muestras.

El ensayo requiere de la preparación de electrodos especiales y se necesita una cantidad considerable de catalizador, por lo que las medidas se han realizado a sólo un catalizador de hierro, uno de cobalto y uno bimetálico. Se han seleccionado NrGO-Fe-TT-LA y NrGO-Co-TT de entre los materiales monometálicos porque presentan un mayor potencial a mitad de onda. Para la tipología bimetálica hay dos muestras que tienen el mismo valor de potencial a mitad de onda, así que se ha seleccionado el material que presenta un mayor valor de corriente límite, NrGO-Fe-Co-TT-LA.

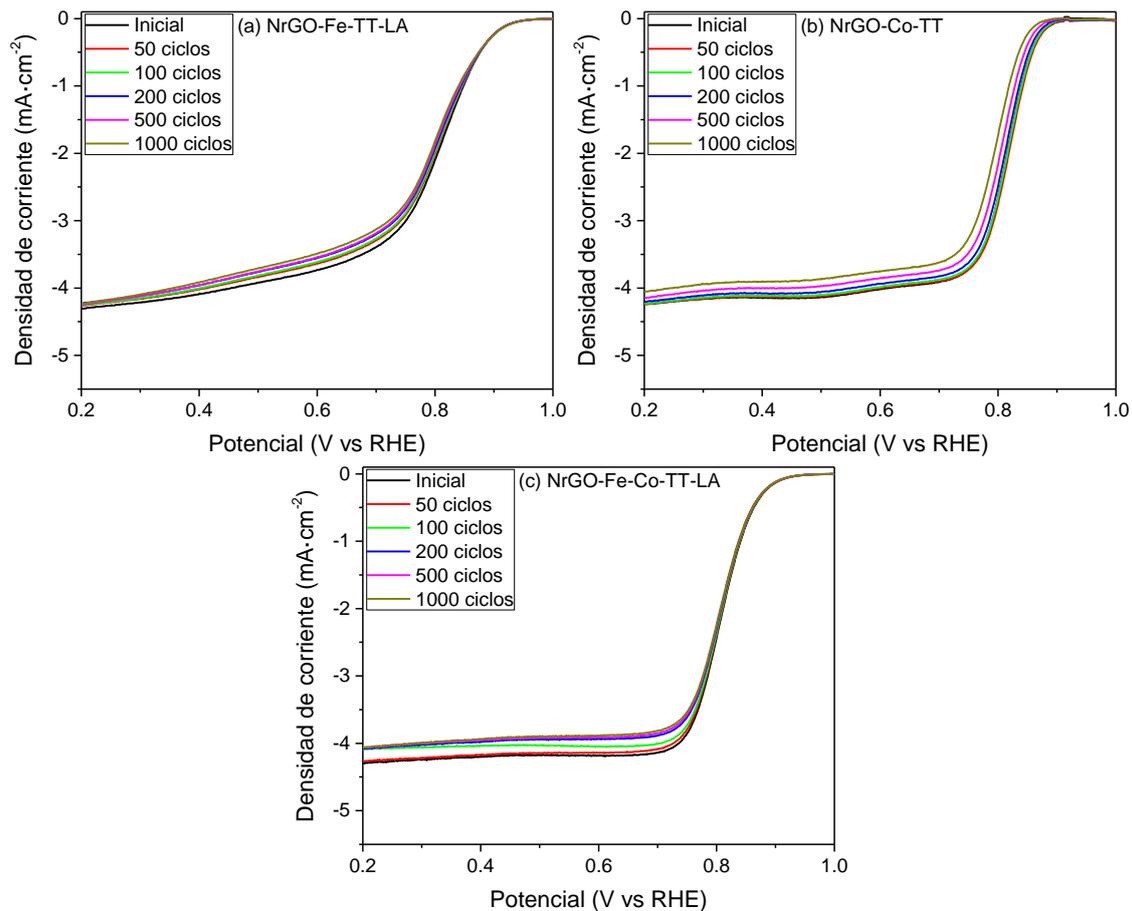


Ilustración V.21. Curvas de polarización para la ORR a 1600rpm de NrGO-Fe-TT-LA (a), NrGO-Co-TT (b), NrGO-Fe-Co-TT-LA (c) tras varios ciclos.

La Ilustración V.21 muestra las curvas de polarización que se han obtenido inicialmente y tras varios ciclos. En todos los casos la densidad de corriente obtenida en la zona de control por difusión (alto sobrepotencial) va disminuyendo conforme aumenta el número de ciclos que sufre el material, lo que indica que la actividad se va inhibiendo a medida que el catalizador va realizando la reacción. La Ilustración V.22a recoge las variaciones producidas en densidad de corriente a 0,6 V en cada uno de los ensayos. En este diagrama de barras se puede ver que el catalizador de hierro tiene una degradación más rápida al principio, perdiendo 4,7% de actividad en los primeros 200 ciclos y esta pérdida se atenúa llegando al 6,5% en 1000 ciclos. El catalizador bimetálico tiene un

comportamiento similar, ya que pierde 6% de actividad en los primeros 200 ciclos y llega a 7,1% al final de los 1000 ciclos. El catalizador de cobalto tiene un comportamiento diferente, ya que la pérdida de densidad de corriente se produce de forma progresiva, disminuyendo 2% de actividad en los primeros 200 ciclos, 4,1% tras 500 ciclos y 6,6% tras 1000 ciclos.

La zona de control cinética (bajo sobrepotencial) de las curvas recogidas en la Ilustración V.21 proporciona información acerca de la modificación de las condiciones de inicio de reacción. La variación obtenida en el onset durante el ensayo es apreciable para el catalizador de cobalto, no así para los otros dos materiales. La Ilustración V.22b muestra las variaciones en el potencial necesario para producir una densidad de corriente de $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La muestra con cobalto necesita aumentar el sobrepotencial para comenzar la ORR a medida que envejece el material, llegando hasta los 25 mV de desplazamiento al final de los 1000 ciclos. El catalizador bimetálico aumenta 2 mV el sobrepotencial tras 1000 ciclos, mientras que el catalizador de hierro disminuye el sobrepotencial en 2 mV tras 1000 ciclos. Esto indica que estos materiales son estables en cuanto al potencial de inicio de ORR y los valores tan bajos pueden derivar de errores intrínsecos de la medida.

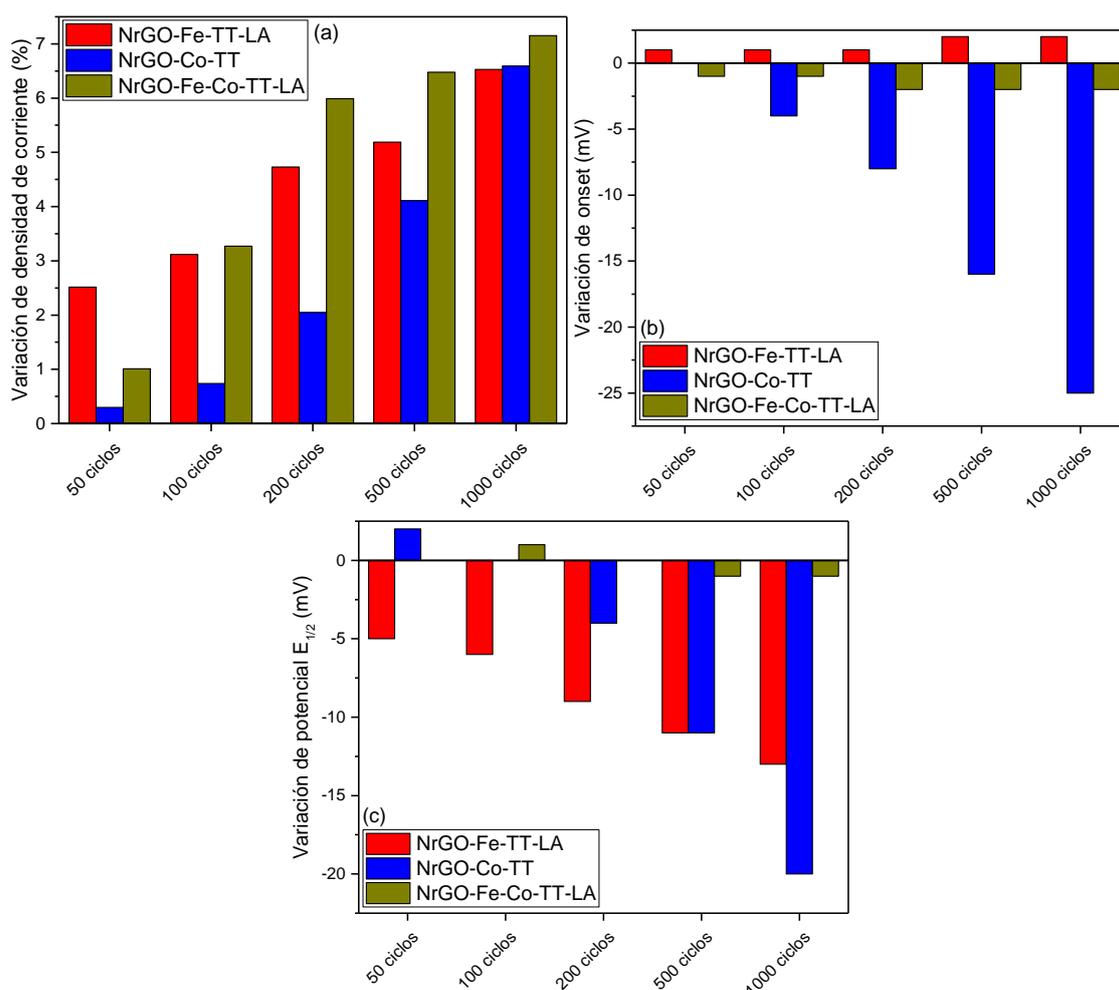


Ilustración V.22. Variaciones producidas durante el ensayo de envejecimiento en densidad de corriente (a), potencial de onset (b) y potencial a mitad de onda (c).

La variación en la zona de control mixta (sobrepotencial intermedio) se ha estudiado a partir del potencial obtenido a mitad de onda durante el proceso de envejecimiento y que se recoge en la Ilustración V.22c. La figura muestra que el material de hierro sufre un desplazamiento de 5 mV en los primeros 50 ciclos y 13 mV tras 1000 ciclos, lo que está acorde con lo indicado en la Ilustración V.22a, donde se comprueba que la muestra se degrada rápidamente en los primeros ciclos. El catalizador de cobalto sufre poca variación hasta los 500 ciclos, momento en que el potencial a mitad de onda se desplaza 11 mV, llegando hasta 20 mV tras 1000 ciclos. El catalizador bimetálico por su parte es bastante estable en mitad de onda obteniéndose variaciones de sólo 1 mV en todo el proceso.

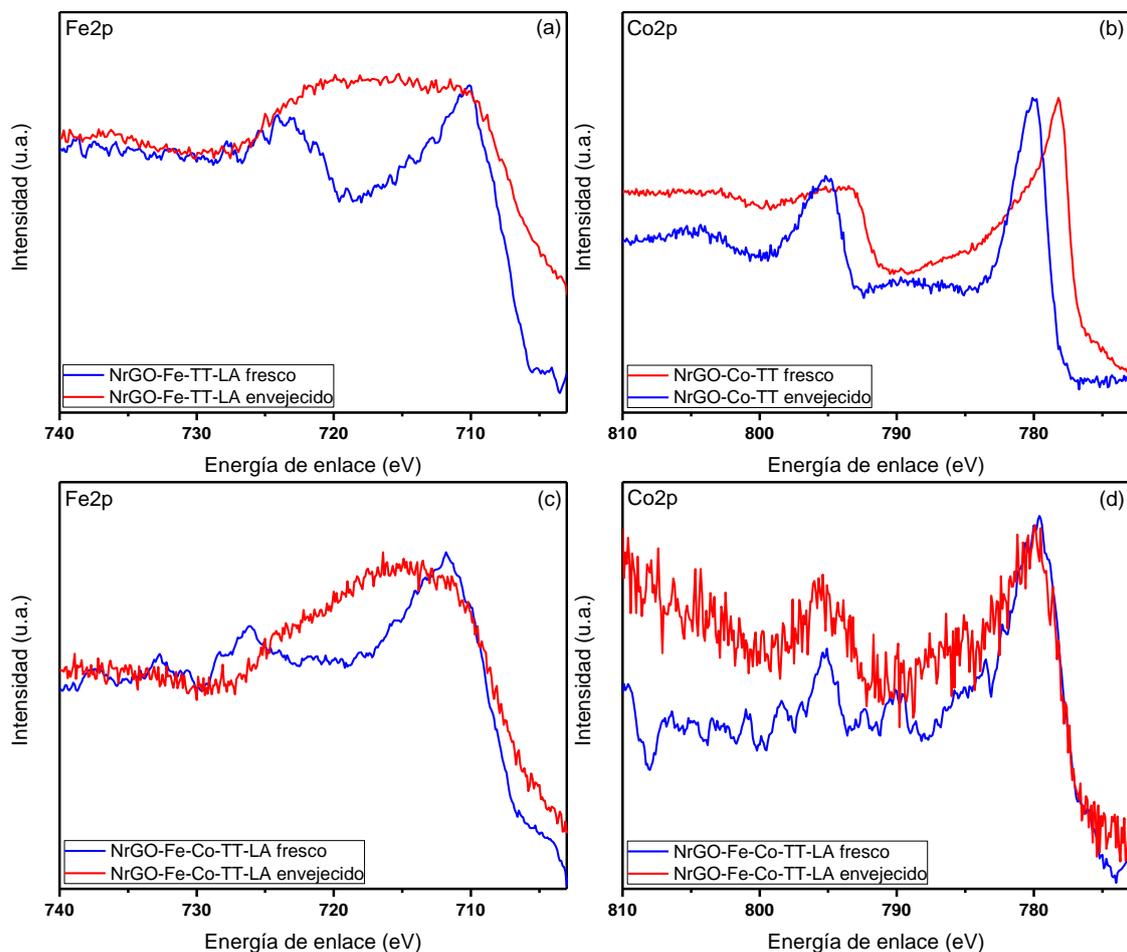


Ilustración V.23. Espectros XPS antes y después de los procesos de envejecimiento en los catalizadores de Fe (a), Co (b) y Fe-Co (c-d).

Las modificaciones en el entorno electrónico de los metales durante el proceso de degradación se han estudiado mediante XPS. La Ilustración V.23 muestra los espectros de los metales obtenidos en los materiales antes y después de los ensayos. En la Ilustración V.23a se puede observar las dos zonas $Fe2p_{3/2}$ y $Fe2p_{1/2}$, el espectro obtenido con el material fresco sugiere la presencia de óxidos, mientras que tras el proceso de

envejecimiento la señal ancha no refleja el perfil habitual del hierro. La razón más probable es la presencia de Nafion® el cual ha apantallado la señal del hierro, que es débil porque este catalizador tiene una carga metálica baja tras la etapa de lavado con ácido.

La Ilustración V.23b muestra las variaciones del catalizador con cobalto. El espectro inicial presenta un pico a energías de enlace menores y la ausencia de satélite, lo que indica que se trata de cobalto metálico. Tras el envejecimiento la señal se desplaza a energías de enlace mayores y aparece un satélite poco definido, la forma del satélite sugiere que la especie principal es Co_3O_4 [Thermofisher, 2020].

El catalizador bimetalico también presenta una carga metálica baja porque se ha lavado con ácido, lo que explica que la señal obtenida a energías de enlace donde se encuentra el Fe2p se obtenga un perfil poco definido tras el proceso de envejecimiento por la interferencia con el Nafion®. La señal de cobalto, sin embargo, no se ve apantallada, y el perfil obtenido, pese al ruido presente en la medida, indica que el entorno electrónico del cobalto no se ha modificado sustancialmente durante la medida, es decir, las especies oxidadas están presentes antes y después del proceso de envejecimiento.

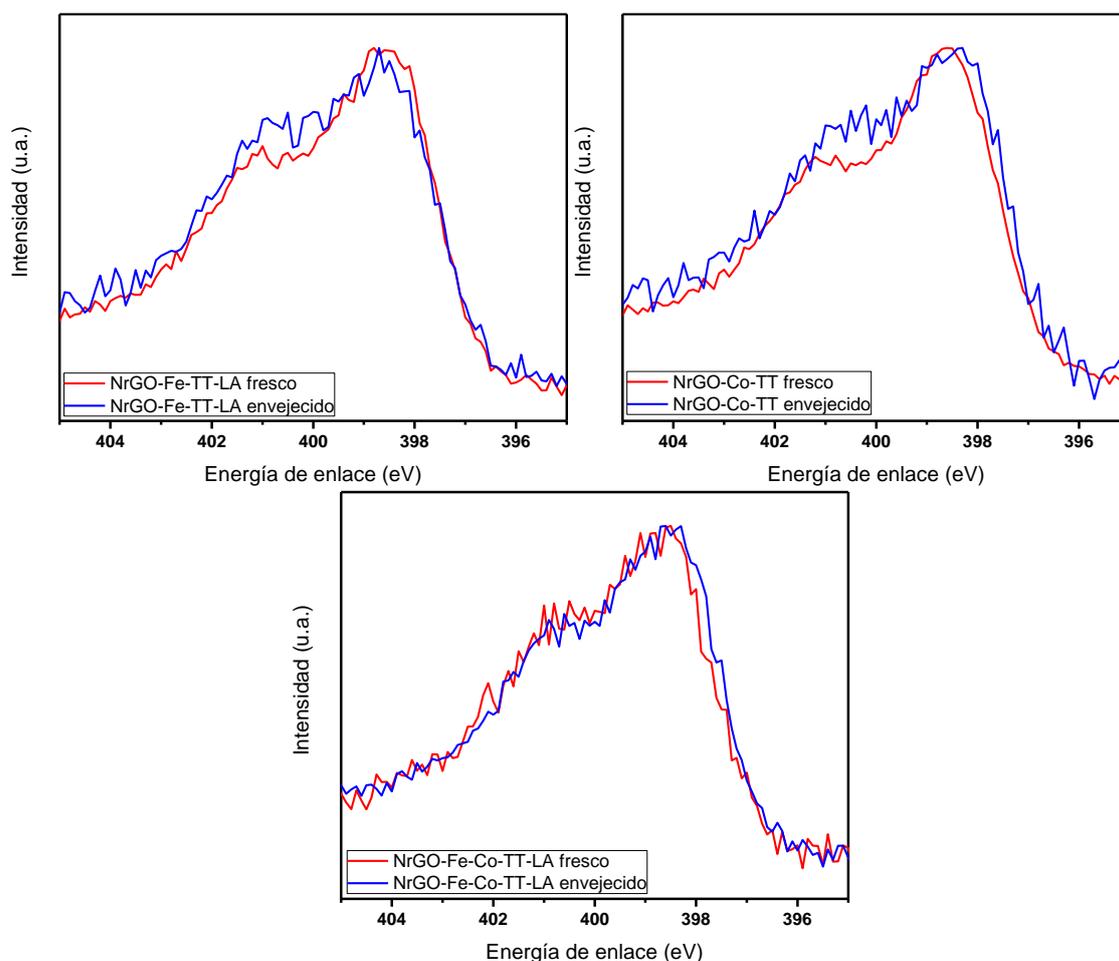


Ilustración V.24. Espectros XPS de la región N1s antes y después de envejecimiento

La Ilustración V.24 muestra los espectros XPS de la zona N1s. La Tabla V.6 recoge la distribución de especies obtenida en la deconvolución del espectro N1s y la composición atómica de los materiales antes y después del estudio de estabilidad. Como muestran los espectros, la señal N1s es similar en todos los casos, manteniéndose los cuatro enlaces del nitrógeno y prevaleciendo el enlace piridínico frente a los demás. Estos resultados indican que el nitrógeno presente en los catalizadores no se ve afectado por la reacción.

Tabla V.6. Composición de la región N1s de los espectros XPS.

Muestra	Piridín 398,2 eV	Pirr- Piridón 400,0 eV	Cuat. 401, 0 eV	N-Ox 403, 0 eV	% C	% O	% N	% Fe	% Co	% F
NrGO-Fe-TT-LA	41,0	22,5	26,4	10,1	90,9	3,1	5,7	0,2	0	0
NrGO-Fe-TT-LA envejecido	35,9	26,2	28,2	9,7	61,6	16,3	2,9	0,7	0	18,6
NrGO-Co-TT	40,7	22,8	27,0	9,6	88,0	4,0	6,3	0	1,7	0
NrGO-Co-TT envejecido	45,5	21,0	26,2	7,3	50,7	19,8	2,4	0	2,3	19,1
NrGO-Fe-Co-TT- LA	40,5	25,3	26,5	7,8	83,4	6,7	7,0	0,5	0,4	0
NrGO-Fe-Co-TT- LA envejecido	42,4	25,3	25,8	6,5	72,5	8,9	4,2	0,6	0,3	13,5

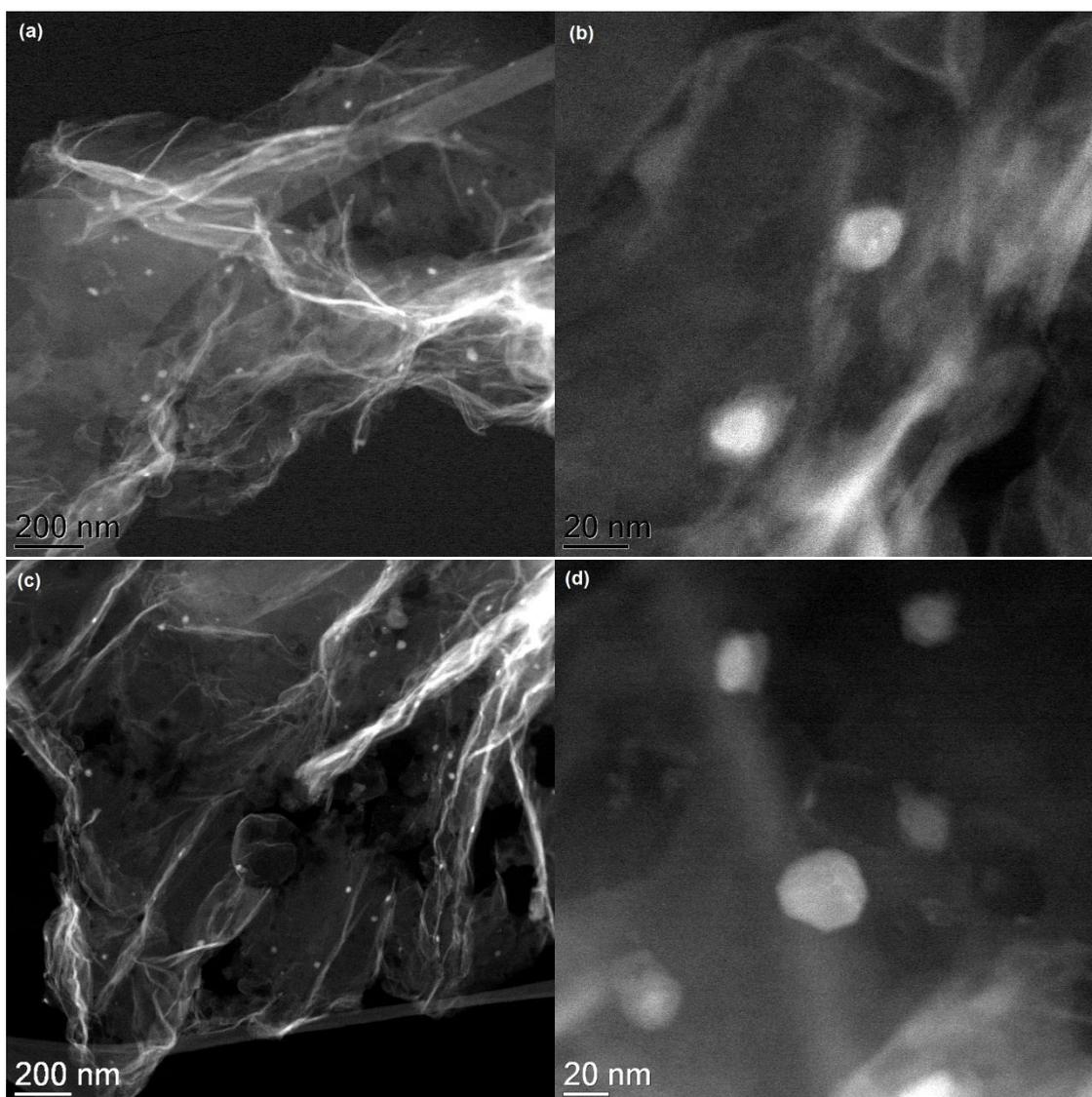


Ilustración V.25. Imágenes TEM catalizadores NrGO-Fe-TT-LA fresco (a-b) y tras envejecimiento (c-d).

Además, se ha realizado un estudio de la estructura del material mediante microscopía TEM. La Ilustración V.25 muestra las imágenes obtenidas con dos magnificaciones diferentes a la muestra NrGO-Fe-TT-LA antes y después del estudio de estabilidad. En las imágenes a y c se puede ver que las partículas del material se encuentran dispersas en la lámina de material grafénico ya que la concentración de metal ha disminuido tras el lavado. Las figuras b y d muestran una imagen aumentada del material, donde se comprueba que las partículas mantienen una forma aproximadamente esférica. La Ilustración V.28 recoge los diagramas de barras con la dispersión del tamaño de partícula. Se puede ver que el tamaño no se modifica durante el experimento, manteniéndose la mayoría de las partículas entre 20 y 30 nm de diámetro.

La Ilustración V.26 muestra la evolución que sigue el material con cobalto durante la prueba de estabilidad. Las imágenes a y c realizadas a menor magnificación muestran una alta concentración de partículas, debido a que este material presenta una mayor

carga metálica que los otros catalizadores ensayados porque no ha seguido la etapa de lavado con ácido. Las imágenes muestran cómo las partículas del catalizador recién preparado tienen diferentes formas, pero siempre con bordes redondeados y bien definidos, mientras que tras el proceso de envejecimiento el metal presenta unos bordes mucho más difusos. Los diagramas de barras de dispersión de tamaño de partícula que se recogen en la Ilustración V.28 indican que el tamaño se ha modificado sustancialmente. El material recién sintetizado tiene una distribución en torno a 30 nm, donde son escasas las partículas mayores de 60 nm, y tras el proceso de envejecimiento se obtiene una mayor dispersión de tamaños en la que abundan las partículas desde 20 nm hasta 100 nm.

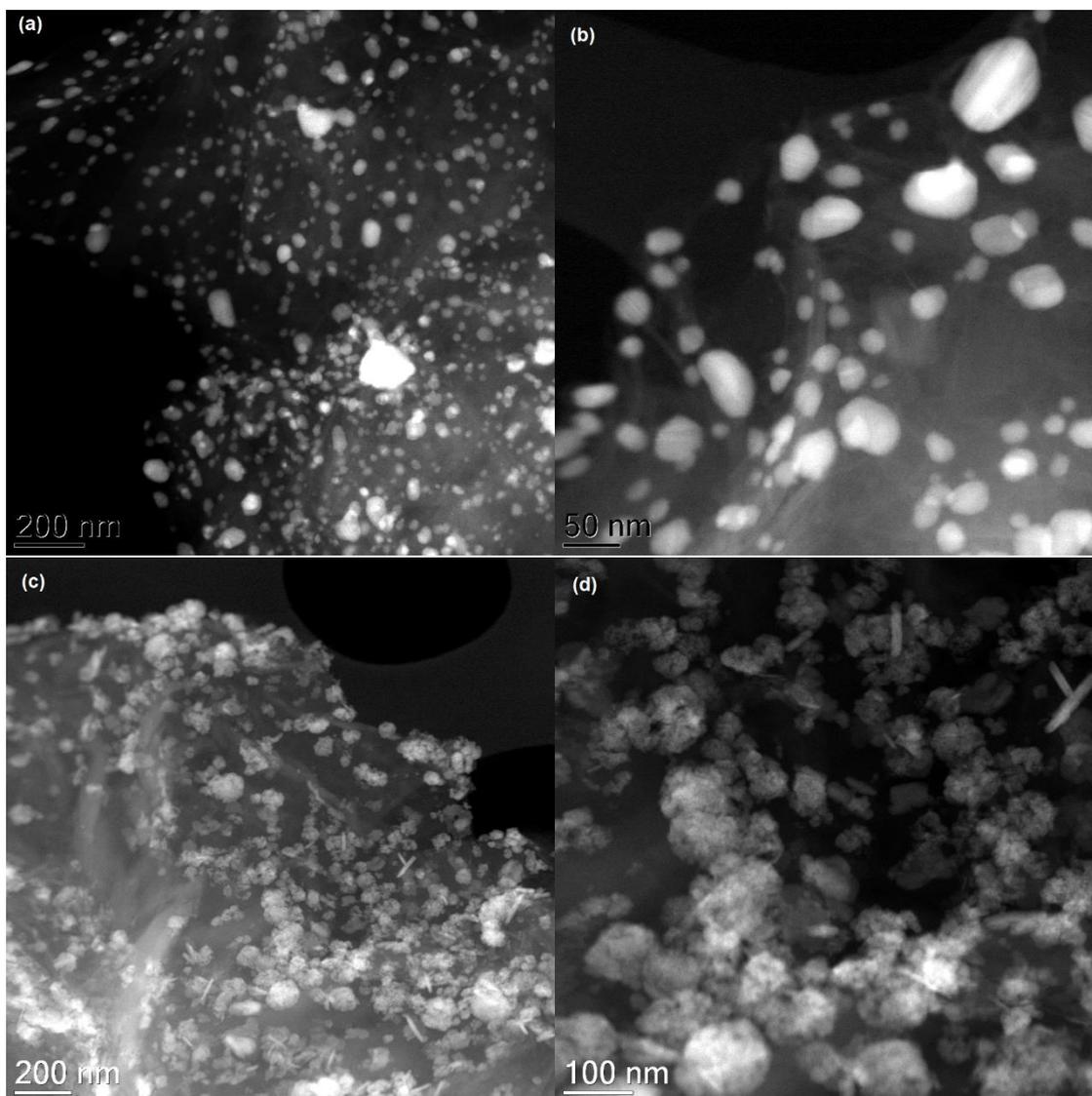


Ilustración V.26. Imágenes TEM catalizadores NrGO-Co-TT fresco (a-b) y tras envejecimiento (c-d).

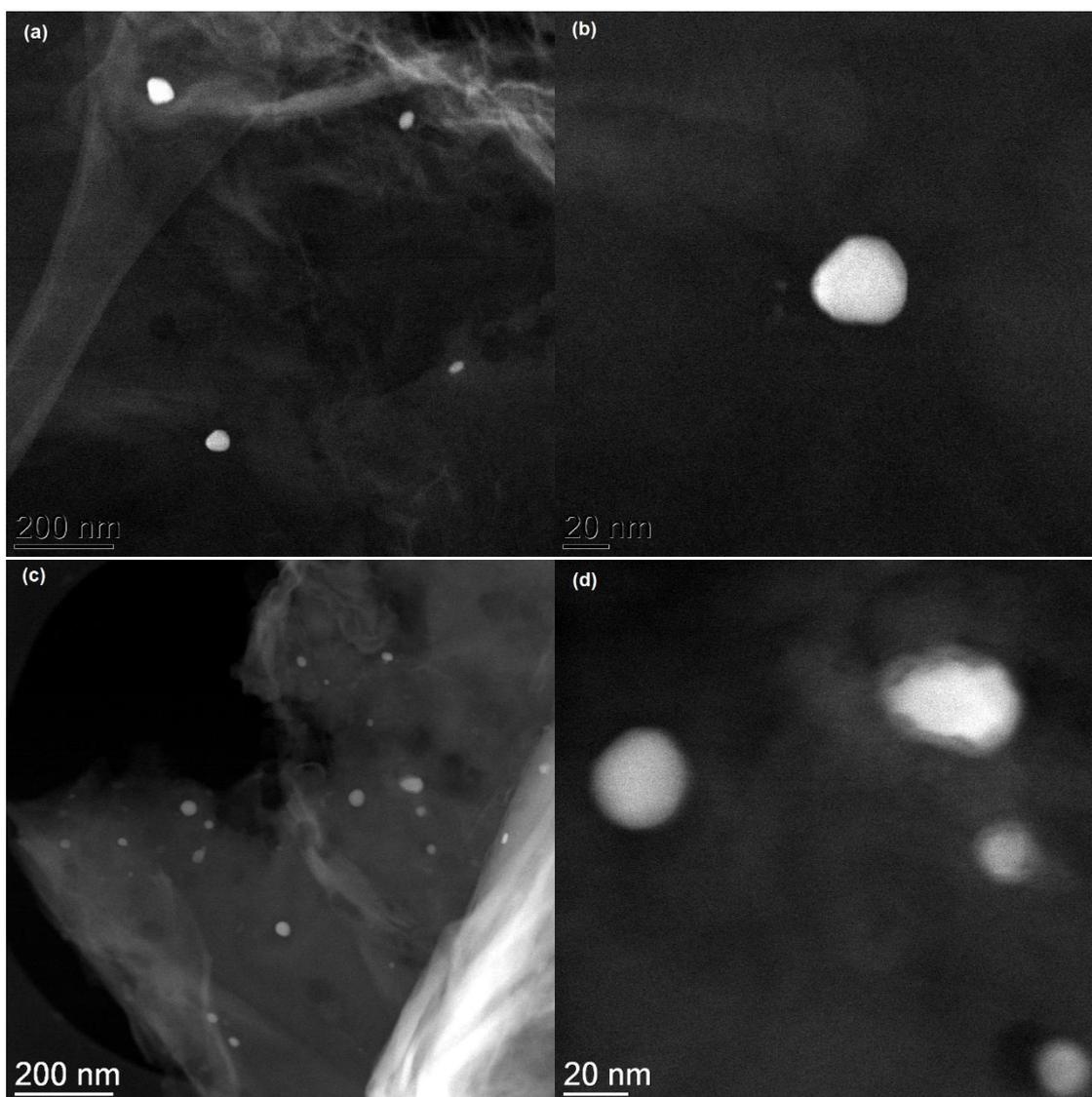


Ilustración V.27. Imágenes TEM catalizadores NrGO-Fe-Co-TT-LA fresco (a-b) y tras envejecimiento (c-d).

La Ilustración V.27 muestra que el catalizador bimetalico ensayado presenta una baja concentración de partículas metálicas, las cuáles se encuentran muy dispersas sobre las láminas de material grafénico. Las imágenes de antes y después del proceso de envejecimiento no muestran cambios en la morfología de las partículas. El diagrama de barras recogido en la Ilustración V.28 muestra que el tamaño de partícula no se modifica con el ensayo de estabilidad, ya que las partículas metálicas tienen entre 5 y 70 nm y predominan tamaños en el entorno de 30 nm.

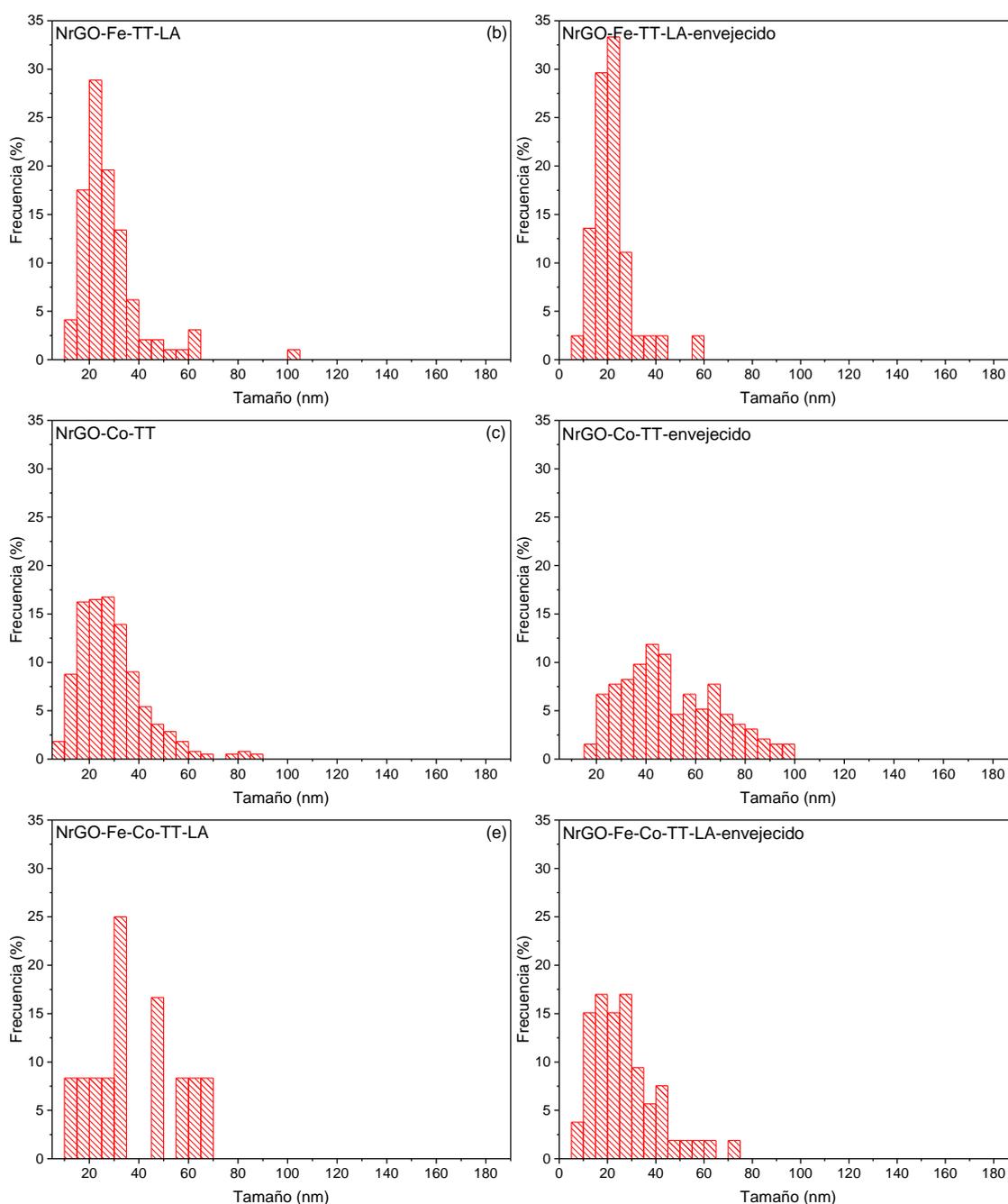


Ilustración V.28. Dispersión de tamaño de partículas obtenido en TEM de los catalizadores antes y después del proceso de envejecimiento.

V.4.3. Estudios avanzados de cambios fisicoquímicos en los catalizadores durante la ORR

Se han estudiado los cambios fisicoquímicos que se producen en el catalizador cuando éste se somete a las condiciones de operación de la ORR mediante la técnica de XPS con electroquímica in situ. Para ello se ha utilizado un equipo diseñado por el Surface Science and Catalysis group de la Universidad de Padua.

La operación consiste en etapas de adquisición del espectro XPS intercaladas con medidas electroquímicas en la celda de flujo. El espectro se obtiene en condiciones de ultra alto vacío, mientras que la celda electroquímica trabaja con una disolución de NaOH 0,1M. Por ello la muestra debe transferirse entre la cámara de XPS y la cámara EC con sus correspondientes etapas intermedias de acondicionamiento del medio (purga de aire para realizar vacío, purga de electrolito y lavado del electrodo). Por este motivo la medida de una muestra requiere de varios días para etapas de preparación, transferencia y medida en un equipo de altas prestaciones y con gran demanda.

Como se ha demostrado en los capítulos anteriores, el metal tiene una influencia positiva en la actividad de los catalizadores ya que la introducción de hierro y/o cobalto mejora el comportamiento hacia la ORR. Por ello resulta de especial interés estudiar los cambios que se producen en el espectro asociado a los orbitales del metal, lo que permitirá identificar las especies activas. Los materiales preparados mediante lavado en medio ácido presentan una menor concentración de metal, por tanto, los espectros XPS obtenidos son más débiles y se puede extraer menos información, así que se realizará el experimento con muestras no lavadas.

De entre las muestras no lavadas destaca la actividad del cobalto, por lo que la muestra NrGO-Co-TT es la primera muestra estudiada mediante esta técnica.

Antes de realizar la medida, con el objetivo de adquirir los espectros XPS de mayor calidad, se ha preparado una tinta en la que se ha disminuido la concentración de Nafion®, el cual en este experimento actúa como coadyugante, ya que podría interferir en la señal XPS. Para ello se ha modificado la fórmula de la tinta utilizada en la celda de 3 electrodos, disminuyendo la cantidad de solución de Nafion® añadida desde 15 μ l hasta 3 μ l por cada 2 mg de catalizador.

La configuración de la celda de flujo es diferente de las celdas convencionales, por lo que es necesario realizar un experimento previo para definir los potenciales a los que se realizarán las medidas. Se han realizado voltamperometrías en la celda de flujo utilizando electrolito saturado en argón y posteriormente saturado en oxígeno, los cuales se recogen en la Ilustración V.29a. En primer lugar, se han realizado varias VCs para la activación del material hasta obtener una señal estable, la cual se dibuja en color negro. La línea de color rojo representa la corriente medida en electrolito saturado de oxígeno. De ella se obtienen los potenciales en diferentes condiciones de operación: a 0 V frente a Ag/AgCl la reacción de ORR no se produce, a -0,26 V el sobrepotencial aplicado es suficiente para que la reacción ya haya comenzado y a -0,56 V la ORR es más intensa.

Una vez definidos los potenciales a los que se realizaran las medidas se prepara un nuevo electrodo con tinta fresca y se comienza el experimento propiamente dicho. El procedimiento consiste en realizar cronoamperometrías a los potenciales indicados y, manteniendo el potencial aplicado, trasladar la muestra hacia la cámara de ultra alto vacío para adquirir los espectros XPS.

La Ilustración V.29b muestra las cronoamperometrías realizadas. Como era de esperar, a 0 V la corriente es próxima a cero porque no se produce reacción. A -0,26 V y -0,56 V

se obtienen corrientes debidas a la ORR, las cuales son mayores a mayor sobrepotencial aplicado. Además, la corriente aumenta con el tiempo, lo que sugiere que se está produciendo un efecto de activación del catalizador.

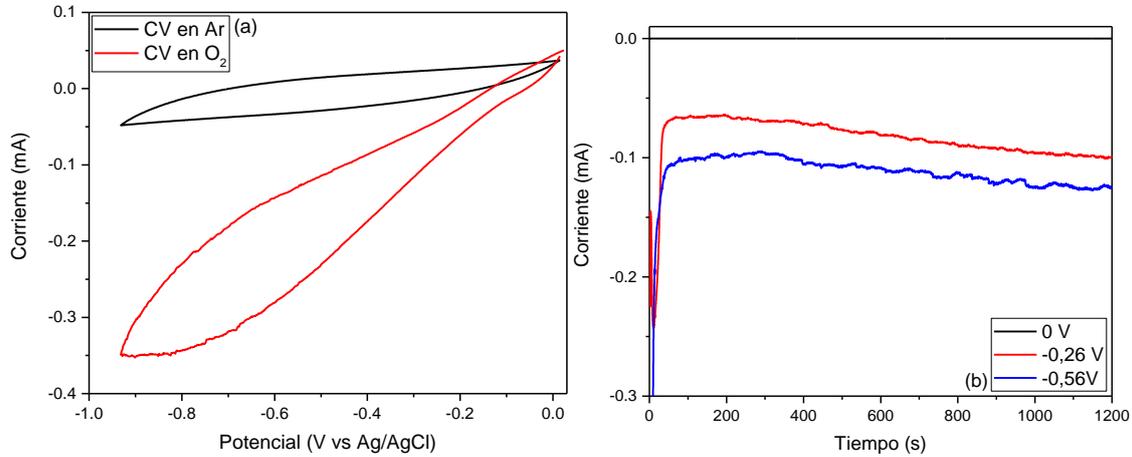


Ilustración V.29. VCs (a) y cronoamperometrías (b) realizadas con el catalizador de cobalto en celda de XPS/EC.

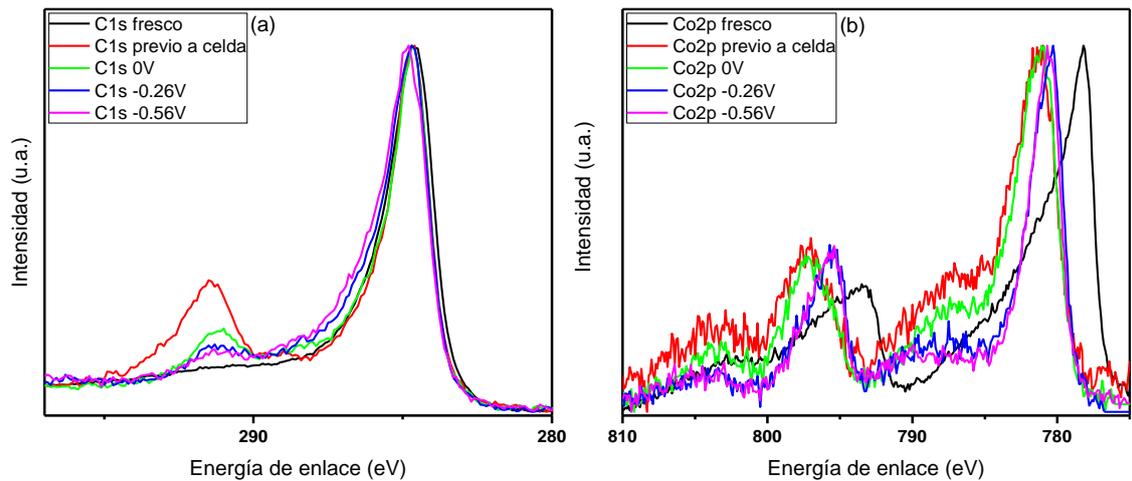


Ilustración V.30. Evolución de los espectros C1s (a) y Co2p (b) durante el ensayo del catalizador de cobalto en XPS/EC.

Al final de cada cronoamperometría la muestra se transfiere a la cámara de UHV y se adquieren los espectros XPS del catalizador. La Ilustración V.30a muestra los espectros del orbital C1s obtenidas durante el ensayo y además se incluye la señal del catalizador recién sintetizado. En color negro se presenta la medida realizada al catalizador fresco, en la que se encuentra un único pico cuyo centro está a 284,6 eV. En color rojo se muestra el espectro del catalizador depositado, donde aparece un segundo pico en torno a 291 eV que corresponde a la interacción del carbono con el flúor y que es consecuencia de la presencia de Nafion®. El resto de medidas se toman durante el ensayo, destacando la disminución del pico asociado a las interacciones C-F durante la

reacción, lo que sugiere que el contenido de Nafion® superficial va disminuyendo. Por otro lado, el perfil del pico principal del carbono se mantiene invariable, lo que indica que el soporte carbonoso no se modifica durante la operación.

La Ilustración V.30b muestra el espectro Co2p del catalizador. En color negro se representa el material recién sintetizado, la posición del pico $2p_{3/2}$ a menores energías de enlace y la ausencia de satélite definido indican que el cobalto se encuentra en estado de oxidación cero. Las líneas roja y verde muestran la señal obtenida con el catalizador al hacer la tinta y al introducir el electrodo en el electrolito, respectivamente. En ambos casos la posición del pico $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ se repite y se obtiene un satélite bien definido, lo que sugiere que el cobalto se encuentra en estado de oxidación +2. Al aumentar el sobrepotencial aplicado y comenzar la ORR se produce una modificación en el espectro obtenido. En este caso la distancia entre los picos $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ se reduce, además de que disminuye la altura del satélite, la forma de este satélite y sugiere que el cobalto ha aumentado su estado de oxidación [Thermofisher, 2020].

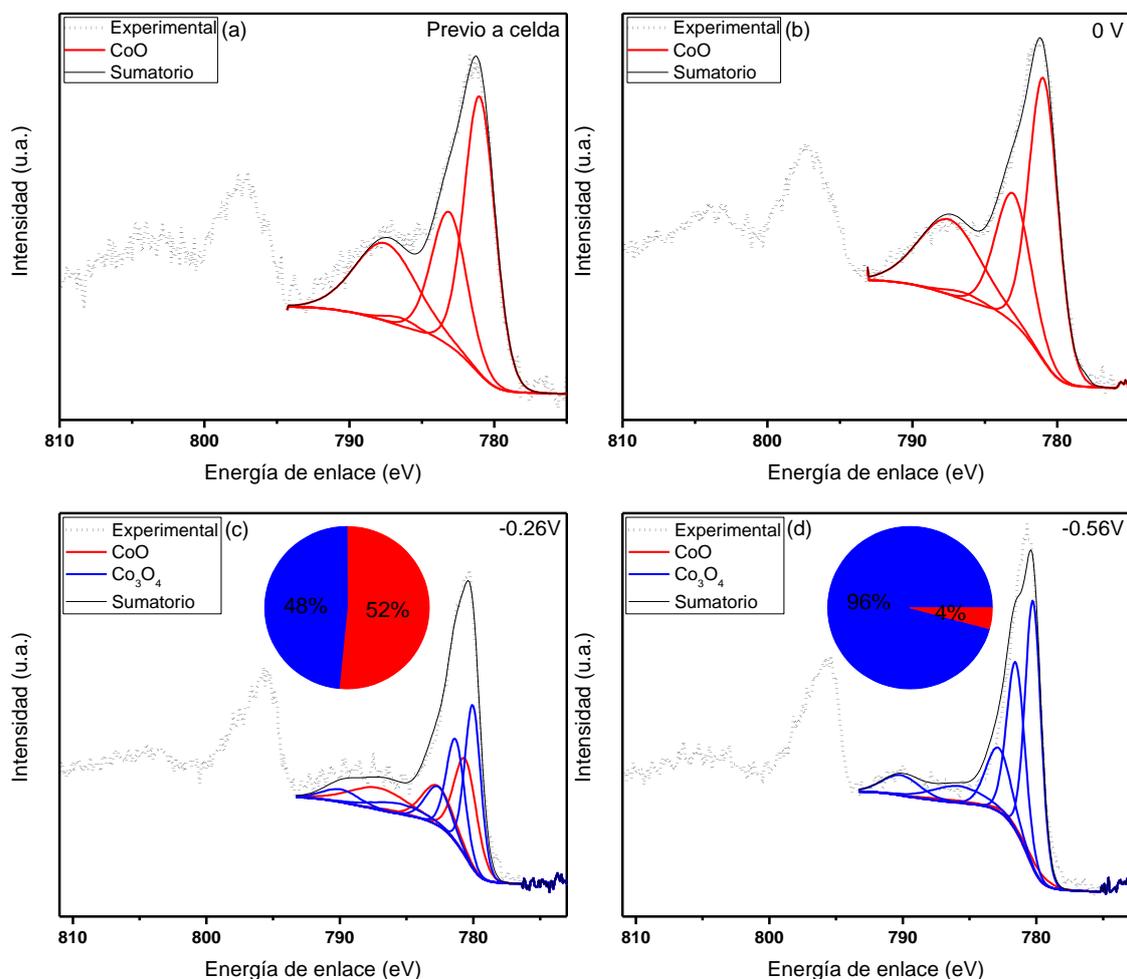


Ilustración V.31. Espectros XPS de región Co2p deconvolucionados antes de introducir en la celda (a), tras aplicar 0 V (b), tras aplicar -0,26 V (c) y tras aplicar -0,56 V (d).

La Ilustración V.31 muestra la deconvolución de los espectros Co2p obtenidas en el experimento XPS/EC in situ. Se ha resuelto la señal Co2p_{3/2} ajustado la especie CoO a 4 picos y ajustando la especie Co₃O₄ a 5 picos [Biesinger, 2011]. En el primer paso se parte de catalizador con cobalto en estado metálico que se modifica a cobalto +2, al añadir agua, IPA y solución de nafion. Atendiendo a la forma del espectro se podría tener Co(OH)₂ o CoO. La solución de Nafion® tiene carácter ácido, por lo que no es plausible la presencia de Co(OH)₂, además se comprueba que el espectro ajusta bien a la especie CoO. Al introducir el electrodo en la celda y aplicar un potencial en que no ocurre reacción (0 V) el espectro no se modifica, siguiendo ajustado a CoO. Al aplicar un potencial en que ocurre la ORR el espectro se modifica, se ha probado con CoO, Co₃O₄ y CoOOH pero no se consigue un buen ajuste con una única especie. Se ha probado a ajustar la señal con dos especies siendo el mejor el que implica la presencia de CoO y Co₃O₄ casi al 50% cada una. Al aplicar mayor sobrepotencial el espectro se modifica, ajustándose en estas condiciones a 96% de Co₃O₄ y sólo 4% de CoO.

La Ilustración V.32a muestra los espectros de alta resolución N1s obtenidos en las distintas etapas del experimento XPS/EC, en el que se puede ver que el espectro se mantiene similar. La Ilustración V.32b presenta un diagrama de barras con las diferentes especies de nitrógeno que se obtienen al deconvolucionar cada espectro. Se comprueba que pese a ligeras variaciones que se obtienen en las distintas condiciones, el nitrógeno tipo piridínico/enlace a cobalto es el que prevalece. Los tipos pirrólico/piridónico y cuaternario se mantienen en niveles aproximadamente iguales y los óxidos de nitrógeno se encuentran en menor medida.

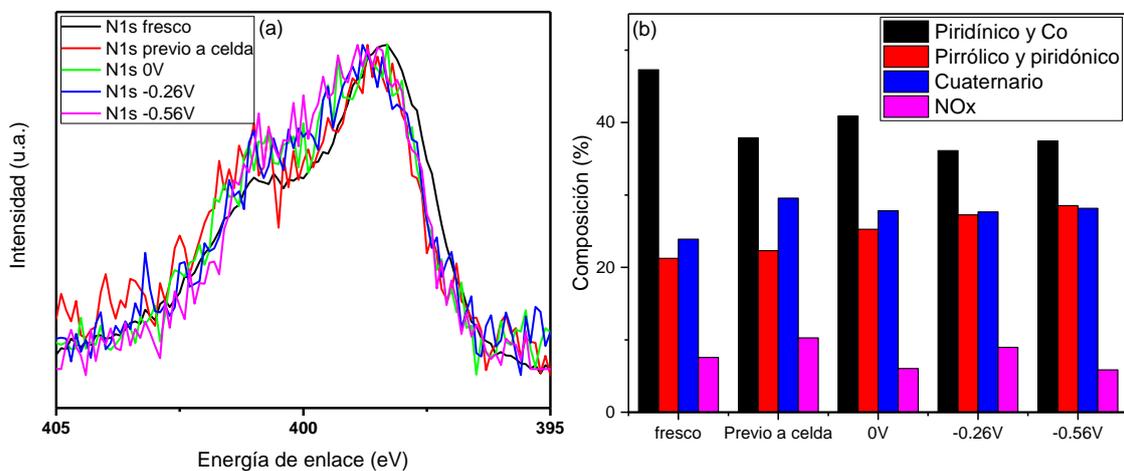


Ilustración V.32. Evolución de espectros XPS de región N1s (a) y distribución de especies de nitrógeno durante ensayo XPS/EC.

Con este estudio se puede concluir que los cambios fisicoquímicos que ocurren en el catalizador están relacionados principalmente con el metal, ya que los cambios en el nitrógeno son menores. El catalizador de cobalto parte de estado de oxidación 0 y se oxida a CoO al ponerse en contacto con el disolvente de la tinta, forma que es estable

dentro de la celda electroquímica en contacto con electrolito saturado de oxígeno. Al aplicar corrientes de reducción se forma la especie Co_3O_4 , cuya proporción aumenta a medida que aumenta la actividad hacia la ORR, lo que sugiere que Co_3O_4 es la especie activa.

Una vez ensayado con éxito el NrGO-Co-TT mediante la técnica XPS/EC, se planteó analizar otro catalizador. Descartados los materiales lavados en ácido por su bajo contenido en metal y los que no se han tratado térmicamente por su baja actividad quedan NrGO-Fe-TT y NrGO-Fe-Co-TT. La muestra bimetalica se descartó porque las emisiones Auger de un metal pueden interferir en la señal de las regiones de interés del otro metal, dificultando el tratamiento de los datos y las conclusiones. Por esos motivos se postuló NrGO-Fe-TT para ser estudiado.

El electrodo preparado se realizó siguiendo la misma metodología que para el caso del catalizador de cobalto, es decir, reduciendo la proporción de la solución de Nafion® desde 15 μl hasta 3 μl por cada 2 mg de catalizador.

El procedimiento utilizado fue el mismo que para el catalizador NrGO-Co-TT. Se comenzó realizando VCs en electrolito saturado de argón para activar el material y a continuación se realizaron VCs en electrolito saturado en oxígeno para determinar los potenciales de interés, ambas VC se representan en la Ilustración V.33a. Los potenciales a estudiar serán los mismos que en el caso anterior: 0 V, -0,26 V y -0,56 V. En el primero la ORR no se produce, en el segundo ya está activa la reacción y en el último la corriente es mayor. La Ilustración V.33b muestra las cronoamperometrías obtenidas en los potenciales anteriormente descritos. A 0 V la corriente es próxima a cero porque no ocurre reacción y en las otras dos condiciones la corriente es mayor al aumentar el sobrepotencial.

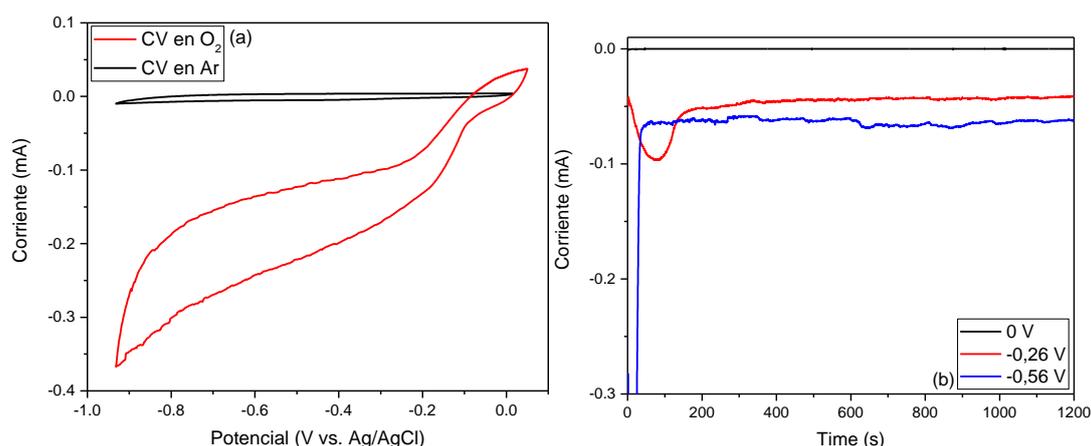


Ilustración V.33. Voltametría cíclica y cronoamperometrías realizadas en experimento XPS/EC para NrGO-Fe-TT.

Durante las operaciones de transferencia del electrodo entre las cámaras se detectó que éste no era estable. El material se fue desprendiendo poco a poco tal como reflejan las fotografías que se recogen en la Ilustración V.34. La fotografía superior izquierda se ha

tomado en la cámara de ultra alto vacío antes de introducir el electrodo en la celda electroquímica y las siguientes se han captado tras las cronoamperometrías a 0 V, -0,26 V y -0,56 V. Esta pérdida de material ha hecho que sea cada vez más complicado obtener espectros XPS y éstos tengan cada vez más ruido como muestra la Ilustración V.35. En esta figura se presenta en color negro el espectro obtenido del material recién sintetizado, que es la medida más limpia. El resto de espectros tienen demasiado ruido y sólo se puede determinar la energía de enlace del pico $\text{Fe}2p_{3/2}$, ya que la banda $\text{Fe}2p_{1/2}$ y los posibles satélites no se reconocen claramente. A partir del desplazamiento del pico principal del espectro hacia energías de enlace más altas se puede afirmar que el catalizador aumenta su estado de oxidación al preparar la tinta, de manera similar a como ocurre con el catalizador de cobalto estudiado anteriormente. La baja calidad del espectro no hace posible estudiar las variaciones que se producen durante la reacción y tampoco deconvolucionar la señal.

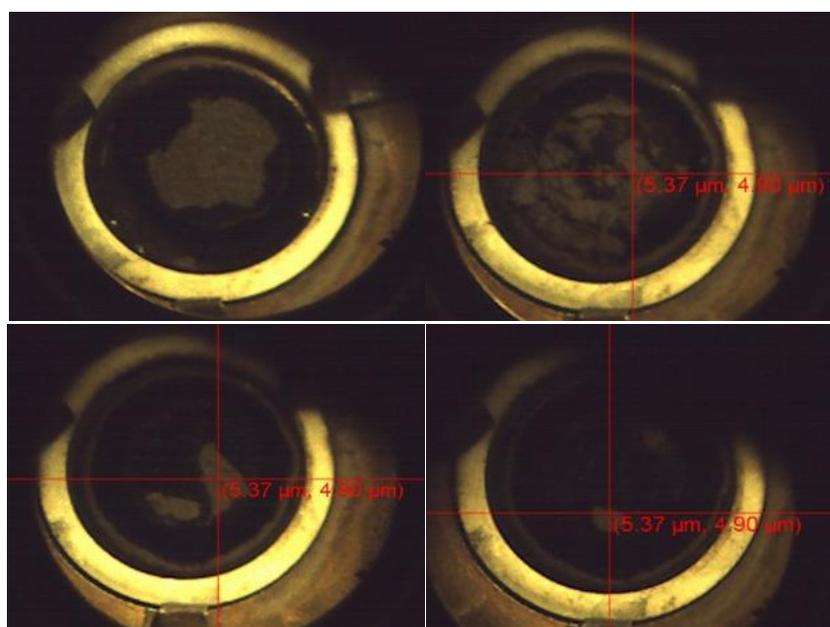


Ilustración V.34. Electrodo de trabajo del sistema XPS/EC con NrGO-Fe-TT durante la adquisición de espectros XPS.

Por otro lado, no fue posible repetir el ensayo porque las medidas se efectuaron durante una estancia breve en la Universidad de Padua y no había tiempo para utilizar de nuevo el equipo.

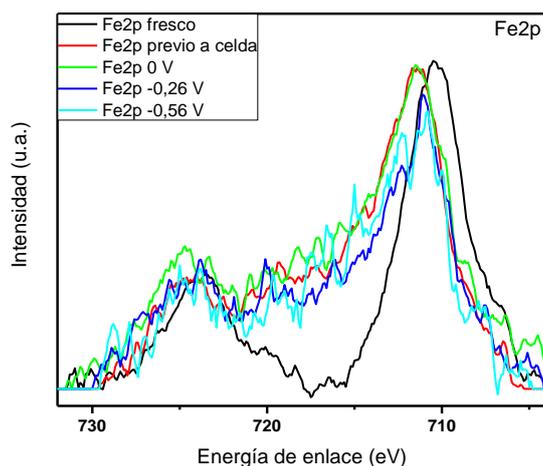


Ilustración V.35. Espectros XPS de la zona de alta de resolución Fe2p de NrGO-Fe-TT obtenidos en sistema XPS/EC.

V.4.4. Estudio de actividad para la ORR en estación de ensayo de pila de combustible

Tras realizar estudios de actividad en semicelda se plantea evaluar el comportamiento de los catalizadores preparados en condiciones de operación en celda completa. Para ello se han realizado ensayos con estación de ensayo de pila de combustible.

La estación de ensayo de pila de combustible (FCTS) utiliza una configuración de celda completa, para lo cual se precisa un MEA o ensamblaje membrana-electrodos. Los electrodos (ánodo y cátodo) se han preparado depositando mediante spray una mezcla de catalizador e ionómero sobre un papel de carbón que actúa como capa de difusión de gases (GDL). Se han preparado electrodos con catalizador comercial de platino sobre carbono al 40% HISPEC 4000 con una carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de platino y electrodos con los materiales preparados en este trabajo con una carga de $3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de catalizador. Como membrana de intercambio aniónico se usará una membrana comercial Fumasep FAA-3-20.

Para que las reacciones de la celda tengan lugar, es necesario que se pongan en contacto en los sitios activos tres agentes: los gases (O_2 o H_2), que fluyen a través del GDL, iones OH^- , que se transportan por el ionómero hasta/desde la membrana de intercambio aniónico, y electrones, que se mueven por el soporte carbonoso hasta las conexiones eléctricas. La Ilustración V.36 muestra de manera esquematizada la configuración de un electrodo en el MEA. La formulación del electrodo es una decisión crítica para poner el contacto los tres agentes, ya que una relación de ionómero/catalizador muy baja no permite el acceso de OH^- a los centros activos, mientras que una relación ionómero/catalizador demasiado alta puede dificultar el acceso de los gases al catalizador y podría aislar eléctricamente algunas zonas del electrodo [J. Zhang, 2008].

Durante el ensayo se obtienen curvas de polarización como la representada en la Ilustración V.36 donde se representa el potencial frente a la densidad de corriente, que es la técnica estándar para medir la actividad de una FC, y nos indica las pérdidas de rendimiento en condiciones de operación. En estas curvas se pueden distinguir tres

zonas en las que las pérdidas de eficiencia están relacionadas con diferentes fenómenos. A valores de corriente bajos hay una bajada súbita del potencial, zona conocida como región de activación, las pérdidas en esta zona se deben a la activación de las reacciones y dependen de las propiedades del catalizador. A corrientes intermedias se encuentra la región de polarización óhmica en la que el potencial disminuye linealmente con una pendiente menor. Las pérdidas en esta región están causadas por la resistencia iónica del electrolito y los electrodos, los colectores de corriente y conexiones. A mayores corrientes se encuentra la región de polarización por concentración, donde la pendiente aumenta de nuevo debido a las pérdidas en transporte de masa [EG&G Technical Services Inc, 2004]. Srinivasan ha estudiado los efectos de los parámetros cinéticos de los electrodos en el comportamiento de las FCs. En su estudio deduce que las corrientes de intercambio y las pendientes de Tafel del catalizador catódico afectan a la curva de polarización en la zona de activación, la resistencia óhmica de la membrana de conducción modifica la zona intermedia y los parámetros de transporte de masa a la zona final de la curva [Srinivasan, 2006].

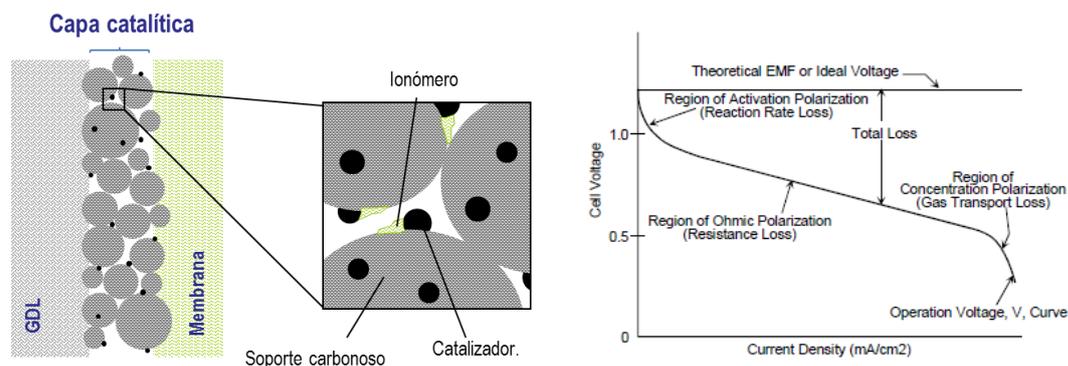


Ilustración V.36. Configuración de un electrodo en el MEA (izquierda) y curva característica de polarización en pila de combustible (derecha) [EG&G Technical Services Inc, 2004].

Además de las curvas de polarización voltaje/corriente, resultan de interés las curvas potencia/corriente, que se obtienen multiplicando el potencial con la corriente para cada valor experimental.

Con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas para la preparación de los electrodos, se ha realizado un estudio con diferentes relaciones ionómero/catalizador. La Ilustración V.37 muestra las curvas de polarización y curvas de potencia obtenidas al montar el sistema utilizando electrodos de catalizador comercial en cátodo y en ánodo y en los que se ha modificado la proporción de ionómero en la capa catalítica, manteniendo constante la carga de catalizador. En línea continua se presentan las curvas de polarización voltaje/corriente y con línea y puntos se dibujan las curvas potencia/corriente.

La potencia máxima obtenida cuando se utiliza una capa catalítica con 25% en masa de ionómero está en torno a 1 mW/cm², siendo con diferencia el valor más bajo. La

potencia pico va aumentando con el incremento de la cantidad de ionómero hasta llegar al máximo en el caso del 50% en peso y posteriormente el valor va disminuyendo. En las mejores condiciones (42% y 50%) las curvas se superponen en la zona de activación, siendo estas condiciones en las que se tienen menores pérdidas de potencial. En la región intermedia las curvas de 42% y 50% se superponen hasta aproximadamente 100 mA/cm² y a partir de ahí siguen una pendiente diferente. La variación en esta zona intermedia está asociada a pérdidas óhmicas y teniendo en cuenta que la membrana y las conexiones son las mismas en ambos casos, parece que la menor actividad a 42% se debe a una elevada resistencia óhmica producida por escasez de ionómero. El análisis de la zona de activación de las curvas de polarización muestra que no hay variaciones para medidas con 42% y 50% de ionómero, pero con relaciones más alejadas del óptimo aumentan las pérdidas de potencial a baja densidad de corriente. Esto indica que, aunque la zona de activación de la curva de polarización esté influida principalmente por las propiedades electroquímicas del catalizador, la relación de ionómero afecta al comportamiento porque reduce los centros en los que se produce la unión de los tres agentes (gas, ionómero conductor iónico, soporte conductor eléctrico). Por todo ello, se concluye que las condiciones óptimas se producen cuando los electrodos contienen un 50% en peso de ionómero.

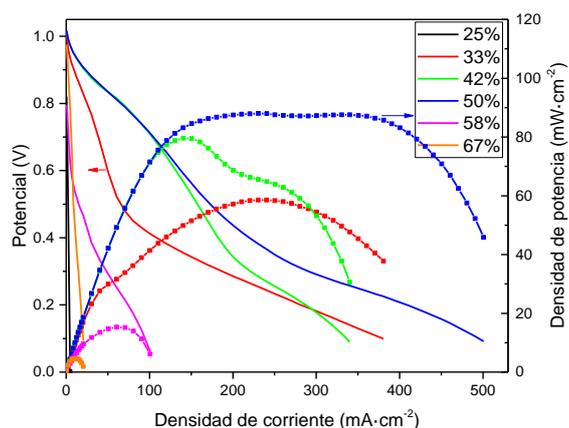


Ilustración V.37. Curvas de polarización y densidad de potencia para catalizadores preparados con diferente cantidad de ionómero.

Para realizar el estudio de actividad de los catalizadores preparados hacia la ORR en la FC se han preparado electrodos de: NrGO-Fe-TT, NrGO-Co-TT y NrGO-Fe-Co-TT-LA. Estos electrodos se han utilizado en el cátodo. Para el ánodo se han montado electrodos de catalizador de platino comercial, todos ellos con un contenido de 50% de ionómero.

La Ilustración V.38 muestra las curvas de polarización y de potencia obtenidas durante los ensayos. Las curvas de voltaje/corriente (líneas continuas) indican que el potencial a circuito abierto de la celda es de 1,015 V para el catalizador bimetálico y de 0,965 V para las muestras de hierro y cobalto.

El MEA con catalizador de hierro se dibuja en la Ilustración V.38 en color azul. En la zona de activación las pérdidas son menores que en el resto de medidas. La región de polarización óhmica de la curva voltaje/corriente muestra un cambio de tendencia en torno a 30 mA/cm², lo que indica que la resistencia óhmica aumenta a partir de ese punto. La curva de potencia presenta un máximo de 21,7 mW/cm² a 33 mA/cm², que corresponde a un potencial de 0,66 V.

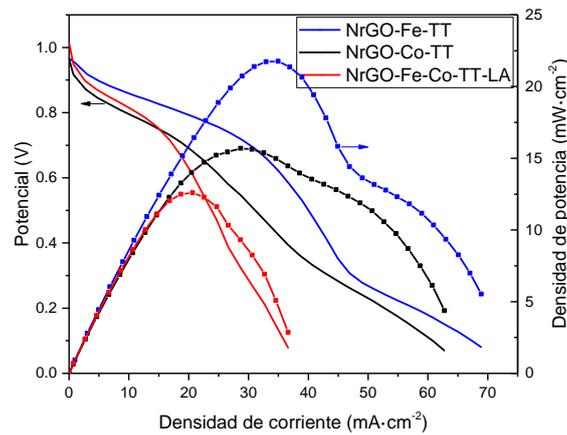


Ilustración V.38. Curvas de polarización voltaje/corriente y potencia/corriente medidas entre OCP y 0,1 V a 50°C.

En color negro se representa la curva de polarización del catalizador de cobalto. La región de activación presenta mayores pérdidas que las otras dos medidas. En la zona de polarización óhmica se obtiene un punto de inflexión a 17 mA/cm², determinándose a corrientes inferiores de ese punto de inflexión una pendiente mayor que la medida en NrGO-Fe-TT. A corrientes mayores de 17 mA/cm² la resistencia óhmica aumenta. La curva de potencia presenta un máximo de 15,7 mW/cm² a 28,7 mA/cm², que corresponde a un potencial de 0,55 V.

En color rojo se muestran las curvas del catalizador bimetálico. La zona de activación de la curva tiene un comportamiento intermedio entre NrGO-Fe-TT y NrGO-Co-TT. La zona de polarización óhmica de la curva tiene un punto de inflexión sobre 12 mA/cm², a partir del cual la resistencia óhmica aumenta. A corrientes menores de ese valor la pendiente es la más alta de las tres muestras, lo que indica que la resistencia también es mayor. La curva de potencia presenta un máximo de 12,6 mW/cm² a 20,6 mA/cm², que corresponde a un potencial de 0,61 V.

Las variaciones detectadas en la zona de activación de las distintas curvas de polarización están en teoría relacionadas con las propiedades del catalizador utilizado. Sin embargo, las propiedades del catalizador no tienen gran influencia en la zona de polarización óhmica de la curva voltaje/corriente, siendo la membrana, el ionómero y las conexiones eléctricas los parámetros que afectan a esta parte de la curva. En esta serie de experimentos se han observado variaciones de la pendiente en la zona de polarización óhmica, pero las conexiones, la membrana y el ionómero el mismo en las

tres medidas. Tal como se ha observado en la Ilustración V.37, la relación de ionómero/catalizador puede afectar a la pendiente en la zona de polarización óhmica porque influye en la capacidad de transporte de los iones OH^- desde el cátodo al ánodo. Así pues, parece que las diferencias en la región intermedia de la curva se deben a que la relación 50% en peso de ionómero/catalizador afecta de diferente manera a las tres muestras. En la Ilustración V.12 se indican los valores de área BET de los materiales, siendo NrGO-Fe-TT el que menor valor presenta, NrGO-Co-TT el que tiene un valor intermedio y NrGO-Fe-Co-TT-LA el de mayor área BET de los tres catalizadores. Esto sugiere que hay una relación entre la porosidad y la resistencia óhmica, obteniéndose, en estas condiciones, un mejor transporte con el catalizador menos poroso.

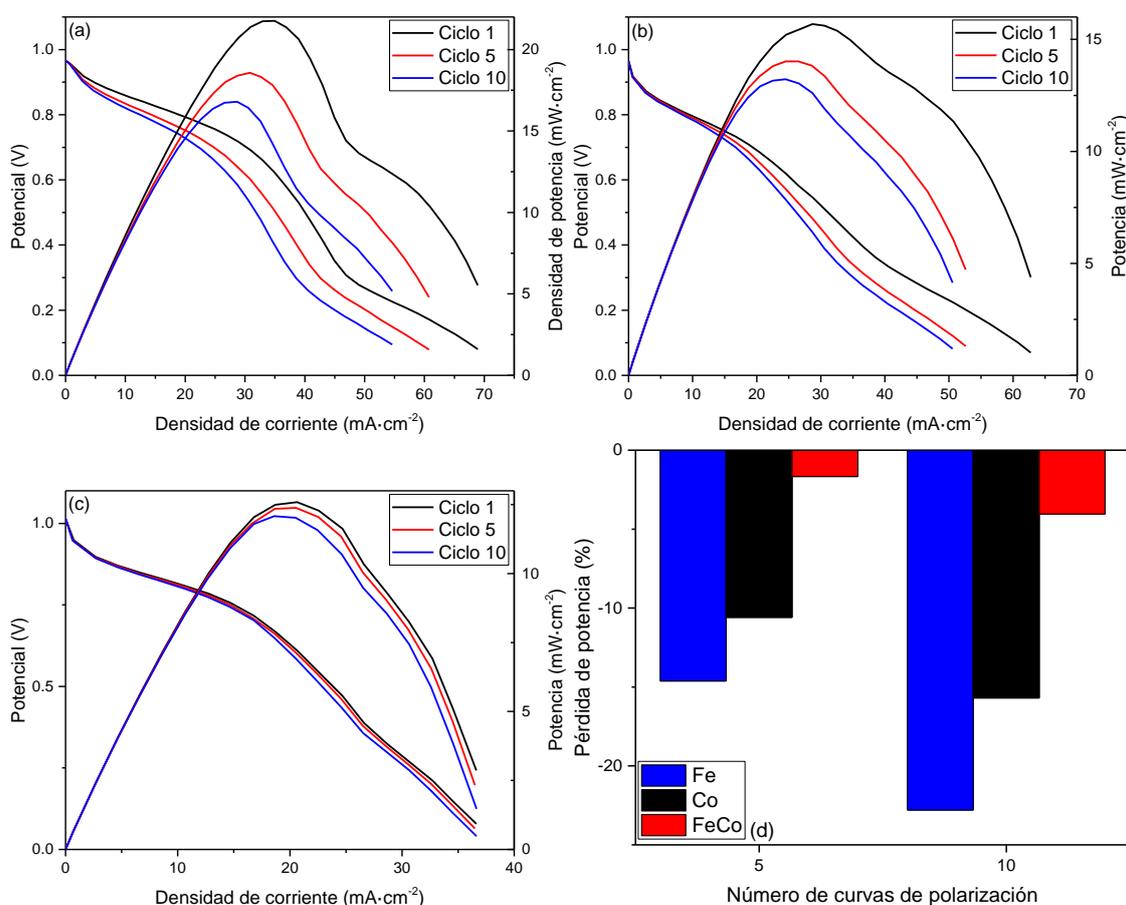


Ilustración V.39. Curvas de polarización y densidad de potencia tras 5 y 10 ciclos de NrGO-Fe-TT (a), NrGO-Co-TT (b) y NrGO-Fe-Co-TT-LA (c) y pérdida de potencia con ciclos (d).

En los últimos años se han incrementado el número de estudios sobre pilas de combustible de membrana aniónica, los cuales reportan cada vez mejores prestaciones [Dekel, 2018]. Los mejores resultados corresponden a Omasta quien reporta una potencia pico de $1400 \text{ mW}/\text{cm}^2$ utilizando catalizadores basados en PtRu [Omasta, 2018]. Las prestaciones obtenidas con catalizadores no nobles son menores, destacando Osmieri que ha publicado una potencia pico de $400 \text{ mW}/\text{cm}^2$ utilizando catalizador de

Fe-Co-N trabajando 60 °C [Osmieri, 2018]. El mejor resultado obtenido en esta tesis es 21,7 mW/cm² de potencia pico, aunque este resultado se ha obtenido a 50 °C siguiendo las indicaciones del proveedor de la membrana. Una mayor temperatura de trabajo implica un mejor rendimiento, pero por otro lado implica una degradación del polímero conductor de iones.

Los resultados obtenidos no alcanzan el máximo de actividad que recoge la bibliografía, sin embargo, en base a la discusión anterior no se descarta que tras desarrollar mejoras en las condiciones de operación de la FC y en la composición del MEA se puedan incrementar las prestaciones de los materiales hacia la ORR.

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de los MEAs durante el uso, se han realizado varios ciclos de medida consecutivos. Cada ciclo ha consistido en una curva de polarización galvanostática desde OCP hasta +0,1 V seguido de 100 segundos a OCP. La Ilustración V.39 muestra las curvas de polarización y de potencia iniciales y las obtenidas tras realizar 5 y 10 ciclos. El diagrama de barras de la Ilustración V.39d representa la pérdida de potencia máxima en función de los ciclos de polarización realizados. En él se muestra que el catalizador de hierro es el que más rendimiento pierde, siendo la bajada de potencia pico de 14,6% y 22,8% tras 5 y 10 ciclos respectivamente. El catalizador de cobalto tiene un comportamiento intermedio, con una bajada de 10,6% y 15,7%. El material bimetalico es el más estable de la serie con una merma de 1,7% y 4,1% de potencia pico tras 5 y 10 ciclos. Los resultados indican que la pérdida de potencia pico en los últimos 5 ciclos es bastante menor que en los 5 primeros para los dos catalizadores monometálicos. Para el material bimetalico el comportamiento es inverso, aunque las mermas de potencia son mucho menores.

Los estudios realizados en estación de pila de combustible indican que el catalizador de hierro presenta la mejor actividad para la ORR en estas condiciones, aunque el MEA de catalizador bimetalico es el más estable de entre los materiales ensayados.

V.4.5. Conclusiones para la ORR

Los estudios realizados en celda convencional de tres electrodos indican que la introducción de metales mediante el método de impregnación sin tratamientos posteriores aumenta la actividad del óxido de grafeno no metálico dopado con nitrógeno hacia la ORR. Además, el tratamiento térmico de estos materiales mejora su comportamiento como electrocatalizador para la reducción de oxígeno. Por otro lado, la operación de lavado con ácido tras el tratamiento térmico ejerce una influencia negativa para los materiales con cobalto, y aspectos positivos para los catalizadores de hierro y bimetalicos.

Con todo ello los ensayos convencionales de actividad hacia ORR indican que NrGO-Fe-TT, NrGO-Fe-TT-LA, NrGO-Co-TT, NrGO-Fe-Co-TT y NrGO-Fe-Co-TT-LA presentan una buena actividad hacia la ORR y son candidatos para ser utilizados como electrocatalizadores en esta reacción.

Los estudios de estabilidad realizados indican que NrGO-Fe-TT-LA, NrGO-Co-TT y NrGO-Fe-Co-TT-LA mantienen al menos el 93% de la corriente límite inicial tras realizar 1000 ciclos de arranque y parada de la ORR. Además, la degradación afecta al potencial de inicio de reacción únicamente en el catalizador de cobalto, variando 20 mV tras 1000 ciclos y permaneciendo estable para los otros dos materiales. El potencial a mitad de onda permanece prácticamente constante para el catalizador bimetálico, mientras que disminuye 13 mV y 20 mV para los materiales de hierro y cobalto respectivamente.

La caracterización fisicoquímica de los materiales tras el envejecimiento ha indicado que el catalizador de cobalto es el que más se ha modificado. Las imágenes TEM muestran que las nanopartículas de cobalto han cambiado en forma y han aumentado su tamaño durante la reacción. El estudio de espectroscopía XPS muestra también una modificación de las especies de cobalto, obteniéndose óxidos en un material donde inicialmente se partía de cobalto metálico. El envejecimiento de los otros dos catalizadores no es tan marcado, no detectándose mediante TEM diferencia en forma ni en tamaño de partículas. Los resultados XPS tampoco muestran variaciones notables en los espectros tras el estudio de estabilidad.

El estudio de XPS in situ se realizó en la muestra NrGO-Co-TT. Los resultados indican que se producen cambios importantes en las especies de cobalto, siendo menores en el carbono y en las especies de nitrógeno. El estudio concluyó también que la especie activa que produce la ORR en este catalizador es Co_3O_4 , lo que está acorde con lo citado en la bibliografía [Y. Liang, 2011; Luque-Centeno, 2018].

Los ensayos realizados en la estación de pila de combustible han indicado que los tres catalizadores seleccionados son activos para ser operados en un sistema real. En las condiciones utilizadas el catalizador NrGO-Fe-TT ha sido el más activo. Sin embargo, las curvas de polarización estudiadas sugieren que los resultados obtenidos en la FCTS se podrían optimizar modificando las condiciones de montaje de la estación.

V.5. Actividad de los catalizadores metálicos hacia la reacción de evolución de hidrógeno

V.5.1. Estudios fundamentales

La actividad hacia la HER se ha medido mediante una configuración de celda de tres electrodos utilizando RDE como electrodo de trabajo y un electrolito de NaOH 0,1 M sin oxígeno. Las medidas se realizaron como VC desde un potencial de +0.1 voltios hasta -0.5 voltios a una velocidad de barrido de 1 mV/s, sin rotación del RDE.

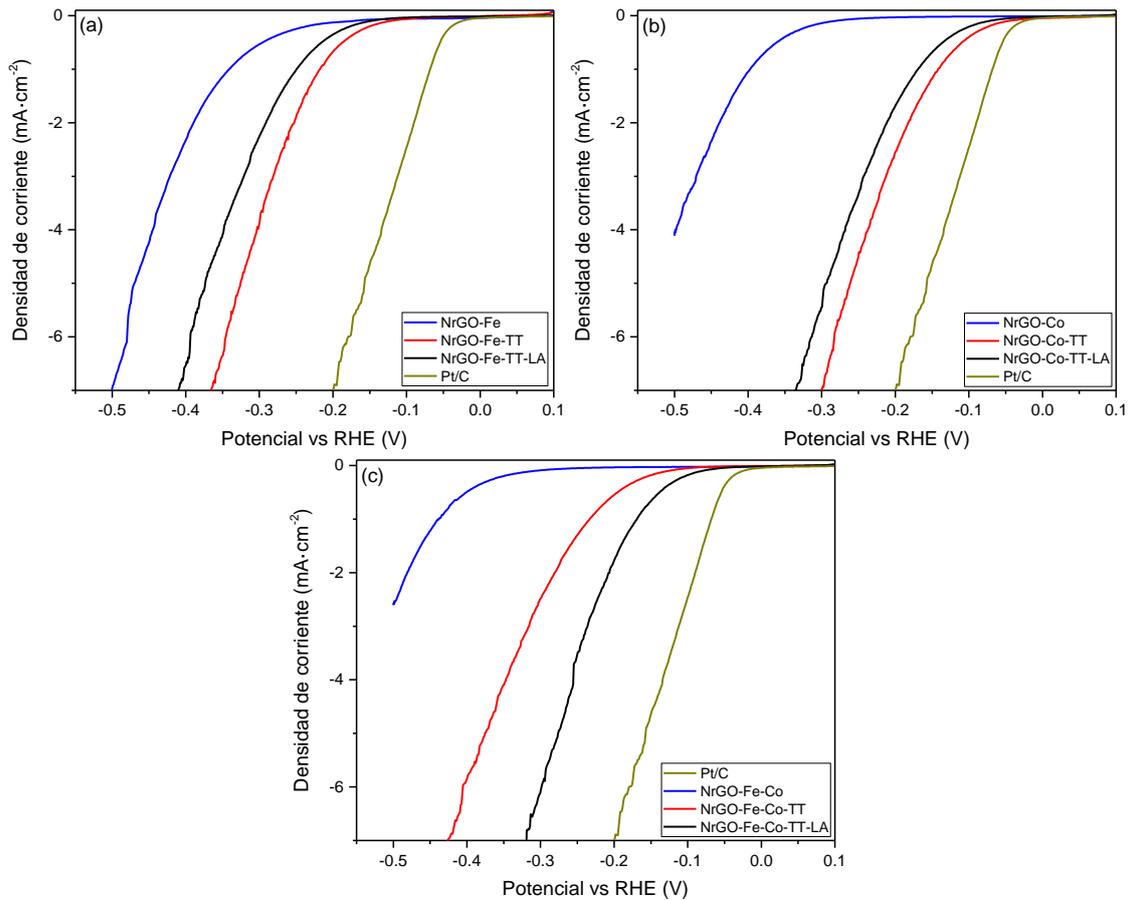


Ilustración V.40. Curvas de polarización para la HER de los catalizadores de hierro (a), cobalto (b) y bimetalícos hierro-cobalto (c).

Las curvas de polarización obtenidas se muestran en la Ilustración V.40, donde la densidad de corriente es próxima a cero hasta un valor en el que ésta aumenta de forma considerable, lo que se considera el inicio de la reacción de HER. En la figura a se recogen los resultados de los catalizadores de hierro, donde se puede ver que NiGO-Fe-TT necesita menor sobrepotencial para producir una misma densidad de corriente, seguido del catalizador lavado con ácido y siendo el NiGO-Fe el que desarrolla peor actividad. La figura b muestra las VCs de los catalizadores de cobalto, donde el comportamiento es similar, siendo el material con tratamiento térmico el que presenta mejor actividad, seguido del lavado con ácido y NiGO-Co es el menos activo. En la figura c se reflejan las

curvas de polarización de los catalizadores bimetalicos hierro-cobalto, donde la mayor actividad aparece para la muestra que ha sido lavada con ácido, la cual mejora a NrGO-Fe-Co-TT, siendo la muestra tras impregnación la que mayor sobrepotencial necesita para producir una corriente dada.

Los catalizadores no nobles sufren reacciones de reducción en los potenciales a los que ocurre la HER y ambos fenómenos contribuyen a las corrientes obtenidas. Para la obtención de datos fiables que permitan determinar el potencial de inicio de la reacción y el mecanismo por el que ocurre la reacción se hace necesario aplicar procedimientos alternativos [Díaz-Coello, 2019]. Una de las estrategias para obtener estos datos es el uso de técnicas avanzadas como el DEMS.

Sin embargo, debido a la singularidad y alta demanda de este equipo, se plantea realizar estudios en configuración convencional de todos los catalizadores cuyos resultados se consideran preliminares. En función de los resultados obtenidos se efectuarán estudios en DEMS.

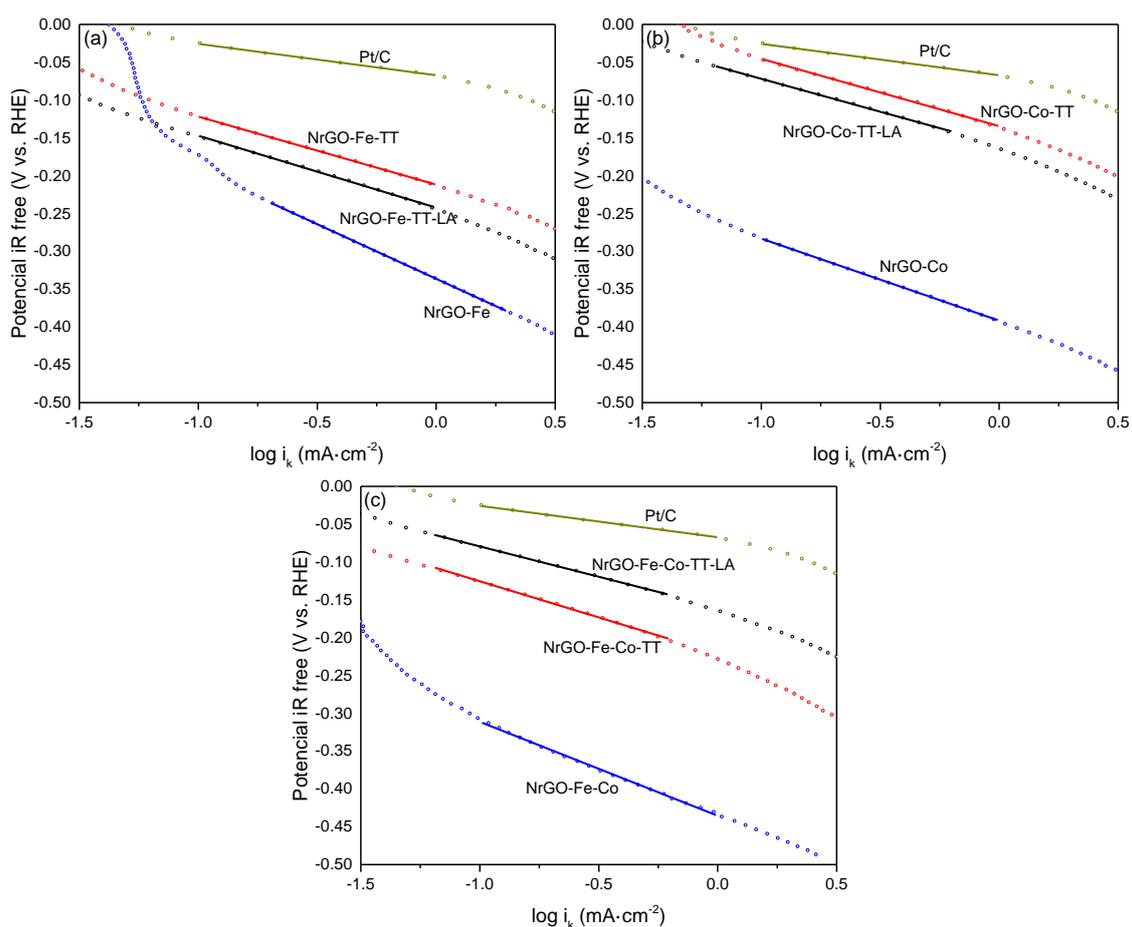


Ilustración V.41. Representaciones de Tafel hacia la HER de los catalizadores de hierro (a), cobalto (b) y bimetalicos hierro-cobalto (c).

A partir de estudios teóricos se ha realizado una correlación de la pendiente de Tafel y la etapa determinante del proceso, siendo 120 mV/dec, 30 mV/dec y 40 mV/dec cuando las etapas limitantes son la etapa Volmer, la etapa Tafel y la etapa Heyrovsky, respectivamente [Shinagawa, 2015].

La Ilustración V.41 muestra las representaciones de Tafel que se han obtenido presentando la corriente cinética frente al potencial sin pérdidas óhmicas. En este experimento se considera que la corriente experimental se puede asimilar a la corriente cinética, ya que no hay limitaciones de transferencia de materia. Los parámetros más importantes de la actividad hacia HER se recogen en la Tabla V.7.

Las pendientes obtenidas para los catalizadores que no han sido tratados térmicamente se encuentran entre -108 y -144 mV/dec, lo que sugiere que la etapa de Volmer es la limitante del proceso. Al realizar el tratamiento térmico la pendiente disminuye de forma considerable tanto para las muestras con hierro, cobalto o bimetálicas, lo que indica que hay un cambio en el mecanismo de la reacción. Los resultados obtenidos, entre -80 y -95 mV/dec, no se ajustan a los valores esperados por los estudios teóricos, así que es posible que varias etapas sean las limitantes del proceso. La etapa de lavado con ácido no modifica de modo apreciable a la pendiente obtenida, excepto al catalizador bimetálico.

Tabla V.7. Parámetros de interés para la HER de los catalizadores metálicos.

Muestra	Potencial a -1 mA·cm ⁻² (V vs. RHE) @ -1 V vs. RHE	Pendiente de Tafel (mV·dec ⁻¹)	i ₀ (mA·cm ⁻²) @ 0 V vs. RHE
NrGO800	-0,47	-116	8,8·10 ⁻⁵
NrGO-Fe	-0,34	-144	4,7·10 ⁻³
NrGO-Fe-TT	-0,22	-90	4,5·10 ⁻³
NrGO-Fe-TT-LA	-0,25	-95	2,8·10 ⁻³
NrGO-Co	-0,40	-108	2,5·10 ⁻⁴
NrGO-Co-TT	-0,14	-89	3,1·10 ⁻²
NrGO-Co-TT-LA	-0,17	-87	1,5·10 ⁻²
NrGO-Fe-Co	-0,44	-124	3,1·10 ⁻⁴
NrGO-Fe-Co-TT	-0,23	-95	4,9·10 ⁻³
NrGO-Fe-Co-TT-LA	-0,17	-80	1,0·10 ⁻²
Pt/C	-0,06	-42	2,4·10 ⁻²

Para el caso del catalizador comercial la pendiente es de -42 mV/dec lo que indica que la rds es la etapa Heyrovsky, y que el mecanismo del proceso es Volmer-Heyrovsky.

Según los valores obtenidos de la corriente de intercambio NrGO-Fe-TT tiene más actividad hacia HER que NrGO-Fe-TT-LA. Algo similar ocurre con el catalizador de cobalto tratado térmicamente, siendo más activo que la muestra lavada con ácido. Sin embargo,

el material bimetalico lavado con ácido es más activo que la muestra que sólo ha realizado el tratamiento térmico. Estos resultados están acorde con lo representado en la Ilustración V.41, donde estos catalizadores destacados necesitan menos sobrepotencial para una misma corriente.

Los resultados obtenidos indican que la incorporación de metal aumenta la actividad hacia HER de los materiales. El tratamiento térmico mejora el comportamiento tanto para las muestras con hierro, con cobalto y muestras bimetalicas. El efecto del lavado con ácido es diferente en función del metal utilizado. El lavado baja las prestaciones del material con hierro y de la muestra con cobalto, mientras que aumenta la actividad del catalizador bimetalico.

V.5.2. Estudios espectroelectroquímicos avanzados de actividad para la HER

El uso de la espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) permite distinguir la evolución de hidrógeno frente a otras reacciones que puedan ocurrir en los mismos potenciales. Para ello se emplea la corriente iónica obtenida por el seguimiento la masa $m/z=2$ del espectrómetro de masas. Con esta corriente iónica se puede identificar de forma precisa el potencial de inicio de la reacción y realizar el tratamiento de Tafel. Otra mejora respecto al estudio convencional ya realizado es que en la configuración DEMS el electrodo se introduce en el electrolito a un potencial controlado de +0,1 V, con lo que se evita la formación de óxidos de forma espontánea al entrar en contacto el electrodo con el electrolito acuoso a potencial de circuito abierto (potenciales más positivos).

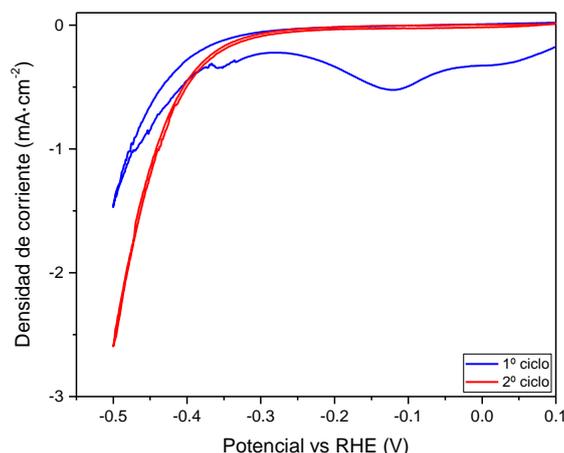


Ilustración V.42. Corrientes de reducción primer y segundo ciclo para catalizador NrGO-Fe-Co.

Para estudiar el mecanismo de reacción hacia la HER de los catalizadores se ha realizado un tratamiento de datos mediante representación de Tafel con el cual se intenta identificar la etapa limitante del proceso. En los cálculos anteriores se ha supuesto que la corriente obtenida experimentalmente proviene exclusivamente de la evolución de

hidrógeno, aunque en materiales no nobles existe una contribución a la corriente que es debida a la reducción del propio material. Esta contribución se puede minimizar realizando la medida en varios ciclos. La Ilustración V.42 muestra las curvas de polarización que se han obtenido en el ensayo de NrGO-Fe-Co. En el primer ciclo se reducen la mayor parte de los óxidos del catalizador, obteniéndose para el segundo ciclo unas corrientes por reducción del soporte menores, siendo este segundo ciclo el que se ha utilizado para realizar los cálculos. Sin embargo, aunque las corrientes asociadas a la reducción del catalizador se hayan minimizado en el segundo ciclo, éstas pueden afectar a los resultados obtenidos en el tratamiento de Tafel [Díaz-Coello, 2019].

Los ensayos en DEMS se han realizado únicamente en los catalizadores más activos. Los estudios anteriores confirman que los materiales con metal han producido más actividad hacia HER que los no metálicos. Además de las muestras metálicas se ha estudiado al NrGO800 porque se ha utilizado como soporte de los otros materiales.

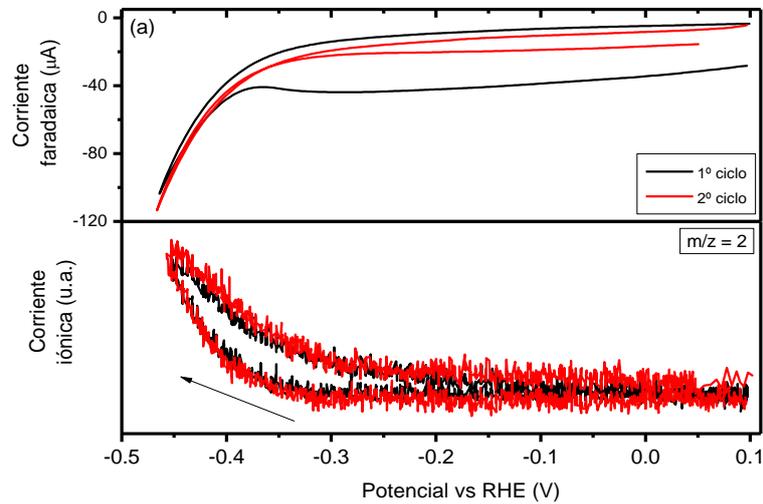


Ilustración V.43. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO800 mediante DEMS.

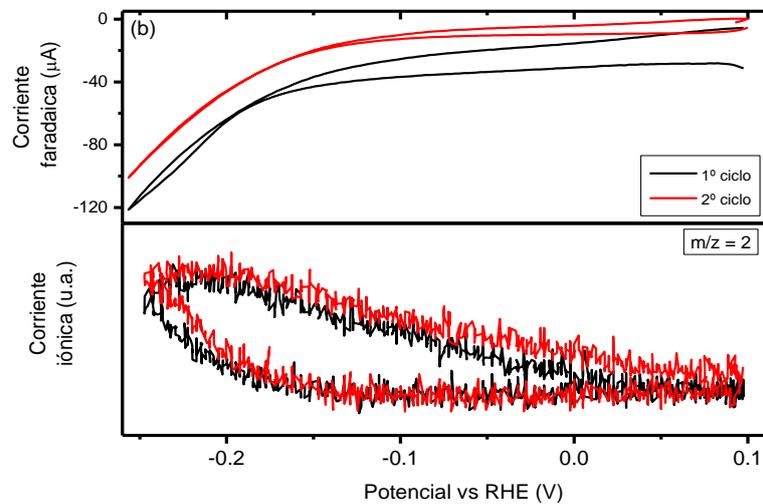


Ilustración V.44. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Fe-TT mediante DEMS.

De la Ilustración V.43 a la Ilustración V.48 se muestran los resultados obtenidos mediante el ensayo en DEMS. En la parte superior de las imágenes se muestran las corrientes faradaicas obtenidas como curvas de polarización en el primer y segundo ciclo de la medida. En la parte inferior se muestra la corriente iónica, obtenida como resultado del seguimiento de la masa $m/z=2$ con el espectrómetro de masas.

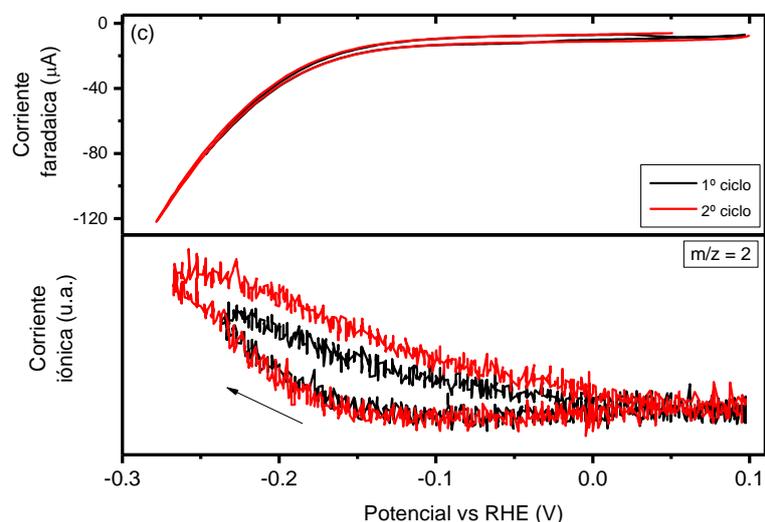


Ilustración V.45. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Fe-TT-LA mediante DEMS.

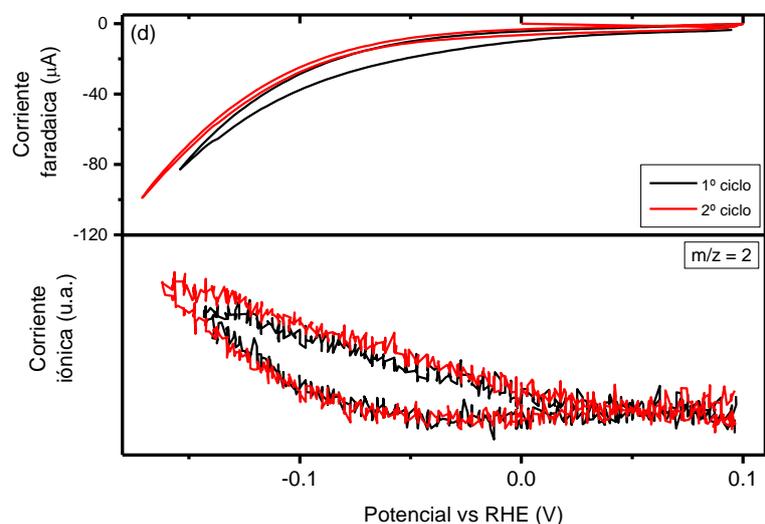


Ilustración V.46. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Co-TT mediante DEMS.

La corriente faradaica medida en el primer ciclo de NrGO800 (Ilustración V.43) es mayor que la obtenida en el segundo ciclo, mientras que la corriente iónica sigue la misma tendencia en ambos ciclos. Esto indica que el material se modifica y reduce en estos potenciales, pero ello no afecta a la actividad hacia la HER del catalizador. Este comportamiento se repite para NrGO-Fe-TT y NrGO-Fe-Co-TT (Ilustración V.44 e Ilustración V.47). Un caso diferente ocurre con NrGO800-Fe-TT-LA (Ilustración V.45),

donde la corriente faradaica permanece constante entre ciclos, pero la corriente iónica es mayor en el segundo. Esto sugiere que el catalizador sufre una activación durante el primer barrido de potencial pero el material no sufre una reducción. Otro comportamiento se aprecia en NrGO-Co-TT y NrGO-Fe-Co-TT-LA (Ilustración V.46 e Ilustración V.48) donde la corriente faradaica varía entre el primer y segundo ciclo, lo que indica que el material sufre una reducción, y además la corriente iónica aumenta en el segundo ciclo, lo que demuestra que el catalizador se activa y mejora sus prestaciones hacia la HER tras el primer ciclo.

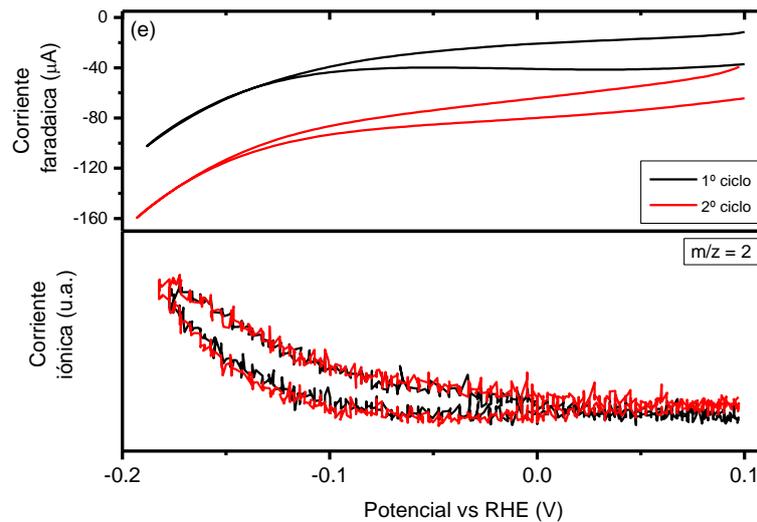


Ilustración V.47. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Fe-Co-TT mediante DEMS.

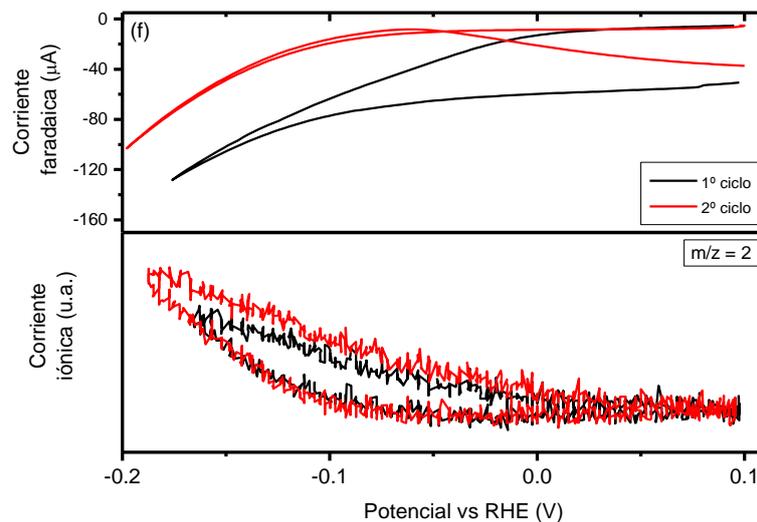


Ilustración V.48. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Fe-Co-TT-LA mediante DEMS.

De la Ilustración V.49 a Ilustración V.48 se muestran las representaciones de Tafel obtenidas mediante el ensayo DEMS para el segundo ciclo de la medida, excepto para

NrGO-Fe-Co-TT en que se han tratado los datos obtenidos en el primer ciclo. Las líneas de Tafel se han trazado al potencial de inicio de la reacción, el cual se ha calculado a partir de las corrientes iónicas. La Tabla V.8 recoge los potenciales de inicio de reacción identificados, además de los valores de las pendientes de Tafel obtenidos a partir de las corrientes faradaicas e iónicas.

Como se puede ver, las pendientes de Tafel medidas a partir de las corrientes faradaicas en la configuración DEMS son distintas que las obtenidas en los estudios preliminares en la celda convencional. El protocolo de medida es diferente en ambas medidas, en los experimentos en la celda DEMS el electrodo se mantiene a potenciales bajos porque se introduce en el electrolito a potencial controlado de +0,1 V, mientras que en las medidas en celda convencional al comienzo del experimento el electrodo parte de OCP (alrededor de +1 V). El catalizador que ha alcanzado potenciales más positivos habrá sufrido oxidaciones en su superficie que no ocurren en el experimento a potencial controlado. Hay que tener en cuenta que las corrientes faradaicas que se han medido incluyen reacciones de reducción de especies oxidadas del catalizador además de la reacción de evolución de hidrógeno. Por otro lado, las corrientes faradaicas ofrecen valores de pendiente de Tafel mayores de lo esperable según los estudios teóricos, mientras que el tratamiento de las corrientes iónicas sí se encuentran en el rango esperable.

Las pendientes de Tafel obtenidas de las corrientes iónicas presentan valores entre $64 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y $87 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, indicando que se trata de un mecanismo mixto, en el que no se puede distinguir una única etapa limitante, donde la etapa de Volmer (ec III-13) tiene gran influencia, y que por tanto, con estos valores no se puede concluir si la HER ocurre según mecanismo Volmer-Heyrovsky o Volmer-Tafel [Lasia, 2003].

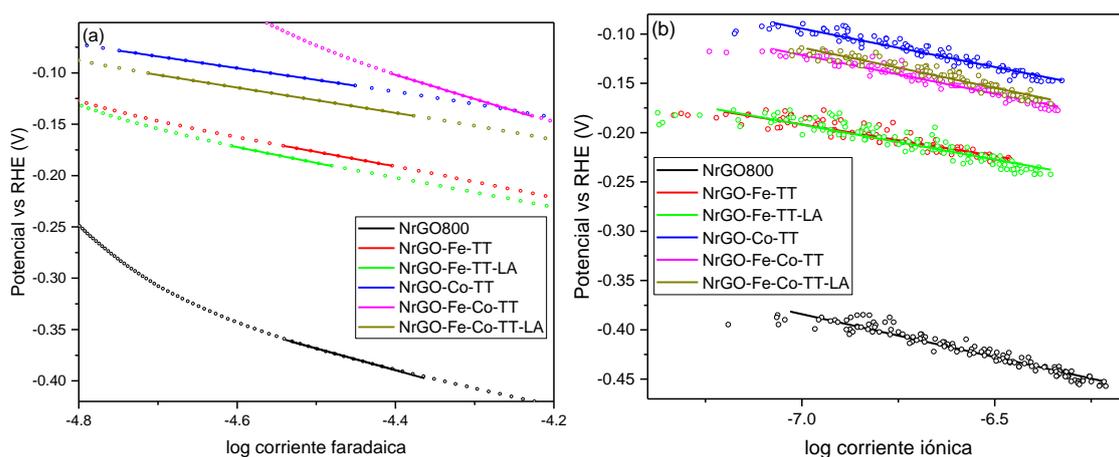


Ilustración V.49. Pendientes de Tafel para HER obtenidas mediante corriente faradaica (a) e iónica (b).

A partir de las corrientes iónicas se ha calculado la corriente de intercambio de la reacción, como la corriente que se obtiene extrapolando las rectas de Tafel hasta el potencial reversible, que en este caso es 0 V. La Tabla V.8 muestra los valores obtenidos.

Desde el punto de vista de i_0 , el catalizador de cobalto es el más activo porque presenta el mayor valor de corriente de intercambio. Le siguen en actividad los materiales bimetálicos, siendo los de hierro los menos activos. Todos ellos mejoran en al menos dos órdenes de magnitud a la actividad del soporte NrGO800.

Tabla V.8. Comparativa resultados tratamiento Tafel mediante sistema DEMS.

Muestra	Potencial de inicio de reacción (V)	Pendiente de Tafel faradaica ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	Pendiente de Tafel iónica ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	i_0 iónica (A) @ 0 V vs. RHE
NrGO800	-0,36	209	87	$3,9\cdot 10^{-12}$
NrGO-Fe-TT	-0,17	142	64	$1,0\cdot 10^{-10}$
NrGO-Fe-TT-LA	-0,17	154	71	$1,9\cdot 10^{-10}$
NrGO-Co-TT	-0,08	114	78	$6,1\cdot 10^{-9}$
NrGO-Fe-Co-TT	-0,10	233	78	$2,8\cdot 10^{-9}$
NrGO-Fe-Co-TT-LA	-0,10	123	82	$4,1\cdot 10^{-9}$

V.5.3. Conclusiones para la HER

Los estudios preliminares para determinar la actividad de los catalizadores hacia la HER realizados en celda convencional han indicado que los materiales metálicos mejoran al soporte no metálico. Los resultados concluyen que el tratamiento térmico mejora el comportamiento de las tres variantes ensayadas, mientras que el efecto del lavado con ácido es variable. Por todo ello se han seleccionado los cinco catalizadores con mejores prestaciones para realizar experimentos avanzados espectroelectroquímicos para estudiar los mecanismos de la HER.

Se ha utilizado la espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS) como una alternativa para medir las corrientes asociadas a la HER sin la interferencia de las corrientes de reducción de las especies oxidadas del catalizador que ocurren en el mismo rango de potencial. Este estudio ha permitido obtener de forma precisa los potenciales de inicio de reacción, los parámetros cinéticos y estudiar el mecanismo de la reacción. Los resultados obtenidos indican que NrGO-Co-TT es el catalizador con mayor actividad hacia HER, ya que comienza la reacción a un sobrepotencial de 80 mV y tiene una corriente de intercambio mayor, lo que está en consonancia con lo que indica la literatura [Lasia, 2003]. Le sigue en actividad el catalizador bimetálico lavado con ácido, el bimetálico no lavado, el catalizador de hierro lavado y finalmente NrGO-Fe-TT. Todos los materiales estudiados mediante DEMS mejoran de forma apreciable al soporte no metálico (NrGO800) utilizado en su síntesis.

V.6. Bibliografía

- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730.
- Chen, R., Guo, J., & Hsu, A. (2013). Non-Pt cathode electrocatalysts for Anion-exchange-membrane fuel cells. In M. Shao (Ed.), *Electrocatalysis in fuel cells: A non- and low-Platinum approach* (Vol. 15, pp. 437–481). London: Springer.
- Dekel, D. R. (2018). Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 375, 158–169.
- Díaz-Coello, S., García, G., Arévalo, M. C., & Pastor, E. (2019). Precise determination of Tafel slopes by DEMS. Hydrogen evolution on tungsten-based catalysts in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(25), 12576–12582.
- EG&G Technical Services Inc. (2004). *Fuel Cell Handbook* (Seventh Edition). U.S. Department of Energy. Office of Fossil Energy. National Energy Technology Laboratory. Morgantown, West Virginia. Retrieved from <https://books.google.es/books?id=S9GZDAEACAAJ>
- Elbaz, L., Wu, G., & Zelenay, P. (2013). Heat-Treated Non-precious-Metal-Based for Oxygen Reduction. In M. Shao (Ed.), *Electrocatalysis in fuel cells: A non- and low-Platinum approach*. London: Springer.
- Fei, H., Dong, J., Arellano-Jiménez, M. J., Ye, G., Dong Kim, N., Samuel, E. L. G., ... Tour, J. M. (2015). Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation. *Nature Communications*, 6, 1–8.
- Hadjiev, V. G., Iliev, M. N., & Vergilov, I. V. (1988). The Raman spectra of Co₃O₄. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(7), L199–L201.
- Lasia, A. (2003). Hydrogen Evolution Reaction. In W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, & H. Yokokawa (Eds.), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications* (pp. 416–440).
- Liang, H. W., Wei, W., Wu, Z. S., Feng, X., & Müllen, K. (2013). Mesoporous metal-nitrogen-doped carbon electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(43), 16002–16005.
- Liang, Y., Li, Y., Wang, H., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., & Dai, H. (2011). Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature Materials*, 10(10), 780–786.
- Lu, J., & Tsai, C.-J. (2014). Hydrothermal phase transformation of hematite to magnetite. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 230.
- Luque-Centeno, J. M., Martínez-Huerta, M. V., Sebastián, D., Lemes, G., Pastor, E., & Lázaro, M. J. (2018). Bifunctional N-doped graphene Ti and Co nanocomposites for the oxygen reduction and evolution reactions. *Renewable Energy*, 125, 182–192.
- Ma, H. C., Xue, X. Z., Liao, J. H., Liu, C. P., & Xing, W. (2006). Effect of borohydride as

reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst. *Applied Surface Science*, 252(24), 8593–8597.

- Martinez, U., Komini Babu, S., Holby, E. F., Chung, H. T., Yin, X., & Zelenay, P. (2019). Progress in the Development of Fe-Based PGM-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Materials*, 31(31), 1806545.
- Negro, E., Monteverde, A. H. A., Baglio, V., Aricò, A. S., Specchia, S., & Koper, G. J. M. (2015). Fe – N supported on graphitic carbon nano-networks grown from cobalt as oxygen reduction catalysts for low-temperature fuel cells. *Applied Catalysis B, Environmental*, 166–167, 75–83.
- Niu, K., Yang, B., Cui, J., Jin, J., Fu, X., Zhao, Q., & Zhang, J. (2013). Graphene-based non-noble-metal Co/N/C catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Journal of Power Sources*, 243, 65–71.
- Omasta, T. J., Wang, L., Peng, X., Lewis, C. A., Varcoe, J. R., & Mustain, W. E. (2018). Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 375, 205–213.
- Osmieri, L., Escudero-Cid, R., Armandi, M., Monteverde, A. H. A., García Fierro, J. L., Ocón, P., & Specchia, S. (2017). Fe-N/C catalysts for oxygen reduction reaction supported on different carbonaceous materials. Performance in acidic and alkaline direct alcohol fuel cells. *Applied Catalysis B, Environmental*, 205, 637–653.
- Osmieri, L., Zafferoni, C., Wang, L., Monteverde Videla, A. H. A., Lavacchi, A., & Specchia, S. (2018). Polypyrrole-Derived Fe–Co–N–C Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction: Performance in Alkaline Hydrogen and Ethanol Fuel Cells. *ChemElectroChem*, 5(14), 1954–1965.
- Ouyang, C., & Wang, X. (2019). Recent progress in pyrolyzed carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(1), 28–36.
- Pan, Y., Liu, S., Sun, K., Chen, X., Wang, B., Wu, K., ... Li, Y. (2018). A Bimetallic Zn/Fe Polyphthalocyanine-Derived Single-Atom Fe-N₄ Catalytic Site: A Superior Trifunctional Catalyst for Overall Water Splitting and Zn-Air Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(28), 8614–8618.
- Sharifi, T., Gracia-Espino, E., Chen, A., Hu, G., & Wågberg, T. (2019). Oxygen Reduction Reactions on Single- or Few-Atom Discrete Active Sites for Heterogeneous Catalysis. *Advanced Energy Materials*, 1902084.
- Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T., & Takanabe, K. (2015). Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, 5(August), 1–21.
- Srinivasan, S. (2006). Fuel cells: From fundamentals to applications. *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Springer Science & Business Media.
- Satham, P. J. (2002). Limitations to Accuracy in Extracting Characteristic Line Intensities From X-Ray Spectra. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol (Vol. 107)*. Retrieved from <http://www.nist.gov/jres>

- Sun, T., Zhao, S., Chen, W., Zhai, D., Dong, J., Wang, Y., ... Li, Y. (2018). Single-atomic cobalt sites embedded in hierarchically ordered porous nitrogen-doped carbon as a superior bifunctional electrocatalyst. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(50), 12692–12697.
- ThermoFisher. (2020). Thermo Scientific XPS: Knowledge Base. Retrieved January 24, 2020, from <https://xpssimplified.com/periodictable.php>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.
- Wang, L., Lu, X., Han, C., Lu, R., Yang, S., & Song, X. (2014). Electrospun hollow cage-like α -Fe₂O₃ microspheres: Synthesis, formation mechanism, and morphology-preserved conversion to Fe nanostructures. *CrystEngComm*, 16(46), 10618–10623.
- Wang, Q., Hu, W., & Huang, Y. (2017). Nitrogen doped graphene anchored cobalt oxides efficiently bi-functionally catalyze both oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(9), 5899–5907.
- Xu, X., Ge, Y., Wang, M., Zhang, Z., Dong, P., Baines, R., ... Shen, J. (2016). Cobalt-Doped FeSe₂-RGO as Highly Active and Stable Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(28), 18036–18042.
- Yin, H., Zhang, C., Liu, F., & Hou, Y. (2014). Hybrid of Iron Nitride and Nitrogen-Doped Graphene Aerogel as Synergistic Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Functional Materials*, 24(20), 2930–2937.
- Zhang, J. (2008). *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications*. Springer.
- Zhang, Y., Qian, L., Zhao, W., Li, X., Huang, X., Mai, X., ... Guo, Z. (2018). Highly efficient Fe-N-C nanoparticles modified porous graphene composites for oxygen reduction reaction. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(9), H510–H516.
- Zhou, R., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts Decorated with Transition Metals for the Oxygen Reduction Reaction. *ChemCatChem*, 7(23), 3808–3817.

Capítulo VI

CONCLUSIONES GENERALES

VI. Conclusiones generales

Los trabajos realizados en esta Tesis Doctoral han producido los siguientes hitos:

Se han preparado catalizadores de materiales grafénicos dopados con nitrógeno (NrGO) con elevado contenido en N mediante un tratamiento térmico de una etapa a cuatro temperaturas diferentes utilizando urea como precursor. Mediante la variación de la temperatura del tratamiento se han producido NrGO o materiales compuestos NrGO y nitruro de carbono (CN). Además, se han sintetizado catalizadores de material grafénico dopados con boro, fósforo y azufre siguiendo tratamiento térmico de una etapa, utilizando dos temperaturas y diversos precursores.

Se ha observado que las propiedades cristalinas, como el ordenamiento de la red grafénica, las propiedades químicas, como el entorno electrónico de los heteroátomos, y las propiedades texturales, como el área superficial, son altamente dependientes de la temperatura de tratamiento y del precursor utilizado. Esto demuestra que las propiedades fisicoquímicas de los materiales grafénicos se han modificado con tratamiento térmico y utilizando estos precursores (urea, ácido bórico, ácido fosfórico, trifenilfosfina y azufre elemental).

Los estudios realizados para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), esto es, la reacción catódica de las pilas de combustible, han demostrado que la incorporación de los heteroátomos mejora la actividad electrocatalítica de los materiales con respecto al material grafénico sin dopar. Entre todos los materiales sintetizados destaca el NrGO preparado a 800 °C como el catalizador que posee mejor actividad catalítica para la ORR.

Se ha estudiado la actividad hacia la reacción de evolución de hidrógeno (HER), reacción catódica de los electrolizadores, resultando que los materiales de NrGO que no tienen CN y el catalizador preparado con ácido fosfórico a 800 °C incrementan sus prestaciones con respecto al material grafénico sin dopar.

La incorporación de la fase de nitruro de carbono, la cual tiene elevado contenido en nitrógeno, en los catalizadores ha reducido la actividad para las dos reacciones. Esto indica que la actividad catalítica no está relacionada con la cantidad de nitrógeno, sino que sugiere que los átomos de carbono de la red grafénica unidos a los átomos de nitrógeno son realmente las especies activas.

Se han incorporado metales de transición (Fe y/o Co) al material grafénico no metálico que ha mostrado mejor actividad, NrGO800, mediante el procedimiento de impregnación. A estos materiales se les ha realizado un tratamiento térmico para favorecer la creación de enlaces M-N-C. Tras este tratamiento se ha llevado a cabo además un lavado con ácido para eliminar las partículas metálicas, quedando en el material metal en estado atómico.

Los estudios fisicoquímicos han indicado que el tratamiento térmico ha reducido el metal presente en los materiales desde diferentes óxidos hasta fases de nitruro de

hierro y hierro y cobalto metálicos, además de que aumentó el tamaño de las partículas metálicas. El lavado con ácido posterior ha eliminado gran parte de la carga metálica y ha modificado la estructura porosa, aumentando su área superficial.

Se llevaron a cabo estudios hacia la ORR de todos los materiales preparados, obteniéndose que la actividad catalítica se incrementó en todos los casos con el tratamiento térmico. Sin embargo, el lavado con ácido ha influido de diferente forma a los materiales, favoreciendo la actividad en la muestra bimetálica, disminuyéndola en el cobalto y no afectando a la muestra de hierro, lo que indica que los mecanismos y los centros activos son diferentes en cada caso. Todo esto sugiere que los materiales con cobalto tienen sus centros activos en las partículas metálicas mientras que en los materiales con hierro se dan sinergias entre las partículas metálicas y los enlaces Fe-C-N.

Se han llevado a cabo estudios de estabilidad de los catalizadores durante la ORR. Los resultados electroquímicos indicaron que todas las muestras mantenían una actividad estable, con variaciones en torno al 6% en la densidad de corriente. Los ensayos fisicoquímicos realizados tras los estudios de estabilidad han mostrado que el cobalto modifica su estructura, cambia de estado de oxidación y tamaño de partícula durante la operación, mientras que el hierro mantiene su estructura. En todos los casos el soporte de material grafénico es estable.

Se han realizado experimentos para conocer el entorno químico de los catalizadores durante la ORR mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X quasi in situ. Los resultados indicaron que la especie activa en los materiales con cobalto es Co_3O_4 .

Se estudió el comportamiento de los catalizadores en condiciones de operación realizando ensayos en una estación de pila de combustible. Tanto el material de hierro, el de cobalto y el bimetálico presentaron buenos resultados en la estación de pila de combustible, destacando el material compuesto de hierro y NrGO como el más activo para la ORR.

Todas las muestras preparadas fueron ensayadas en la HER, obteniéndose que el tratamiento térmico produce una mejora en la actividad catalítica, mientras que el lavado con ácido influye de diferente manera, mejorando las prestaciones del catalizador bimetálico y empeorando las del material con hierro y del material con cobalto.

Se realizaron estudios avanzados de espectroscopia de masas diferencial electroquímica (DEMS) para determinar mejor la HER, concluyendo que el material compuesto de NrGO y Co presenta mejor actividad para la HER.

Capítulo VII

GENERAL CONCLUSIONS

VII. General conclusions

The studies included in this Thesis produced the next results:

Catalysts based on nitrogen doped graphene materials (NrGO) with high nitrogen content have been prepared by a single step thermal treatment at four different temperatures using urea as precursor. The change of the temperature of the treatment produces NrGO or NrGO and carbon nitride (CN) composites. Furthermore, boron, phosphorus and sulfur doped graphenic material have been synthesized by single step thermal treatment, using two temperatures and different precursors.

It is observed that crystalline properties, like the ordering of graphenic lattice, the chemical properties, like heteroatoms electronic environment, and textural properties, like surface area, are highly dependent of the treatment temperature and the precursors. This confirms that physicochemical properties of graphenic materials have been modified with thermal treatment and with the use of different precursors (urea, boric acid, phosphoric acid, triphenylphospine and elemental sulfur).

The studies towards the oxygen reduction reaction (ORR), this is, the catodic reaction in fuel cells, have demonstrated the incorporation of heteroatoms improves the electrocatalytic activity in comparison with non-doped graphenic materials. Among these materials, NrGO prepared at 800 °C highlight as the catalyst with the best ORR activity.

The activity towards hydrogen evolution reaction (HER), this is, the catodic reaction in electrolyzers, has been study. The results show NrGO materials without CN and the material prepared with phosphoric acid at 800 °C increase their performance with respect to non-doped graphenic material.

The incorporation of carbon nitride phase, with high nitrogen content, into the catalysts decreases the activity towards both reactions. This indicate the catalytic activity is not directly related with the quantity of nitrogen, but it suggests carbon atoms bonded to nitrogen atoms are the actual active species.

Transition metals (Fe and/or Co) have been incorporated to the best non-metallic graphenic material, NrGO800, through impregnation procedure. A thermal treatment was applied to these materials to favors the formation of M-N-C bonds. After this treatment an acid leaching was carried on to eliminate metallic particles, so only atomic metal remains into the material.

Physicochemical studies indicated thermal treatment reduces the metal from oxides to iron nitride, metallic iron and metallic cobalt, and it also increase the size of particles. The subsequent acid leaching removed a great part of metallic load and the porous structure was modified, increasing the surface area.

Studies towards ORR was performed for all prepared materials, getting the catalytic activity has increased in all cases of thermal treatment. However, acid leaching has influenced on the different way to the materials, favoring the activity of bimetallic sample, decreasing on the cobalt one and hasn't affect to the iron sample, and shows the mechanisms and active centers are different in any case. This suggest materials with cobalt has active center on metallic particles while iron materials present synergies between metallic particles and Fe-N-C bonds.

Stability studies during ORR have performed. The electrochemical results indicate all samples have a stable activity, with variations around 6% of current density. Physicochemical tests performed after the stability tests show cobalt modifies its structure, changes the oxidation state and particle size during the operation, while iron keeps its structure. In all cases the graphenic support remain stable.

The electronic environment of the catalysts during ORR has been known through X-ray photoelectron spectroscopy with electrochemistry quasi in situ. The results indicated the active species on cobalt is Co_3O_4 .

The catalysts behaviour in operando conditions has been studied with fuel cell test station. Both iron material, cobalt material as bimetallic material offer good performance in fuel cell test station, highlights the iron and N-rGO composite as the most active towards ORR.

All samples were tested to HER, getting the thermal treatment produces an improvement in catalytic activity, while acid leaching influences in a different way, improving the performance of bimetallic catalyst and worsening the iron and the cobalt catalysts.

Advanced studies of differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) were performed in order to better the understanding of HER, concluding the N-rGO and cobalt composite presents the best activity towards HER.

ANEXOS

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Capítulo I: Introducción general y objetivos

Ilustración I.1: Alotropos del carbono [Wang, 2013].	5
Ilustración I.2. Grafeno como unidad fundamental de estructuras sp ² : fullereno, nanotubos y grafito [Geim, 2009].	6
Ilustración I.3. Métodos comunes de producción de materiales grafénicos en función de calidad (G), coste (C), escalabilidad (S), pureza (P) y rendimiento (Y) [Raccichini, 2015].	7
Ilustración I.4. Construcción básica cátodo-electrolito-ánodo de una celda de combustible.	8
Ilustración I.5. Curvas de polarización de voltaje y potencia de una pila de combustible de electrolito polimérico.	11
Ilustración I.6: Esquema de funcionamiento de AEMFC (izquierda) y PEMFC (derecha).	12
Ilustración I.7: Esquema de las partes de una AEMFC [Osmieri, 2018]	13
Ilustración I.8: Esquema de un electrolizador de membrana polimérica [Mo, 2014].	17

Capítulo II: Metodología experimental

Ilustración II.1. Horno horizontal utilizado para los tratamientos térmicos.	26
Ilustración II.2. Representación del haz de rayos X incidente y difractado en un cristal y deducción de la ley de Bragg [Goberna, 2011].	30
Ilustración II.3. Equipo de Difracción de rayos X.	31
Ilustración II.4. Fotones incidentes y electrones expulsados durante el efecto fotoeléctrico (arriba), vista interior de la cámara de ultra alto vacío (izquierda) y equipo de análisis XPS (derecha).	33
Ilustración II.5: Equipo de análisis por espectroscopia Raman.	34
Ilustración II.6. Equipo de análisis de termobalanza.	35
Ilustración II.7. Equipo de análisis elemental.	35
Ilustración II.8. Equipo de análisis ICP.	36
Ilustración II.9. Microscopio SEM Hitachi S-3400 N.	37
Ilustración II.10. Microscopios TEM JEOL-2000 FXII de la Universidad de Zaragoza (izquierda) y FEI Tecnai F30 del INA (derecha).	37

Ilustración II.11. Equipo de análisis por fisisorción ASAP 2020.....	39
Ilustración II.12. Celda electroquímica de tres electrodos.....	40
Ilustración II.13. Potenciostatos Autolab PGSTAT101 (izquierda), uAutolab tipo III (centro) y PGSTAT302 (derecha).	41
Ilustración II.14. Elementos utilizados para fabricar un electrodo de papel de carbón.	42
Ilustración II.15. Cámara electroquímica (izquierda) y celda electroquímica (derecha) utilizadas para las medidas quasi in situ XPS/EC.	42
Ilustración II.16. Esquema de celda de flujo en capa delgada [Oberacher, 2015].....	43
Ilustración II.17. Espectrómetro de masas acoplado a una celda electroquímica de la ULL.	44
Ilustración II.18. Estación de ensayo de pila de combustible (izquierda) y placas de grafito con canales de flujo mecanizado (derecha).	45
Ilustración II.19. Variación del potencial en función del tiempo (izquierda) y voltamperometría típica (derecha).	46
Ilustración II.20. Onda de potencial típica en una cronoamperometría (izquierda) y respuesta (derecha).....	47
Ilustración II.21. Representación de Nyquist para impedancia de un proceso electroquímico (izquierda) y circuito equivalente (derecha).	48

Capítulo III: Electrocatalizadores basados en materiales grafénicos dopados con nitrógeno

Ilustración III.1. Configuraciones de los enlaces del nitrógeno en la red grafénica.....	58
Ilustración III.2. Mecanismo de descomposición térmica de la urea [Liu, 2011].....	59
Ilustración III.3. Estructura química del nitruro de carbono.	60
Ilustración III.4. Patrones de difracción por rayos X (izquierda) y detalle del pico 002 del carbono (derecha).	61
Ilustración III.5. Espectros Raman.	63
Ilustración III.6. Diagrama de barras de cociente ID/IG y La obtenido por espectroscopia Raman.	64
Ilustración III.7. Composición elemental	64
Ilustración III.8. Análisis termogravimétrico en atmósfera inerte.	65
Ilustración III.9. Espectros XPS de alta resolución para la zona N1s (a-e) y concentración de las especies de nitrógeno con respecto al contenido atómico total (f).	66

Ilustración III.10. Posición de las distintas especies de nitrógeno en CN (arriba) y NrGO (abajo) [Lemes, 2019].	67
Ilustración III.11. Imágenes de microscopía TEM.	68
Ilustración III.12. Isotermas de adsorción de nitrógeno (a) y diagrama de barras de área BET (b).	69
Ilustración III.13. Zonas de una curva de polarización para ORR en función del proceso de control de la corriente.	70
Ilustración III.14. LSV en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido 2 mV·s ⁻¹ .	71
Ilustración III.15. LSV en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a 1600 rpm. Velocidad de barrido 2 mV·s ⁻¹ .	72
Ilustración III.16. Representaciones de Koutecky-Levich a diferentes potenciales en 0,1 M NaOH.	73
Ilustración III.17. Representaciones de Tafel para la ORR en 0,1 M NaOH.	75
Ilustración III.18. Curvas de polarización para HER en 0,1 M NaOH. Velocidad de barrido 1 mV·s ⁻¹ .	77
Ilustración III.19. Representaciones de Tafel para la HER en 0,1 M NaOH.	79

Capítulo IV: Electrocatalizadores basados en materiales grafénicos dopados con boro, fósforo y azufre

Ilustración IV.1. Patrones de difracción por rayos X.	90
Ilustración IV.2. Detalle del pico de difracción 002 obtenido mediante XRD.	91
Ilustración IV.3. Espectros Raman de los MG dopados con boro.	92
Ilustración IV.4. Espectros Raman de los MG dopados con fósforo.	93
Ilustración IV.5. Espectros Raman de los MG dopados con azufre.	94
Ilustración IV.6. Diagrama de barras de cociente ID/IG y La obtenido por espectroscopia Raman.	94
Ilustración IV.7. Espectros XPS de alta resolución para la zona B1s.	95
Ilustración IV.8. Espectros XPS de alta resolución para la zona P2p de MG tratados con H3PO4 (a-b) y TPP (c-d).	96
Ilustración IV.9. Comparativa de espectros XPS de MG tratados con H3PO4 (a) y TPP (b).	97
Ilustración IV.10. Espectros XPS de alta resolución para la zona S2p.	98
Ilustración IV.11. Isotermas de adsorción de nitrógeno de MG dopados con boro (a), fósforo (b) y azufre (c) y diagrama de barras de área BET (d).	99

Ilustración IV.12. LSV de MG dopados con boro en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido en 2 mV·s ⁻¹	101
Ilustración IV.13. LSV de MG dopados con fósforo en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido en 2 mV·s ⁻¹	102
Ilustración IV.14. LSV de MG dopados con azufre en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido en 2 mV·s ⁻¹	102
Ilustración IV.15. LSV en 0,1 M NaOH saturado en oxígeno a 1600 rpm de MG dopados con boro (a), fósforo (b) y azufre (c). Velocidad de barrido 2 mV·s ⁻¹	103
Ilustración IV.16. Representaciones de Koutecky-Levich a diferentes potenciales en 0,1 M NaOH de los MG dopados con boro.....	104
Ilustración IV.17. Representaciones de Koutecky-Levich a diferentes potenciales en 0,1 M NaOH de los MG dopados con fósforo.	104
Ilustración IV.18. Representaciones de Koutecky-Levich a diferentes potenciales en 0,1 M NaOH de los MG dopados con azufre.	105
Ilustración IV.19. Representaciones de Tafel para la ORR en 0,1 M NaOH de los MG dopados con boro (a), fósforo (b) y azufre (c).....	106
Ilustración IV.20. Curvas de polarización para la HER en 0,1 M NaOH de los catalizadores de boro(a), fósforo(b) y azufre (c).	109
Ilustración IV.21. Representaciones de Tafel para la HER en 0,1 M NaOH de MG dopados con boro (a), fósforo (b) y azufre (c).	110

Capítulo V: Electrocatalizadores de metales de transición sobre material grafénico dopado con nitrógeno

Ilustración V.1. Difractogramas de los catalizadores de hierro sobre NrGO.	122
Ilustración V.2. Difractogramas de los catalizadores de cobalto sobre NrGO.	123
Ilustración V.3. Difractogramas de los catalizadores de hierro y cobalto sobre NrGO.	124
Ilustración V.4. Espectros Raman de primer orden de los materiales compuestos con hierro.	125
Ilustración V. 5. Espectros Raman de primer orden los materiales compuestos con cobalto.....	126
Ilustración V.6. Espectros Raman de primer orden de los catalizadores bimetalicos.	127
Ilustración V.7: Espectros Raman en zona de bajo desplazamiento de los catalizadores con hierro (a), con cobalto (b) y bimetalicos (c).....	128
Ilustración V.8. Espectros XPS survey de los catalizadores de hierro, cobalto y hierro-cobalto.	130

Ilustración V.9. Regiones Co2p y Fe2p de los catalizadores de hierro, cobalto y bimetálicos.	131
Ilustración V.10. Imágenes TEM de NrGO-Fe-TT (a), NrGO-Fe-TT-LA (b), NrGO-Co-TT (c), NrGO-Fe-Co-TT (d) y NrGO-Fe-Co-TT-LA (e)	133
Ilustración V.11. Dispersión de tamaño de partículas metálicas medido por TEM	134
Ilustración V.12. Isotermas de fisisorción de catalizadores de hierro (a), cobalto (b), hierro-cobalto (c) y área BET.	135
Ilustración V.13. LSV en oxígeno a diferentes velocidades de rotación de NrGO-Fe (a), NrGO-Fe-TT (b) y NrGO-Fe-TT-LA (c) y LSV en oxígeno a 1600rpm de los catalizadores de hierro y catalizador comercial de platino sobre carbono.	137
Ilustración V.14. Representaciones de Koutecky-Levich de los catalizadores con hierro: NrGO-Fe (a), NrGO-Fe-TT (b), NrGO-Fe-TT-LA (c).....	138
Ilustración V.15. Curvas de polarización para la ORR de catalizadores con cobalto a diferentes velocidades de rotación.	139
Ilustración V.16. Representaciones de Koutecky-Levich de los catalizadores con cobalto: NrGO-Co (a), NrGO-Co-TT (b), NrGO-Co-TT-LA (c).	140
Ilustración V.17. Curvas de polarización para la ORR de catalizadores con hierro y cobalto a diferentes velocidades de rotación.	141
Ilustración V.18. Representaciones de Koutecky-Levich de los catalizadores con hierro y cobalto: NrGO-Fe-Co (a), NrGO-Fe-Co-TT (b), NrGO-Fe-Co-TT-LA (c).	142
Ilustración V.19. Curvas de Tafel para ORR de los catalizadores con hierro (a), cobalto (b) y bimetálicos hierro-cobalto (c).....	143
Ilustración V.20. Ciclos realizados en los catalizadores para propiciar el envejecimiento de las muestras.....	145
Ilustración V.21. Curvas de polarización para la ORR a 1600rpm de NrGO-Fe-TT-LA (a), NrGO-Co-TT (b), NrGO-Fe-Co-TT-LA (c) tras varios ciclos.....	146
Ilustración V.22. Variaciones producidas durante el ensayo de envejecimiento en densidad de corriente (a), potencial de onset (b) y potencial a mitad de onda (c).....	147
Ilustración V.23. Espectros XPS antes y después de los procesos de envejecimiento en los catalizadores de Fe (a), Co (b) y Fe-Co (c-d).	148
Ilustración V.24. Espectros XPS de la región N1s antes y después de envejecimiento	149
Ilustración V.25. Imágenes TEM catalizadores NrGO-Fe-TT-LA fresco (a-b) y tras envejecimiento (c-d).....	151
Ilustración V.26. Imágenes TEM catalizadores NrGO-Co-TT fresco (a-b) y tras envejecimiento (c-d).....	152
Ilustración V.27. Imágenes TEM catalizadores NrGO-Fe-Co-TT-LA fresco (a-b) y tras envejecimiento (c-d).....	153

Ilustración V.28. Dispersión de tamaño de partículas obtenido en TEM de los catalizadores antes y después del proceso de envejecimiento.	154
Ilustración V.29. VCs (a) y y cronoamperometrías (b) realizadas con el catalizador de cobalto en celda de XPS/EC.	156
Ilustración V.30. Evolución de los espectros C1s (a) y Co2p (b) durante el ensayo del catalizador de cobalto en XPS/EC.	156
Ilustración V.31. Espectros XPS de región Co2p deconvolucionados antes de introducir en la celda (a), tras aplicar 0 V (b), tras aplicar -0,26 V (c) y tras aplicar -0,56 V (d). ...	157
Ilustración V.32. Evolución de espectros XPS de región N1s (a) y distribución de especies de nitrógeno durante ensayo XPS/EC.	158
Ilustración V.33. Voltametría cíclica y cronoamperometrías realizadas en experimento XPS/EC para NrGO-Fe-TT.	159
Ilustración V.34. Electrodo de trabajo del sistema XPS/EC con NrGO-Fe-TT durante la adquisición de espectros XPS.	160
Ilustración V.35. Espectros XPS de la zona de alta de resolución Fe2p de NrGO-Fe-TT obtenidos en sistema XPS/EC.	161
Ilustración V.36. Configuración de un electrodo en el MEA (izquierda) y curva característica de polarización en pila de combustible (derecha)(EG&G Technical Services Inc 2004).	162
Ilustración V.37. Curvas de polarización y densidad de potencia para catalizadores preparados con diferente cantidad de ionómero.	163
Ilustración V.38. Curvas de polarización voltaje/corriente y potencia/corriente medidas entre OCP y 0,1 V a 50°C.	164
Ilustración V.39. Curvas de polarización y densidad de potencia tras 5 y 10 ciclos de NrGO-Fe-TT (a), NrGO-Co-TT (b) y NrGO-Fe-Co-TT-LA (c) y pérdida de potencia con ciclos (d).	165
Ilustración V.40. Curvas de polarización para la HER de los catalizadores de hierro (a), cobalto (b) y bimetalicos hierro-cobalto (c).	168
Ilustración V.41. Representaciones de Tafel hacia la HER de los catalizadores de hierro (a), cobalto (b) y bimetalicos hierro-cobalto (c).	169
Ilustración V.42. Corrientes de reducción primer y segundo ciclo para catalizador NrGO-Fe-Co.	171
Ilustración V.43. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO800 mediante DEMS.	172
Ilustración V.44. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Fe-TT mediante DEMS.	172

Ilustración V.45. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Fe-TT-LA mediante DEMS.173

Ilustración V.46. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Co-TT mediante DEMS.173

Ilustración V.47. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Fe-Co-TT mediante DEMS.174

Ilustración V.48. Corrientes faradaicas e iónicas para la HER obtenidas en NrGO-Fe-Co-TT-LA mediante DEMS.174

Ilustración V.49. Pendientes de Tafel para HER obtenidas mediante corriente faradaica (a) e iónica (b).175

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo I: Introducción general y objetivos

Tabla I.1: Tipos de pilas de combustible y sus características principales [EG&G Technical Services Inc, 2004; Larminie, 2003]	9
Tabla I.2: Reacciones catódicas y anódicas en AEMFC y PEMFC.....	12

Capítulo II: Metodología experimental

Tabla II.1. Condiciones de trabajo en estación de ensayo de pila de combustible.	52
---	----

Capítulo III: Electrocatalizadores basados en materiales grafénicos dopados con nitrógeno

Tabla III.1. Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD y Raman.	62
Tabla III.2. Parámetros del análisis XPS.	66
Tabla III.3. Parámetros de interés para ORR.	75
Tabla III.4. Parámetros de interés para HER.....	79

Capítulo IV: Electrocatalizadores basados en materiales grafénicos dopados con boro, fósforo y azufre

Tabla IV.1. Parámetros estructurales obtenidos mediante XRD y Raman.....	92
Tabla IV.2. Composición de MG dopados con azufre obtenida mediante análisis elemental.....	95
Tabla IV.3. Composición de MG dopados con boro obtenida mediante XPS.	95
Tabla IV.4. Composición de MG dopados con fósforo obtenida mediante XPS	97
Tabla IV.5. Composición de MG dopados con azufre obtenida mediante XPS.....	98
Tabla IV.6. Parámetros de interés para ORR.	107
Tabla IV.7. Parámetros de interés para HER.	111

Capítulo V: Electrocatalizadores de metales de transición sobre material grafénico dopado con nitrógeno

Tabla V.1. Parámetros de cristal de los catalizadores obtenidos por XRD.....	124
Tabla V.2. Parámetros estructurales obtenidos mediante espectroscopia Raman.....	126

Tabla V.3. Composición elemental en porcentaje en peso, obtenida por SEM-EDX e ICP.	129
Tabla V.4. Composición elemental en porcentaje atómico obtenida por XPS.	130
Tabla V.5. Parámetros de interés en ORR para los catalizadores.	144
Tabla V.6. Composición de la región N1s de los espectros XPS.	150
Tabla V.7. Parámetros de interés para la HER de los catalizadores metálicos.	170
Tabla V.8. Comparativa resultados tratamiento Tafel mediante sistema DEMS.....	176

ACRÓNIMOS Y SIGLAS

AE	Electrolizadores de electrolito líquido alcalino
AFC	Pilas de combustible alcalinas
AEME	Electrolizadores de membrana de intercambio alcalina
AEMFC	Pilas de combustible de membrana de intercambio aniónico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CN	Nitruro de carbono
CVD	Deposición química de vapor
DAFC	Pilas de combustible de alcohol directo
DEMS	Espectroscopía de masas diferencial electroquímica
DFT	Teoría del funcional de la densidad
EC	Electroquímica
ECS	Electrodo de calomelano saturado
EDX	Espectroscopia dispersiva de rayos X
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
FC	Pila de combustible
FCEV	Vehículo eléctrico de pila de combustible
FCTS	Estación de ensayo de pila de combustible
GDL	Capa difusora de gas
GO	Óxido de grafeno
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
HOR	Reacción de oxidación de hidrógeno
ICB	Instituto de Carboquímica
IEA	Agencia Internacional de la Energía

INA	Instituto de Nanociencia de Aragón
IPA	Isopropil alcohol
IRENA	Agencia Internacional de las Energías Renovables
IUPAC	Unión internacional de Química pura y aplicada
LSV	Voltametría de barrido lineal
MCFC	Pilas de combustible de carbonato fundido
MEA	Ensamblaje membrana electrodo
MG	Material grafénico
MITECO	Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico
NPMC	Catalizadores de metales no nobles
NrGO	Óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno
OCP	Potencial a circuito abierto
ODM	Objetivos de Desarrollo del Milenio
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
OER	Reacción de evolución de oxígeno
ONU	Organización de las Naciones Unidas
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
PAFC	Pilas de combustible de ácido fosfórico
PEEK	Polieteretercetona
PEFC	Pilas de combustible de electrolito polimérico
PEME	Electrolizadores de membrana de intercambio protónica
PEMFC	Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico
PTFE	Politetrafluoroetileno
RDE	Electrodo de disco rotatorio
rds	Etapa limitante de la velocidad
rGO	Óxido de grafeno reducido

RHE	Electrodo reversible de hidrógeno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SOE	Electrolizadores de óxido sólido
SOFC	Pilas de combustible de óxido sólido
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis por termogravimetría
TPD	Desorción a temperatura programada
TPP	Trifenilfosfina
UHV	Ultra alto vacío
VC	Voltametría cíclica

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

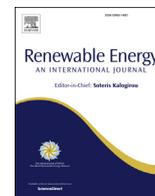
A	Área de electrodo
α_a	Coeficiente de transferencia para la reacción anódica
α_c	Coeficiente de transferencia para la reacción catódica
C_0	Concentración de las especies activas en electrolito
D_0	Coeficiente de difusión
dec	Década
E	Potencial
E^0	Potencial en condiciones estándar
F	Constante de Faraday
i_d	Densidad de corriente de difusión
i_k	Densidad de corriente cinética
i_o	Densidad de corriente de intercambio
K	Constante de equilibrio químico
n	Número de electrones involucrados en una reacción
η	Sobrepotencial
R	Constante de los gases ideales
ν	Viscosidad cinemática del electrolito
ω	Velocidad de rotación

REACTIVOS

Para los ensayos de síntesis y caracterización utilizados en esta Tesis doctoral se utilizaron los siguientes reactivos.

Nombre	Fórmula	Casa comercial	Pureza	Ref. fabricante
Grafito	C	Sigma-Aldrich		282863
Permanganato de potasio	KMnO ₄	Panreac	>99%	141527
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Panreac	96%	131058
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Panreac	33%	141077
Urea	NH ₂ CONH ₂	Sigma-Aldrich	≥98%	U5378
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	Sigma-Aldrich	≥99,5%	B0394
Ácido ortofosfórico	H ₃ PO ₄	Sigma-Aldrich	≥99%	79622
Trifenilfosfina	(C ₆ H ₅) ₃ P	Sigma-Aldrich	99%	T84409
Azufre elemental	S	Sigma-Aldrich	99,998%	213292
Cloruro de hierro (II)	FeCl ₂ * 4H ₂ O	Sigma-Aldrich	98%	220299
Cloruro de cobalto (II)	CoCl ₂ * 6H ₂ O	Sigma-Aldrich	98%	255599
Borohidruro de sodio	NaHBO ₄	Sigma-Aldrich	99%	213462
Hidróxido de sodio	NaOH	Panreac	98%	131687
Ácido perclórico	HClO ₄	Panreac	60%	131054
Ácido nítrico	HNO ₃	Labkem	65%	231-714-2
Hidróxido de sodio	NaOH	Alfa Aesar	99,99%	45780
Solución de Nafion® 5%		Sigma-Aldrich	5%	
2-propanol	CH ₃ CHOHCH ₃	Panreac	99,8%	131090
Papel de carbón Sigracet® 39 BC		SGL Carbon		
Fumion® FAA-3-SOLUT-10		Fumatech	10%	
Fumasep® FAA-3-20		Fumatech		
Nitrógeno	N ₂	Carbueros metálicos	99,999%	
Oxígeno gas	O ₂	Carbueros metálicos	99,999%	
Hidrógeno gas	H ₂	Carbueros metálicos	99,999%	
Platino 40% en negro de carbono HISPEC® 4000	Pt/C	Johnson Matthey		
Carbono disulfuro	CS ₂	Panreac	99,5%	161244
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Panreac	96%	141085

PUBLICACIONES



Bifunctional N-doped graphene Ti and Co nanocomposites for the oxygen reduction and evolution reactions

J.M. Luque-Centeno^{a, b}, M.V. Martínez-Huerta^{a, **}, D. Sebastián^{b, *}, G. Lemes^{b, c},
E. Pastor^c, M.J. Lázaro^{b, ***}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain

^b Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain

^c Departamento de Química, Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología (IMN), Universidad de La Laguna (ULL), Apartado 456, 38200, La Laguna, Tenerife, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 November 2017

Received in revised form

22 January 2018

Accepted 15 February 2018

Available online 22 February 2018

Keywords:

Electrocatalyst

Oxygen reduction

Oxygen evolution

N-doped graphene

Titanium

Cobalt

ABSTRACT

Developing efficient, durable, and low cost catalysts based on earth-abundant elements for the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) is essential for renewable energy conversion and energy storage devices. We report herein a simple one-pot procedure for the synthesis of non-precious metals N-doped graphene composites employing urea as nitrogen source, and their application as bifunctional catalysts for both the ORR and OER in alkaline environment. In this study, the effects of the addition of Ti and Co on the structure and performance of the N-doped graphene composites are investigated. The incorporation of Ti leads to a composite with both anatase and rutile TiO₂ crystalline phases as well as Ti³⁺ species stabilized upon hybridization with N-doped reduced graphene oxide. The ORR onset potential for the Ti-based composite is 0.85 V (vs. RHE) and the number of electrons transferred is 3.5, showing superior stability than Pt/C after accelerated potential cycling in alkaline solution. However, this composite shows low activity and stability for the OER. On the other hand, the composite consisting of metallic Co and Co₃O₄ nanocrystals grown on N-doped reduced graphene oxide exhibits the best performance as bifunctional catalyst, with ORR and OER onset potentials of 0.95 V and 1.51 V (vs. RHE), respectively, and a number of electrons transferred of 3.6 (ORR). The results reveal the presence of important structural features such as metallic Co as the predominant crystalline component, amorphous Co₃O₄ phase and the coordination of Co-N-doped graphene. All of them seem to be fundamental for the high activity and stability towards ORR and OER.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Oxygen reduction (ORR) and evolution (OER) reactions are undoubtedly the most important electrochemical reactions associated with energy conversion and storage technologies, such as fuel cells or water electrolyzers, and the combination of both systems: unitized regenerative fuel cells (URFCs) [1,2]. However, the sluggish kinetics of these reactions in acid environment at low temperature requires a large quantity of precious metals (e.g. Pt, Ir or Ru) to enhance reaction activity and durability [3–8]. The

utilization of anion exchange membranes presents several potential advantages compared to its acidic Nafion-based counterpart, including improved kinetics of electrochemical reactions, materials stability, and easy water management [9–12]. Therefore, anion exchange membrane fuel cells and electrolyzers may hold great potential in the near future, providing an opportunity to use a host of non-platinum group metal catalysts [13]. Furthermore, anion exchange membranes unitized regenerative fuel cells (AEM-URFCs) have attracted attention in recent years because they involve interconversions between H₂, O₂, and H₂O in a single system [14,15]. AEM-URFCs possess high specific energy, enjoy economies-of-scale advantages, are modular in nature, and require only environmentally benign and inexpensive reactants. This electrochemical system constitutes a promising technology for large-scale energy storage, which is extremely necessary when renewable and intermittent energy sources are used.

* Corresponding author.

** Corresponding author.

*** Corresponding author.

E-mail addresses: mmartinez@icp.csic.es (M.V. Martínez-Huerta), dsebastian@icb.csic.es (D. Sebastián), mlazaro@icb.csic.es (M.J. Lázaro).

The rational design of superb catalysts with earth-abundant elements, superior reactivity, and sufficient stability under operating conditions, which are also bifunctional catalysts for both ORR and OER, is of urgent importance for the development of oxygen electrochemistry-involved devices [16]. Typically, good catalysts for ORR tend to exhibit poor OER performance and vice versa. Among all the nonprecious metal catalysts formulations studied, carbon-based catalysts hold the greatest promise to replace precious metals in the future due to their low-cost [1,17–19]. In particular, N-doped carbon nanocomposites and earth-abundant transition metals have demonstrated remarkably improved catalytic activity and stability in alkaline electrolyte [1,16]. The electrocatalytic active sites are formed by the coordination of metal-nitrogen-carbon (Me-N-C) species (Me = Co, Fe, Ni, Mn, etc.), where the morphology of carbon matrix has a determining role on activity (e.g. nanotubes, graphene) [17,20–22]. Depending on the nano-carbon structure and transition metal, a synergetic effect towards enhanced performances can be observed. Synthesis conditions like the number of heat treatments in nitrogen-rich atmosphere or their temperature, undoubtedly influence the physico-chemical features of the electrocatalysts and, in turn, the electroactivity [23–25]. The interaction between d-electrons of metal moieties and π -electrons in the carbon basal plane modify the local electronic structure of the active sites, leading to a favorable adsorption of intermediates and a higher activity [16,26–29].

Among these materials, cobalt-based N-doped carbon catalysts have attracted particular attention due to their low cost, high abundance and appropriate features to act as bifunctional catalysts for both the ORR and the OER [17,23,30–34]. However, a good understanding of the structure-activity relationship of these composites for ORR and OER under harsh operating conditions is still to be achieved. In contrast, only a few research works have been reported with the application of titanium species as bifunctional electrocatalysts [7,8,35]. In these works, platinum is the active site, which is supported on TiN, TiCN or TiC materials. Furthermore, the low intrinsic conductivity and poor reactivity of TiO₂ are believed to hamper the efficient application of this material in electrocatalytic applications that require fast electron transport [36].

Herein, a simple one-pot method was investigated to synthesize nanocomposites of Co and Ti with N-doped graphene using urea as nitrogen source. Both composites have been characterized and tested as bifunctional catalysts for both the ORR and the OER under alkaline conditions. Additionally, accelerated durability tests have been performed in order to investigate the behavior of the systems under harsh conditions of applied potential.

2. Experimental

2.1. Chemicals and reagents

Graphite powder (>99.8% purity, particle size <20 μm), KMnO₄ (>99.8% purity), cobalt (II) chloride hexahydrate (CoCl₂·(H₂O)₆, >97% purity), urea (CH₄N₂O, >98% purity) and sodium hydroxide (NaOH, 99.99%) were obtained from Sigma-Aldrich. Concentrated H₂SO₄ (96%) and H₂O₂ (30% v/v) were provided by Merck and Foret, respectively. Titanium (IV) n-butoxide (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, >99% purity) and iridium (IV) oxide (IrO₂, 99% purity) were purchased from Alfa Aesar. Ethanol Absolute (CH₃CH₂OH, 96% purity) was acquired from Panreac. The commercial Pt/C catalyst with 20 wt% Pt was purchased from the Johnson Matthey Corp. All the chemicals were used as received without further purification. Ultrapure water (18.2 M Ω cm) through Millipore system (Milli-Q[®]) was used in all the experiments.

2.2. Composites synthesis

Graphene oxide (GO) was synthesized from the graphite powder by a modified Hummer's method [37,38]. For the synthesis of the composites, 0.4 g of GO was dispersed in ethanol (3 mL) by ultrasonication for 3 h. Then, an appropriate amount of metal precursor was added slowly to the solution, which was stirred for 30 min and sonicated for additional 30 min. After that, 2 g of urea was added to the mixture solution. Metal to urea molar ratio was kept at 1:20. This solution was stirred until urea was completely solubilized, which was left overnight to complete the gel formation. Finally, the gel was transferred to a quartz tubular reactor, heated at rate of 3 °C·min⁻¹ and annealed at 800 °C for 2 h under N₂ atmosphere. The obtained material was thoroughly washed with water and acetone in order to remove impurities. The as-obtained composites were labeled as Ti/NrGO and Co/NrGO.

2.3. Physicochemical characterization

Non-metal composition was determined by elemental analysis in a Thermo Flash 1112 analyzer. Metal amount was determined by inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP-OES) using a SPECTROBLUE AMETEK spectrometer.

The crystalline structure of the materials was determined by X-ray diffraction (XRD), using a Bruker D8 Advance polycrystalline powder X-ray diffractometer with a Cu K α source. Chemical surface composition was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with a OMICRON ESCA + spectrometer with dual x-ray source (MgK α = 1253.6 eV, AlK α = 1486.6 eV). CasaXPS software was used for obtaining atomic percentage compositions, using Gauss-Lorentz equations with the Shirley-type background. A 70%/30% Gaussian/Lorentzian line shape was used to evaluate peaks position and areas of the high-resolution spectra. Accurate binding energies (± 0.2 eV) were determined by referencing to the C 1s peak at 284.6 eV.

Raman spectra were recorded at room temperature with a Renishaw in Via Raman Microscope spectrometer equipped with a laser beam emitting at 532 nm and 5 mW output power. A HRTEM JEOL 2100F operating at an accelerating voltage of 200 kV was used to obtain transmission electronic microscope (TEM) images, which allows evaluating the morphology and the metallic nanoparticles size in the catalysts. The particle size distribution of each catalyst was calculated using frequency count method of Origin program measuring the diameter of at least 200 metallic nanoparticles. Scanning electron microscope (SEM) images were recorded using a Hitachi instrument, model TM-1000.

2.4. Electrochemical characterization

All electrochemical measurements were performed at room temperature in a three-electrode system controlled by a potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N. A reversible hydrogen electrode (RHE) in the supporting electrolyte was used as reference electrode while a high surface glassy-carbon rod was employed as counter electrode. For the working electrode, a rotating ring disk electrode (RRDE) with a Pt ring and a glassy carbon disk of 5 mm of diameter (area = 0.196 cm²) was used. The working electrode was prepared by depositing 30 μL of catalytic ink onto the glassy carbon area. This catalyst ink was prepared by sonicating 4 mg of catalyst with 15 μL of Nafion[®] (5 wt%, Sigma-Aldrich), for a Nafion-to-catalyst mass ratio of 0.175:1, and 385 μL of a mixture of isopropanol (IPA) and ultrapure water (IPA:H₂O, 3:2). The supporting electrolyte was a 0.1 M NaOH aqueous solution. N₂ (99.99% Air Liquide) was employed to deoxygenate all solutions. O₂ (99.995% Air Liquide) was employed to obtain a saturated solution for the oxygen reduction reaction studies. Before electrocatalytic

studies, all composites were submitted to activation process based on 50 cyclic voltammograms (CVs) between 0.05 and 1.2 V vs RHE at a scan rate of 0.1 V s^{-1} in deaerated supporting electrolyte. After that, a blank voltammetry between the same potential limits in N_2 at 0.02 V s^{-1} was recorded.

To determine the electrocatalytic activity of the catalysts two main reactions were studied: the ORR and the OER. The ORR activity was tested with a polarization curve between 1.0 and 0.05 V vs. RHE (negative going scan) obtained at a scan rate of 0.005 V s^{-1} while continuously flowing O_2 . Prior to ORR polarization curves, all the composites were maintained at 1.0 V for 60 s. This study was performed at different electrode rotation speeds (rpm) to calculate the number of electrons using Koutecký-Levich plots. The measurement was performed keeping the ring at 1.2 V vs. RHE in order to detect H_2O_2 formation. For the OER measurement, a polarization curve between 0.7 and 1.8 V vs. RHE (positive going scan) was recorded at 0.005 V s^{-1} and 1600 rpm. In this case, the ring was kept at 0.4 V vs. RHE (for quantification of the evolved O_2 by ORR) [7].

In order to investigate the stability of the catalysts, two essays were performed considering both ORR and OER reactions. For the ORR, 6500 cycles were performed by triangular potential cycling between 0.4 and 0.9 V vs. RHE at a scan rate of 0.2 V s^{-1} . After that, the ORR polarization curve was performed to compare this signal with initial results. For the OER, the stability was assessed by a chronopotentiometric procedure consisting of on/off rectangular cycles, maintaining 5 mA cm^{-2} of current density for 180 s followed by a period of 90 s at zero current, with a cut-off potential of 1.9 V vs. RHE [39–41].

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characterization of Ti/NrGO and Co/NrGO composites

Elemental analysis and ICP-OES values of Co/NrGO and Ti/NrGO are given in Table 1. Chemical analysis shows similar amount of metal loading and metal to carbon atomic ratio. However, elemental analysis reveals higher nitrogen content in the bulk material for the cobalt-based composite, from 2 wt% in Ti/NrGO to 9 wt% in Co/NrGO. Considering that the same procedure was used for both composites, it appears that cobalt aids in fixing nitrogen to the composite in a larger extent than titanium.

The morphology of the composites was investigated by SEM. Fig. 1 displays SEM images of Ti/NrGO (A) and Co/NrGO (B). Both composites show metal nanoparticles anchored on the N-doped reduced graphene oxide sheets. In general, the dispersion of the metal nanoparticles seems uniform in both catalysts with some agglomerates of small particles observed at low magnification SEM captures. However, both composites present great differences when observed by TEM. As shown in Fig. 1C and E, TEM images of Co/NrGO show metal nanoparticles with an average diameter of 60 nm (histogram inserted in Fig. 1E), while the average particle size of the Ti/NrGO corresponds to 7 nm (Fig. 1D and F, histogram inserted in Fig. 1F).

The structures of the composites and graphene oxide (GO) were investigated by means of XRD (Fig. 2A). GO exhibits an intense peak

at $2\theta = 10.8^\circ$ corresponding to the increased interlayer spacing of graphite due to the intercalation of oxygen-containing functional groups and water between the graphitic layers [42]. However, during the synthesis process of the Ti/NrGO and Co/NrGO composites, the diffraction peak of graphene oxide at 10.8° is considerably shifted to a higher 2θ angle of 26.6° , which can be attributed to disordered layers of graphitic carbon from graphene (JCPDS 13–0148) [43]. That means that the GO is converted to reduced graphene oxide (rGO), and at the same time, urea is carbonized to obtain nitrogen doped carbon (NrGO). Co/NrGO composite shows diffraction peaks at 2θ angles of 44.3° , 51.6° and 75.9° corresponding to cobalt with face-centered cubic structure (JCPDS 15–0806). These peaks correspond to the (111), (200) and (220) crystalline lattice facets, respectively, of metallic cobalt indicating that metallic Co is the dominant form of the crystalline component [31]. The X-ray diffraction pattern of the Ti/NrGO composite (Fig. 2A) exhibits the diffraction peaks attributable to TiO_2 -Anatase (JCPDS 89–4921) and TiO_2 -Rutile phases (JCPDS 89–4202).

The structural and morphological features of the composites were further investigated using Raman spectroscopy. The corresponding spectra of Co/NrGO, Ti/rGO and graphene oxide are displayed in Fig. 2B. Both composites show two well-defined bands corresponding to the D and G bands of graphene which appear at around 1580 cm^{-1} and 1350 cm^{-1} , respectively. As is known, the G band related to the E_{2g} vibration mode of sp^2 carbon domains can be used to explain the degree of graphitization, while the D band is associated with structural defects and partially disordered structures of the sp^2 domains [44]. The extent of defects in the composites is quantified by estimating the relative intensities of these two bands (I_D/I_G ratio). For Co/NrGO and Ti/NrGO composites, the I_D/I_G values are 0.98 and 1.00, respectively, being slightly larger than graphene oxide ($I_D/I_G = 0.89$). This indicates that the density of defects of the resultant NrGO phase is similar between both composites and slightly larger for the graphene oxide used as precursor. It appears that the synthesis of composites introduced more surface defects, which could positively contribute to the electroactivity [45]. Furthermore, Raman bands at 476 cm^{-1} and 681 cm^{-1} in Co/NrGO composite can be assigned to F_{12g} and A_{1g} modes, respectively, of Co_3O_4 nanoparticles [46–48]. The presence of anatase and rutile phases of titania are also confirmed in the Raman spectrum of Ti/NrGO composite (Fig. 2B). Weak Raman bands at 143, 199, 395 and 632 cm^{-1} are attributed to anatase phase of titania, while the presence of intense Raman bands at 243, 442 and 611 cm^{-1} can be related to the rutile phase of TiO_2 [49,50].

The nature of the surface species of the composites was investigated by XPS analysis (Fig. 3). The high-resolution XPS spectrum of the N 1s peak of Ti/NrGO (Fig. 3A) and Co/NrGO (Fig. 3B) composites reveals four components with the binding energies centered at about 398.1, 399.3, 400.7 and 402 eV, corresponding to pyridinic N, pyrrolic N, quaternary N and oxidized N, respectively. Moreover, Ti/NrGO shows an additional component centered at 396.5 eV assigned to N-Ti interaction.

Fig. 3C displays the Ti 2p XPS spectrum of Ti/NrGO composite. This spectrum shows a structure of two overlapping doublets. The Ti 2p_{3/2} peak centered at 459.1 eV is attributed to Ti^{4+} state [51]. Upon comparison with a pristine TiO_2 sample [52,53], it is observed that the signal is slightly shifted from the corresponding 458.5 eV peak to higher energy region. The shift of binding energy towards the higher energy region can be attributed to the transfer of electron density from Ti to NrGO in the prepared Ti/NrGO composite. Additionally, a shoulder peak at 456.9 eV is assigned to Ti^{3+} defects [51,54]. Ti^{3+} species on the surface or in bulk TiO_2 are known to be unstable and easily oxidized upon calcination. However, these species are believed to be stabilized upon hybridization with N-doped reduced graphene oxide in our composite.

Table 1
Metal loading (from ICP-OES) and elemental analysis (Me = Ti or Co).

Sample	Metal loading (wt%)	C (wt%)	N (wt%)	Me/C atomic ratio
Ti/NrGO	22	54	2	0.1
Co/NrGO	25	59	9	0.09

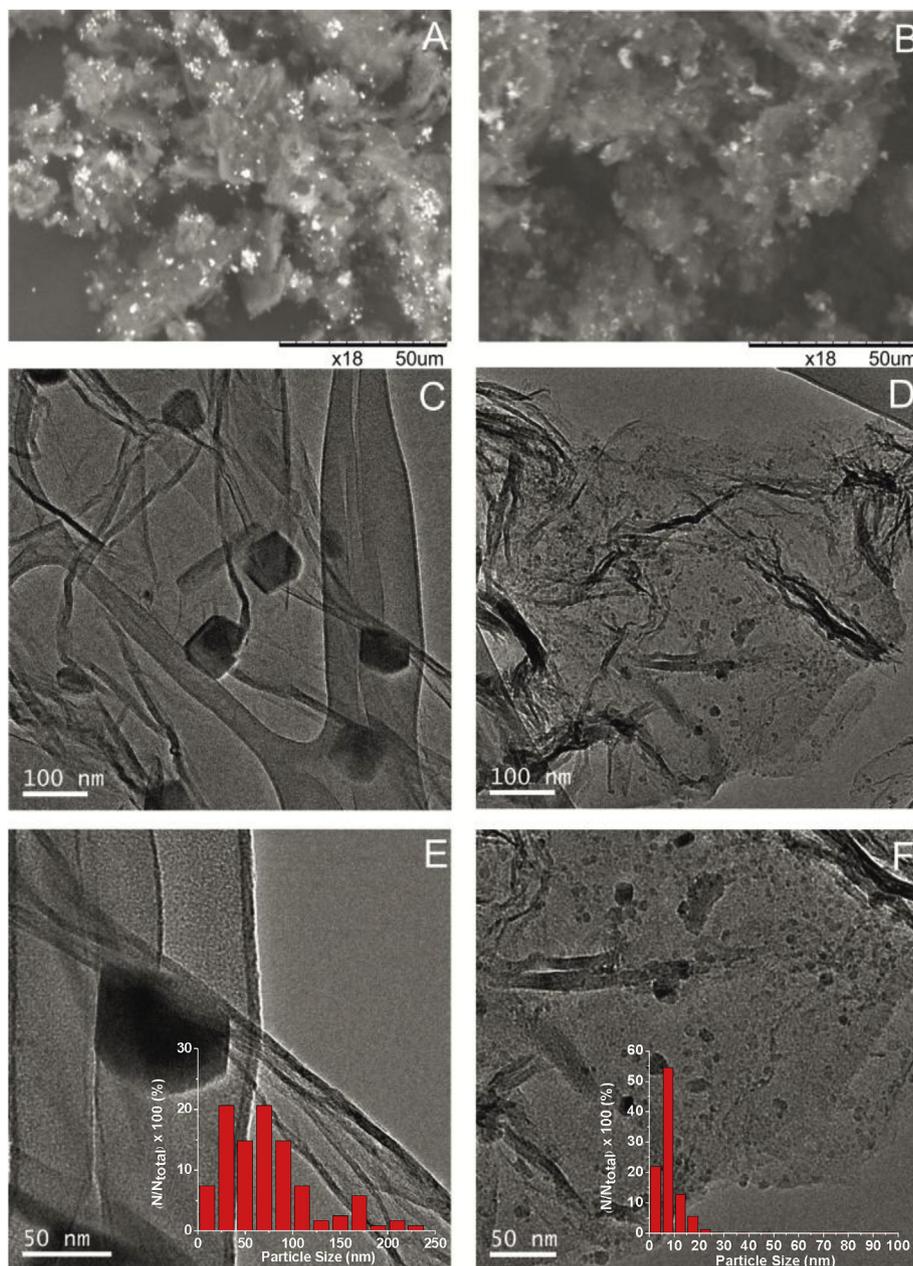


Fig. 1. SEM images of Co/NrGO (A) and Ti/NrGO (B). TEM images of Co/NrGO (C and E) and Ti/NrGO (D and F). The insets are metal particle size distribution histograms of Co/NrGO (E) and Ti/NrGO (F).

Fig. 3D shows the Co 2p XPS spectrum of the Co/NrGO composite, which shows a complex structure of four overlapping doublets that can be ascribed to different contributions. The deconvolution of Co 2p profiles includes two pairs of spin-orbit doublet 2p_{3/2} and 2p_{1/2} implying the coexistence of Co²⁺ and Co³⁺ [17]. The first doublet of Co 2p_{3/2} and Co 2p_{1/2} at 781.1 eV and 796.1 eV respectively (separated by 15.03 eV) is related to Co₃O₄ [55]. The second doublet at 784.6 eV of Co 2p_{3/2} is associated to Co²⁺. The doublet centered at 787.5 eV could indicate the existence of Co-N bond [56,57], and the Co 2p_{3/2} peak at 791.2 eV is assigned to shake-up (satellite) type peak, which indicates the presence of spinel Co₃O₄ with Co²⁺ in a tetrahedral coordination and an octahedral coordinated Co³⁺ [58].

For better insight, the weight percentages of the elements are quantified using XPS and the corresponding values of atomic ratio Me/N and Me/C are presented in Table 2. The content of surface

metal estimated from the XPS analysis is found to be 17 wt% for Ti/NrGO and 24 wt% for Co/NrGO. Both composites present similar atomic ratio Me/N and Me/C close to 0.9 and 0.08, respectively. The percentage of each type of nitrogen, titanium, cobalt and carbon species has been estimated by evaluating the total area of the individual peaks in the deconvoluted N 1s, Ti 2p, Co 2p and C 1s respectively (Table 2). Comparing the Me/C ratio from XPS (Table 2) and EA/ICP-OES (Table 1), it appears that surface concentration is approximately the same as bulk concentration of metal species.

3.2. Electrochemical characterization of composites towards oxygen reduction reaction (ORR)

The electrocatalytic activity of Ti/NrGO and Co/NrGO composites for the ORR was investigated by cyclic voltammetry in 0.1 M NaOH aqueous solution (deaerated or saturated with O₂) and idle mode

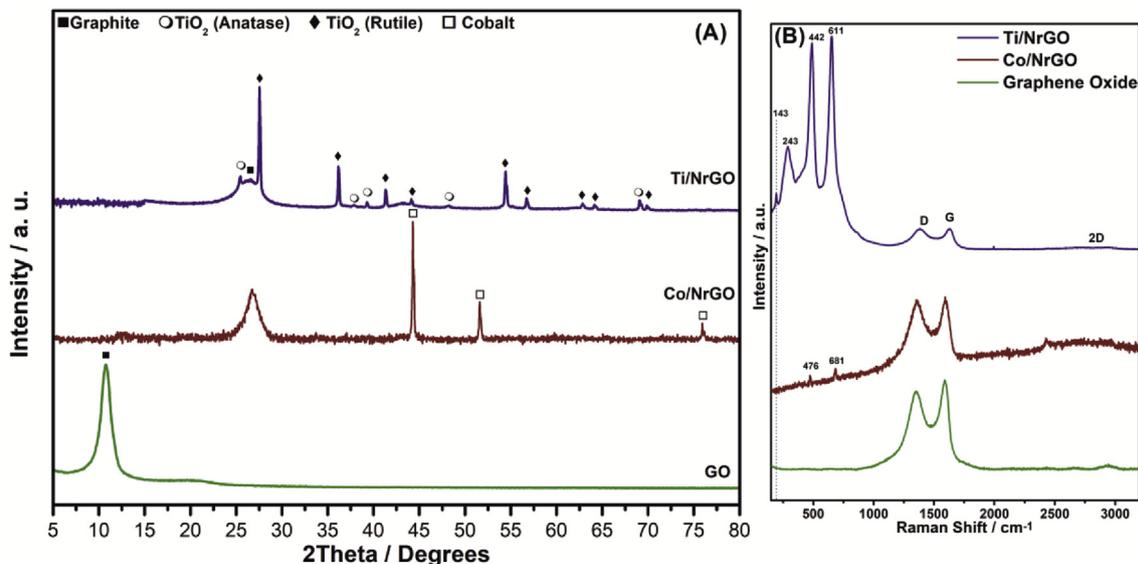


Fig. 2. (A) XRD patterns of GO, Ti/NrGO and Co/NrGO; (B) Raman spectra of Co/NrGO, Ti/NrGO and graphene oxide.

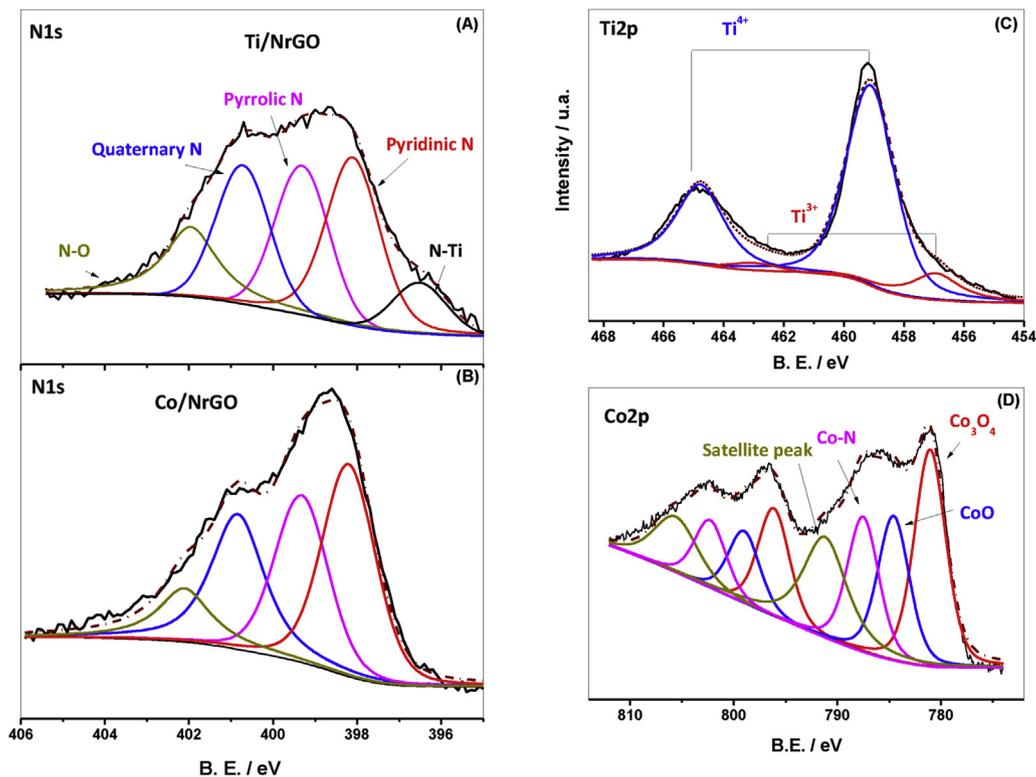


Fig. 3. XPS high resolution spectra of: N1s of Ti/NrGO (A) and Co/NrGO (B) composites, Ti2p of Ti/NrGO composite (C) and Co2p of Co/NrGO composite (D).

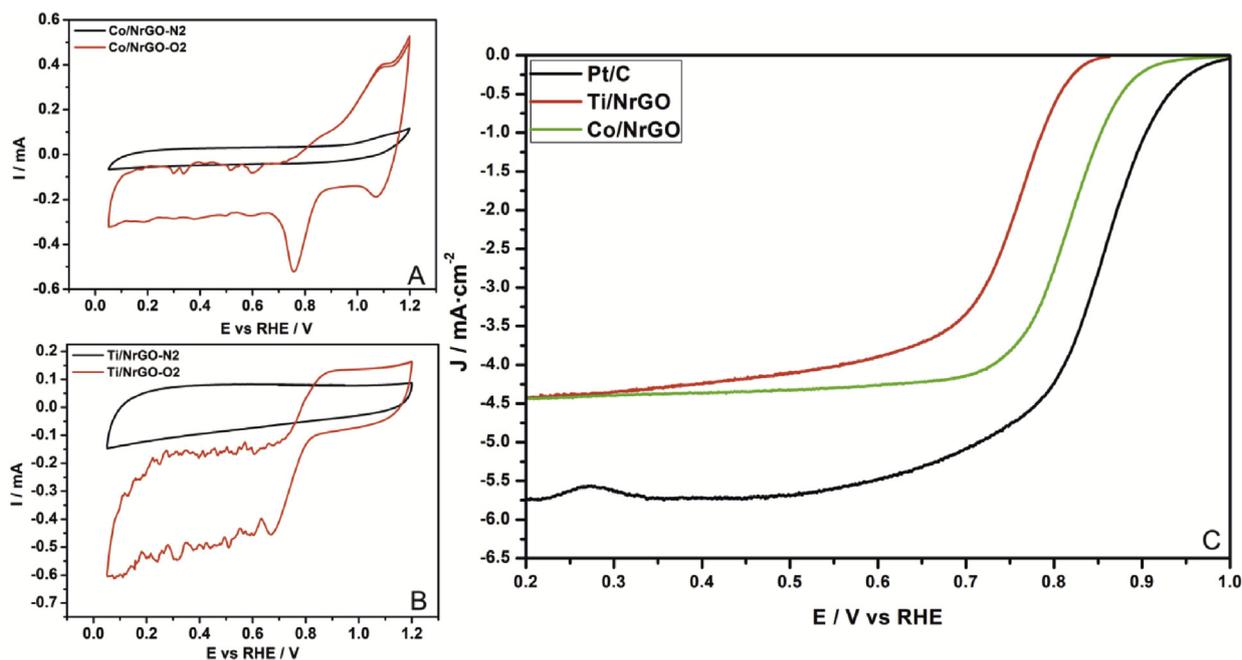
(no rotation). As shown in Fig. 4A and B, the CVs of the composites obtained in deaerated solution show a featureless voltammetric current, while their corresponding CVs obtained in O_2 -saturated solution exhibit cathodic peaks corresponding to the reduction of O_2 . This clearly indicates that both composites are electrochemically active for the ORR.

The cathodic sweep branch of Ti/NrGO and Co/NrGO composites recorded in O_2 -saturated alkaline medium at a rotation rate of 1600 rpm is shown in Fig. 4C. A commercial Pt/C (20 wt% Pt, Johnson & Matthey) catalyst was added for comparison. The

voltammogram recorded in the deaerated electrolyte was used to subtract the capacitive current contribution from the curve measured in presence of O_2 . As evidenced in Fig. 4C, Pt/C shows the most positive onset potential, while the onset potential of the Co/NrGO is approximately 100 mV more positive than the one obtained with the Ti/NrGO composite (Table 3). Therefore, the ORR activity of the Co/NrGO is enhanced in comparison with the Ti/NrGO. It is well-known that nitrogen-doped carbon with transition metals such as Fe or Co presents a good catalytic activity for the ORR in alkaline electrolyte [29,31,59]. The enhanced electroactivity

Table 2
Summary of XPS data of the electrocatalysts (relative percentages in parenthesis).

Catalyst	BE (eV) N1s	BE (eV) Co2p3/2	BE (eV) Ti2p3/2	Surface metal loading (%wt)	Surface atomic ratio	
					Me/N	Me/C
Ti/NrGO	396.5 (8) 398.1 (30) 399.3 (24) 400.7 (22) 401.9 (16)	—	456.9 (12) 459.1 (88)	17	0.91	0.07
Co/NrGO	398.2 (35) 399.3 (26) 400.8 (27) 402.1 (12)	781.1 (43) 784.5 (29) 787.5 (28)	—	24	0.96	0.09

**Fig. 4.** Cyclic voltammeteries in N₂ and O₂ comparison of Ti/NrGO (A) and Co/NrGO (B) in 0.1 M NaOH at a scan rate of 0.02 V s⁻¹. ORR linear voltammeteries of Co/NrGO, Ti/NrGO and commercial Pt/C catalyst (C) in 0.1 M NaOH, at a scan rate of 0.005 V s⁻¹ and at rotation rate of 1600 rpm.**Table 3**
Electrokinetic parameters from ORR and OER electrochemical characterization.

Sample	E _{onset} ORR (V)	E _{1/2} (V)	n (electron transfer)	ΔE _{1/2} after 6500 cycles (mV)	E _{onset} OER (V)
Ti/NrGO	0.85	0.75	3.5	8	1.65
Co/NrGO	0.95	0.81	3.6	13	1.51
Pt/C	1.00	0.85	4.0	120	na
IrO ₂	na	na	na	na	1.53

na = not applicable.

of the Co-based composite compared to the Ti-based one could be thus attributed to an improved kinetics for the catalytic sites derived from cobalt species [60]. Both in-house prepared NrGO-based catalysts present a lower net limiting diffusion current density (about -4.5 mA cm^{-2}) compared to Pt/C (-5.7 mA cm^{-2}), which is directly ascribed to a lower number of transferred electrons, according to the Levich equation, and as will be demonstrated by using Koutecký-Levich plots.

To gain insight into the electron-transfer kinetics involved in the ORR, polarization curves of the catalysts in O₂-saturated 0.1 M NaOH solution were measured at various rotation rates. Fig. 5A and B display the voltammetric profiles of the polarization curves of Co/

NrGO and Ti/NrGO composites, respectively. Both catalysts show an increased current intensity with increasing rotation rate due to the enhancement of the oxygen diffusion. For the study of the number of transferred electrons (n), Koutecký-Levich (K-L) plots derived from the ORR polarization curves have been plotted in Fig. 5C and D [61], following the K-L equation (Equation (1)):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62 n F C_{O_2} D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \quad (1)$$

where j is the experimental current density, j_k is the kinetic current

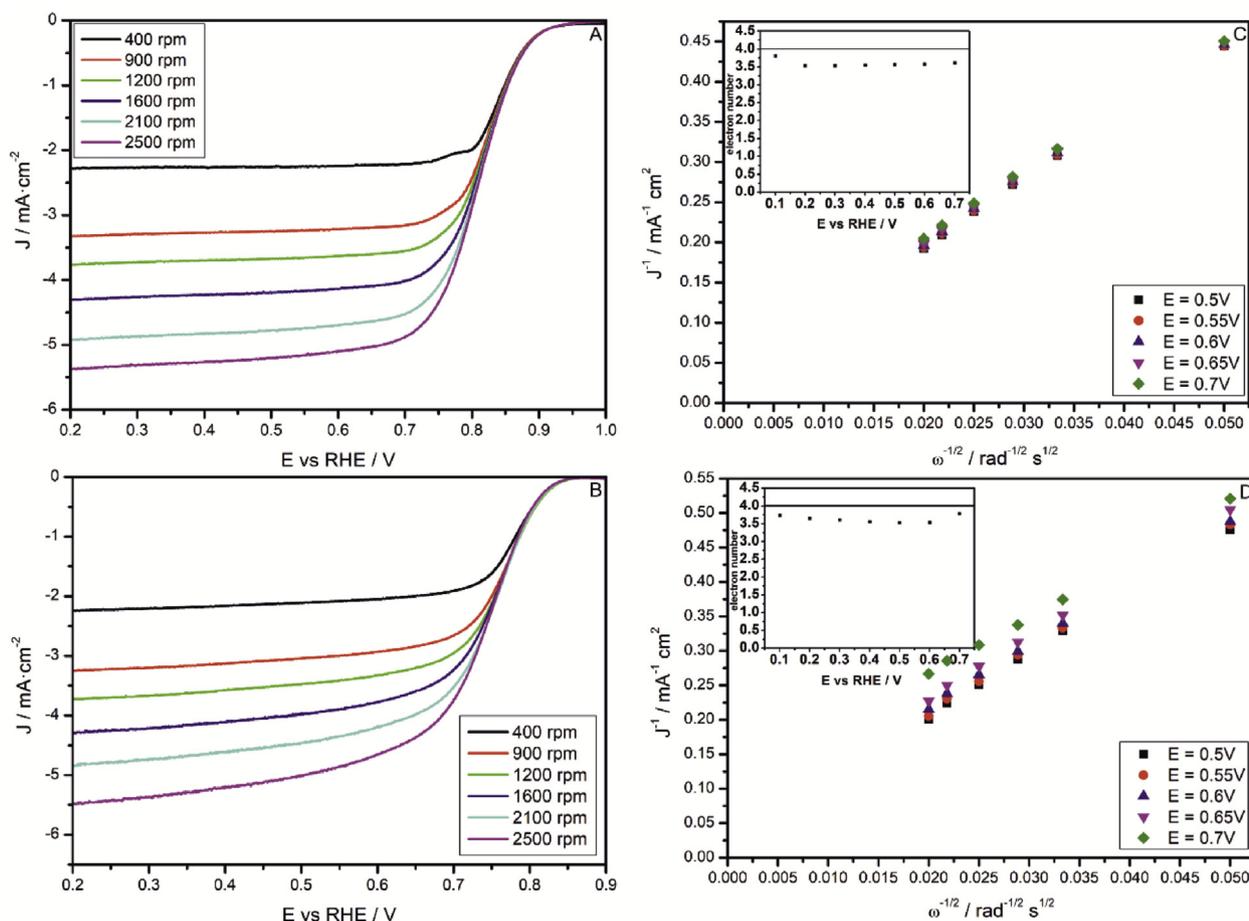


Fig. 5. Linear sweep voltammeteries in O_2 -saturated 0.1 M NaOH aqueous solution for Co/NrGO (A) and Ti/NrGO (B) composites, the legend indicates RDE rotation rate, scan rate = 0.005 V s^{-1} . Koutecký-Levich plots for Co/NrGO (C) and Ti/NrGO (D) composites at various electrode potentials.

density, j_d is the diffusion limited current density, ω is the electrode rotation rate (rad s^{-1}), F is the Faraday constant (96485 C mol^{-1}), D_{O_2} is the diffusion coefficient of O_2 in 0.1 M NaOH ($1.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_{O_2} is the solubility of O_2 in 0.1 M NaOH ($1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) and ν is the kinematic viscosity of 0.1 M NaOH ($1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [62–64].

The number of transferred electrons is similar for both composites, with values of 3.5 and 3.6 for the Ti-based and the Co-based composites, respectively. Moreover, n value barely changes with the applied potential, as observed in the inset graphs of Fig. 5C and D. It indicates a reduction mechanism close to complete reduction of oxygen to water ($n = 4$) but with a small contribution of sites (about 25%) with partial reduction to hydrogen peroxide. As a consequence, the largest difference between the two composites was found in the potential at which oxygen reduction occurs rather than in the mechanism. Indeed, by comparing the half-wave potential reported in Table 3 ($E_{1/2}$), i.e. the potential in the mixed kinetic-diffusion controlled region, ORR takes place at an overpotential about 60 mV lower in the case of the cobalt-based composite. Nevertheless, the gap is still about 40 mV when compared to a Pt/C catalyst as a reference for the ORR.

3.3. Electrochemical characterization of composites towards oxygen evolution reaction (OER)

The activity of composites and IrO_2 commercial sample (Alfa Aesar, 99% purity) toward OER by water oxidation in alkaline

medium was studied by the ring-disk technique. The bottom panel of Fig. 6 shows the anodic current delivered by the disk electrode during the anodic sweep potential, whereas the top panel depicts the current delivered by the ring electrode that is fixed at 0.4 V vs. RHE. Thus, molecular oxygen produced at the disk is further reduced at the ring and, consequently, the oxygen evolution reaction can be discerned from side reactions.

An anodic faradaic current is observed at potentials higher than 1.5 V vs. RHE for all catalysts. The onset potential for this anodic current increases in the following way: Co/NrGO < IrO_2 < Ti/NrGO. The rise of the ring signal indicates that anodic currents developed at the disk electrode at higher potentials than 1.5 V are related to the water oxidation reaction, i.e. oxygen evolution reaction. Moreover, the determination of the onset potential is more accurate from the ring signal since side reactions, such as formation of metal oxides, do not account to the ring current. The onset potential values for Co/NrGO and IrO_2 are 1.51 V and 1.53 V, respectively. It is noticeable the low activity of Ti/NrGO toward the OER in this potential range. Therefore, Co/NrGO composite develops the highest catalytic activity toward the OER.

3.4. Composites electrochemical stability

To study the electrochemical stability of the catalysts, two different accelerated durability tests were performed. The first accelerated durability test was executed for the ORR by potential cycling between 0.4 and 0.9 V vs. RHE in O_2 -saturated 0.1 M NaOH

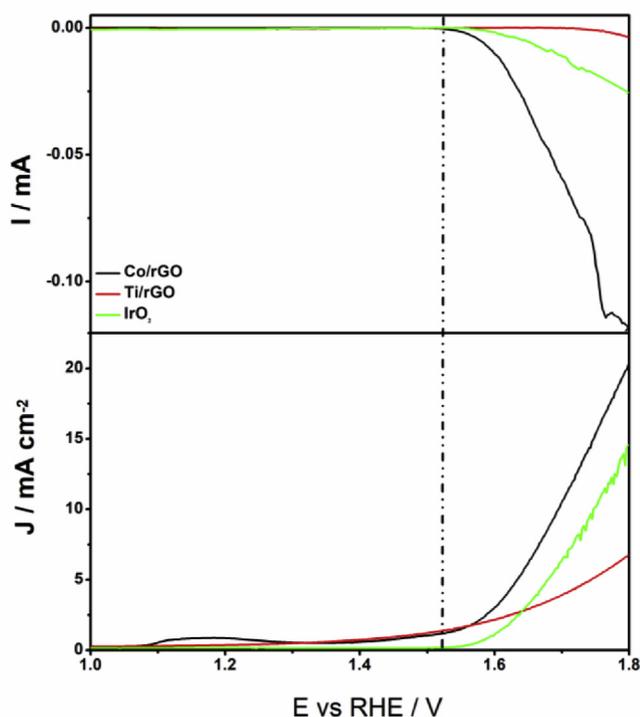


Fig. 6. OER activities of Ti/NrGO, Co/rGO and IrO₂ catalysts in 0.1 M NaOH at 1600 rpm. Low panel: Disk signal recorded at 0.005 V s⁻¹. Top panel: ring's current recorded at 0.4 V vs. RHE.

electrolyte for 6500 cycles at a scan rate of 0.2 V s⁻¹. The ORR linear sweep voltammeteries before and after the potential cycling procedure are presented in the bottom panels of Fig. 7(A–C). The half wave potential decay ($\Delta E_{1/2}$) for Ti/NrGO and Co/NrGO composites are found to be 8 mV and 13 mV, respectively (Table 3). Thus, the degradation in the composites is much less prominent than in the Pt/C catalyst (120 mV). On the other hand, the limiting current density decreased after cycling for our catalysts. According to Levich equation, this decay could be ascribed to either a variation of the number of transferred electrons (n) or to diffusion related phenomena, since the other parameters remained unchanged. The H₂O₂ formation yield, determined from the ring current directly associated to the formation of hydrogen peroxide, was observed to barely change after potential cycling, about 20% associated to $n = 3.6$. The electrochemical response in the deaerated electrolyte was also determined by cyclic voltammetry before and after the 6500 potential cycles, as shown in Fig. 7D–E. A significant increase of double layer capacitance was noticed, indicating the formation of oxygen functionalities on the graphene surface. Hence, a larger extent of surface oxidation may cause a slight decrease of apparent diffusion coefficient through the porosity of carbon composite, thus affecting negatively the limiting current density after the stability test. In any case, these accelerated durability results clearly indicate that both composites have remarkable stability under the induced electrochemical environments at relatively high positive potentials which occur during fuel cell start/stop operation compared to a Pt-based benchmark catalyst.

The second accelerated durability test consisted of chronopotentiometric measurement with rectangular cycles at 5 mA cm⁻² for 180 s followed by open circuit (zero current) during 30 s, with a cut-off potential of 1.9 V vs. RHE. Fig. 8 shows the stability cycles of Co/NrGO (Fig. 8A) and Ti/NrGO (Fig. 8B) in 0.1 M NaOH. This kind of fast and highly demanding test accelerates the degradation of the material at highly positive potentials [37]. As can

be ascertained from Fig. 8A, the Co/NrGO sustains 18 cycles prior to reaching the cut-off potential (1.9 V vs. RHE) in the evolution region. Therefore, the stability of the composite is significantly improved by using cobalt in the composite. However, Ti/NrGO reaches the cut-off in the first charge-discharge cycle, which means that Ti composite is not stable enough under comparable oxygen production rate.

3.5. Interpretation of results

It is known that the nanostructures of highly graphitized carbon are greatly dependent on the employed transition metals and nitrogen–carbon precursors, which are directly correlated to their catalytic activity [1,21]. Furthermore, the catalytic performance of the composites is related with the chemical nature of the surface catalytic sites, which essentially depends on the synthesis method. In this work, a simple one-pot method via gel formation has been used to synthesize composites of Co and Ti with N-doped graphene using urea as nitrogen source. The carbon derived from the carbonization process of urea-graphene serves as a matrix for hosting active nitrogen and metal moieties.

For N-doped graphene, although the origin of the kinetic activity of N-doped carbon materials is still being explored, extensive experimental and theoretical investigations point to those of pyridinic and quaternary nitrogen which play a crucial role in ORR activity [65,66]. The differences in the electronegativity of quaternary N promote the exchange of electrons between N atoms and adjacent C p_z orbitals, and then O₂ dissociation on the adjacent C atoms is improved along with the formation of a strong chemical bond between O and C [67]. While pyridinic N can be beneficial for the onset potential, other N species such as pyrrolic or oxidized N contribute to a lesser extent to the ORR activity of carbon materials. Recent research has shown that pyridinic N in N-doped carbons creates the active sites for the ORR, accompanied by the formation of Lewis basic sites, on which the oxygen molecule is adsorbed on carbon atoms adjacent to the pyridinic N as the initial step of ORR [68]. But for metal-N_x/C, the situation might differ, the nature of the active sites remains under investigation [66]. In our composites, the percentage of pyridinic N and quaternary N depend on the transition metal used. According to Table 2 the total amount of pyridinic N and quaternary N is 52% in Ti/NrGO and 62% in Co/NrGO, which seems to be important for improving the ORR activity of the Co/NrGO composite. But also, a possible Co–N interaction should not be discarded. Liang et al. reported a hybrid material containing Co₃O₄ nanocrystals grown on reduced graphene oxide, which exhibited excellent performance towards the ORR. They proposed that N groups could induce nucleation and anchor sites for Co₃O₄ nanocrystals [69].

Although the activity of the Ti/NrGO is not as good as that of Co/NrGO composite, it is important to note that we have obtained an active titanium-based composite in the ORR in alkaline environment, free of noble metal. The ORR onset potential for the Ti-based composite is 0.85 V (vs. RHE) and the number of electrons transferred is 3.5, showing superior stability than Pt/C after accelerated potential cycling in alkaline solution. Recently, Boppella et al. reported the synthesis of active and stable hybrid material TiO₂/rGO hollow nanospheres for oxygen reduction reaction applications [51]. The results were attributed to a cooperative effect of the hybridization of TiO₂ with rGO, Ti³⁺ self-doping and the formation of a carbon-coating layer over the TiO₂ particles. Though the structure of our titanium-based composite differs from the previous one, TiO₂/rGO hollow nanospheres, we also observed the presence of Ti³⁺ species by XPS. The greatest novelty of our Ti/NrGO composite lies in the doping of graphene with nitrogen, which can facilitate interaction with Ti³⁺, as observed by XPS, and play an important

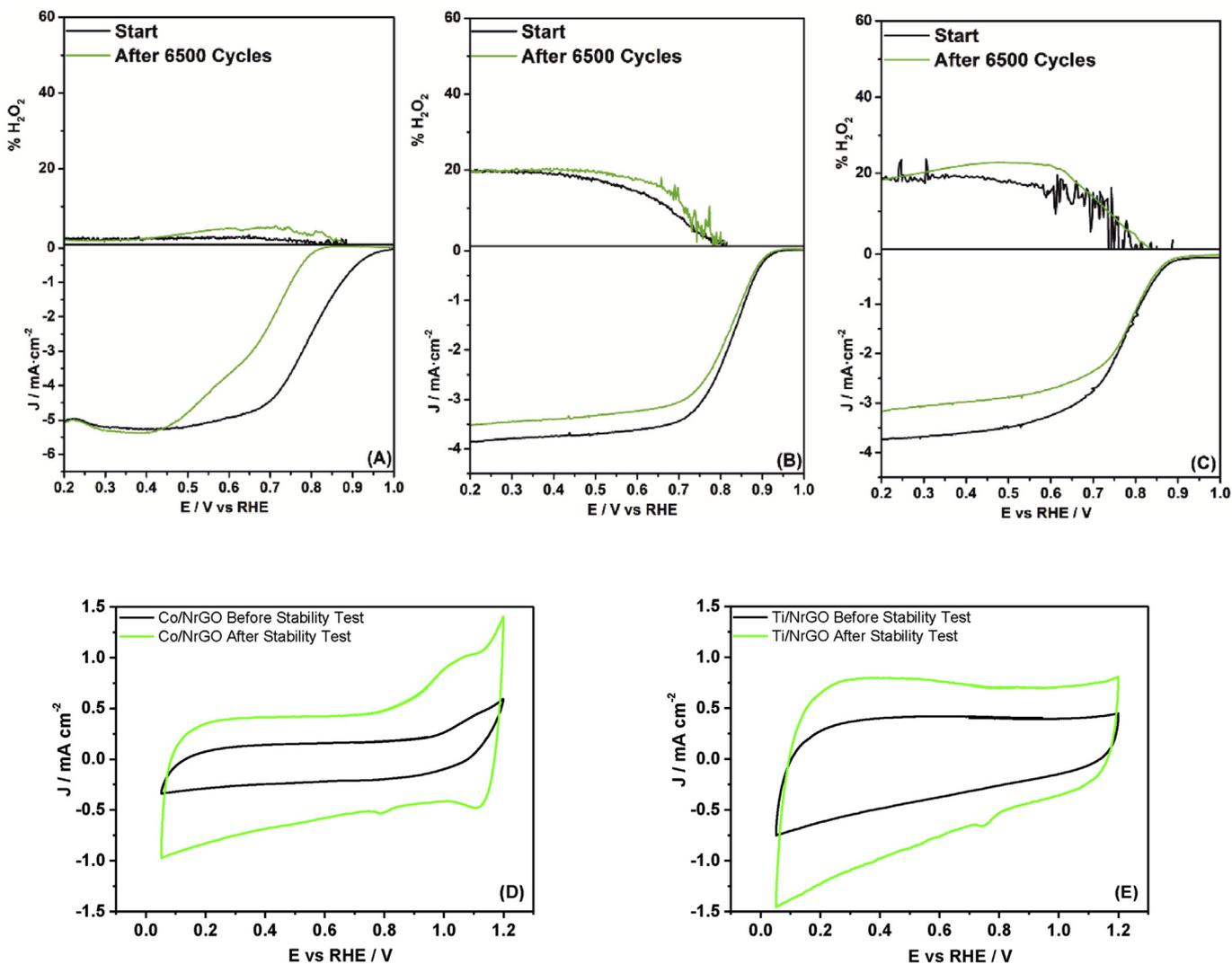


Fig. 7. ORR activity by linear sweep voltammetry at 1600 rpm (bottom) and H₂O₂ yield (top) by RRDE experiments in O₂-saturated 0.1 M NaOH electrolyte at the beginning and after 6500 potential cycles (0.4–0.9 V vs. RHE) for Pt/C (A), Co/NrGO (B) and Ti/NrGO (C) catalysts. Cyclic voltammograms in the deaerated electrolyte before and after 6500 potential cycles for (D) Co/NrGO and (E) Ti/NrGO.

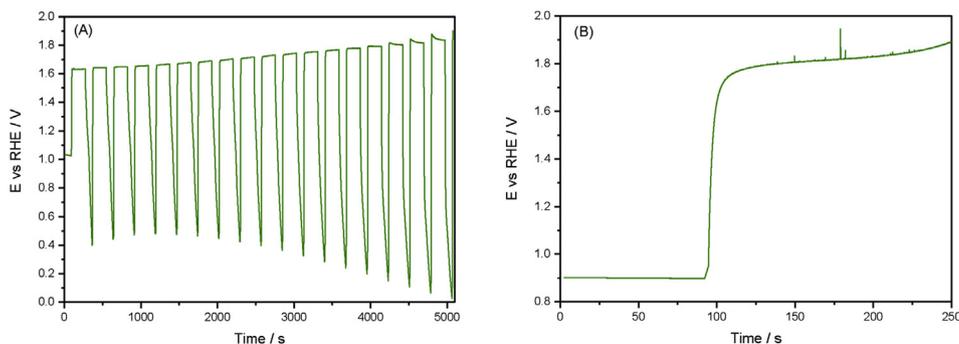


Fig. 8. Chronopotentiometric rectangular cycles at 5 mA cm⁻² for the Co/NrGO (A) and Ti/NrGO (B) in 0.1 M NaOH.

role in providing an enhanced number of active sites for oxygen reduction reaction.

Due to the pyrolysis of precursor metals, a wide variety of structures are formed, and understanding which component of the composite is responsible for ORR and OER activities is tangled. According to XRD, chemical analysis and XPS results, the

incorporation of Ti leads to a composite with both TiO₂ anatase and rutile crystalline phases and Ti³⁺ species stabilized upon hybridization with N-doped reduced graphene oxide. The ORR onset potential for the Ti-based composite is 0.85 V (vs. RHE) and the number of electrons transferred is 3.5, showing superior stability than Pt/C after accelerated potential cycling in alkaline solution.

However, this composite shows low activity and stability for the OER. On the other hand, the composite consisting of metallic Co and Co₃O₄ nanocrystals grown on N-doped reduced graphene oxide exhibits the best performance as bifunctional catalyst, with ORR and OER onset potentials of 0.95 V and 1.51 V (vs. RHE), respectively, and a number of electrons transferred of 3.6. The results reveal the presence of important structural features such as metallic Co as the predominant crystalline component, amorphous Co₃O₄ phase and a possible coordination of Co-N-doped graphene. All of them seem to be fundamental for the high activity and stability to ORR and OER.

In summary, in good agreement with electrochemical measurements, the addition of Co metals to N-doped graphene composite have demonstrated to be active for ORR and OER in alkaline environment. The synergy effects of nitrogen doped graphene and Co/Co₂O₃ benefit the active site formation and facilitate the high performance for oxygen reduction and evolution reactions. Therefore, Co/NrGO composite offers an excellent combination of high activity and long-term performance durability.

4. Conclusions

Cobalt and titanium N-doped graphene composites have been synthesized by a one-step procedure through the reaction of graphene oxide, urea and metal precursor. The introduction of metal to the carbon-nitrogen matrix with graphene as carbon backbone induces changes in the surface chemistry with the creation of metal-nitrogen bonds, as deduced by XPS analysis. The synergy effects of nitrogen-doped graphene and Co/Co₂O₃ benefit the active site formation and facilitate the high performance for oxygen reduction and evolution reactions. The addition of Ti and Co metals to N-doped graphene composites creates active sites for the ORR in alkaline environment. Furthermore, Co/NrGO exhibits higher activity as bifunctional catalyst for both ORR and OER than Ti/NrGO, but the latter exhibited slightly larger stability after potential cycling in ORR.

Acknowledgments

Authors acknowledge financial support given by Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through projects ENE2014-52158-C2-1-R and 2-R (co-founded by FEDER). J. M. Luque and G. Lemes also thank MINECO and Aragon Government, respectively, for their Ph.D. grants.

References

- [1] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H.-L. Wang, L. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: from nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy* 29 (2016) 83–110.
- [2] B. Paul, J. Andrews, PEM unitized reversible/regenerative hydrogen fuel cell systems: state of the art and technical challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (Supplement C) (2017) 585–599.
- [3] Y. Wang, D.Y.C. Leung, J. Xuan, H. Wang, A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65 (2016) 961–977.
- [4] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen, Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2) (2017) 337–365.
- [5] N. Danilovic, R. Subbaraman, K.C. Chang, S.H. Chang, Y. Kang, J. Snyder, A.P. Paulikas, D. Strmcnik, Y.T. Kim, D. Myers, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, Using surface segregation to design stable Ru-Ir oxides for the oxygen evolution reaction in acidic environments, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (51) (2014) 14016–14021.
- [6] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.* 116 (6) (2016) 3594–3657.
- [7] M. Roca-Ayats, G. García, J.L. Galante, M.A. Peña, M.V. Martínez-Huerta, Electro-catalytic stability of Ti based-supported Pt₃Ir nanoparticles for unitized regenerative fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (10) (2014) 5477–5484.
- [8] M. Roca-Ayats, E. Herreros, G. García, M.A. Peña, M.V. Martínez-Huerta, Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride, *Appl. Catal. B Environ.* 183 (2016) 53–60.
- [9] L. An, T.S. Zhao, Y.S. Li, Carbon-neutral sustainable energy technology: direct ethanol fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 1462–1468.
- [10] A. Indra, P.W. Menezes, C. Das, D. Schmei, M. Driess, Alkaline electrochemical water oxidation with multi-shelled cobalt manganese oxide hollow spheres, *Chem. Commun.* 53 (62) (2017) 8641–8644.
- [11] Z. Shan, P.S. Archana, G. Shen, A. Gupta, M.G. Bakker, S. Pan, NanoCOT: low-cost nanostructured electrode containing carbon, oxygen, and titanium for efficient oxygen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (37) (2015) 11996–12005.
- [12] H.W. Zhang, D.Z. Chen, Y. Xianze, S.B. Yin, Anion-exchange membranes for fuel cells: synthesis strategies, properties and perspectives, *Fuel Cell.* 15 (6) (2015) 761–780.
- [13] M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro, Electrocatalysts for low temperature fuel cells, *Catal. Today* 285 (2017) 3–12.
- [14] J.W. Desmond Ng, Y. Gorlin, T. Hatsukade, T.F. Jaramillo, A precious-metal-free regenerative fuel cell for storing renewable electricity, *Adv. Energy Mater.* 3 (12) (2013) 1545–1550.
- [15] J.W.D. Ng, M. Tang, T.F. Jaramillo, A carbon-free, precious-metal-free, high-performance O₂ electrode for regenerative fuel cells and metal-air batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (6) (2014) 2017–2024.
- [16] C. Tang, Q. Zhang, Can metal-nitrogen-carbon catalysts satisfy oxygen electrochemistry? *J. Mater. Chem.* 4 (14) (2016) 4998–5001.
- [17] Q. Wang, W. Hu, Y. Huang, Nitrogen doped graphene anchored cobalt oxides efficiently bi-functionally catalyze both oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (9) (2017) 5899–5907.
- [18] X. Zhong, Y. Jiang, X. Chen, L. Wang, G. Zhuang, X. Li, J.-G. Wang, Integrating cobalt phosphide and cobalt nitride-embedded nitrogen-rich nanocarbons: high-performance bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution, *J. Mater. Chem.* 4 (27) (2016) 10575–10584.
- [19] J.-C. Li, P.-X. Hou, S.-Y. Zhao, C. Liu, D.-M. Tang, M. Cheng, F. Zhang, H.-M. Cheng, A 3D bi-functional porous N-doped carbon microtube sponge electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *Energy Environ. Sci.* 9 (10) (2016) 3079–3084.
- [20] G. Wu, P. Zelenay, Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction, *Account Chem. Res.* 46 (8) (2013) 1878–1889.
- [21] Q. Li, R. Cao, J. Cho, G. Wu, Nanocarbon electrocatalysts for oxygen reduction in alkaline media for advanced energy conversion and storage, *Adv. Energy Mater.* 4 (6) (2014).
- [22] L. Osmieri, R. Escudero-Cid, A.H.A. Monteverde Videla, P. Ocón, S. Specchia, Application of a non-noble Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline direct ethanol fuel cell, *Renew. Energy* 115 (2018) 226–237.
- [23] L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, Activity of Co-N multi walled carbon nanotubes electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid conditions, *J. Power Sources* 278 (2015) 296–307.
- [24] M. Ferrandon, A.J. Kropf, D.J. Myers, K. Artyushkova, U. Kramm, P. Bogdanoff, G. Wu, C.M. Johnston, P. Zelenay, Multitechnique characterization of a polyaniline-iron-carbon oxygen reduction catalyst, *J. Phys. Chem. C* 116 (30) (2012) 16001–16013.
- [25] L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, Optimization of a Fe-N-C electrocatalyst supported on mesoporous carbon functionalized with polypyrrole for oxygen reduction reaction under both alkaline and acidic conditions, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (43) (2016) 19610–19628.
- [26] B.Y. Xia, Y. Yan, N. Li, H.B. Wu, X.W. Lou, X. Wang, A Metal-organic Framework-derived Bifunctional Oxygen Electrocatalyst, vol. 1, 2016, p. 15006.
- [27] J. Du, F. Cheng, S. Wang, T. Zhang, J. Chen, M(Salen)-derived nitrogen-doped M/C (M = Fe, Co, Ni) porous nanocomposites for electrocatalytic oxygen reduction, *Sci. Rep.* 4 (2014).
- [28] M.H. Seo, D. Higgins, G. Jiang, S.M. Choi, B. Han, Z. Chen, Theoretical insight into highly durable iron phthalocyanine derived non-precious catalysts for oxygen reduction reactions, *J. Mater. Chem.* 2 (46) (2014) 19707–19716.
- [29] B. Aghabarari, N. Nezafati, M. Roca-Ayats, M.C. Capel-Sánchez, M.J. Lázaro, M.V. Martínez-Huerta, Effect of molybdophosphoric acid in iron and cobalt graphene/chitosan composites for oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (46) (2017) 28093–28101.
- [30] Y. Su, Y. Zhu, H. Jiang, J. Shen, X. Yang, W. Zou, J. Chen, C. Li, Cobalt nanoparticles embedded in N-doped carbon as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Nanoscale* 6 (24) (2014) 15080–15089.
- [31] B. He, X. Chen, J. Lu, S. Yao, J. Wei, Q. Zhao, D. Jing, X. Huang, T. Wang, One-pot synthesized Co/Co₃O₄-N-Graphene composite as electrocatalyst for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction, *Electroanalysis* 28 (10) (2016) 2435–2443.
- [32] S. Mao, Z. Wen, T. Huang, Y. Hou, J. Chen, High-performance bi-functional electrocatalysts of 3D crumpled graphene-cobalt oxide nanohybrids for oxygen reduction and evolution reactions, *Energy Environ. Sci.* 7 (2) (2014) 609–616.
- [33] M. Fayette, A. Nelson, R.D. Robinson, Electrophoretic deposition improves catalytic performance of Co₃O₄ nanoparticles for oxygen reduction/oxygen evolution reactions, *J. Mater. Chem.* 3 (8) (2015) 4274–4283.
- [34] T. Zhang, C. He, F. Sun, Y. Ding, M. Wang, L. Peng, J. Wang, Y. Lin, Co₃O₄ nanoparticles anchored on nitrogen-doped reduced graphene oxide as a

- multifunctional catalyst for H₂O₂ reduction, oxygen reduction and evolution reaction, *Sci. Rep.* 7 (2017) 43638.
- [35] S. Sui, L. Ma, Y. Zhai, TiC supported Pt-Ir electrocatalyst prepared by a plasma process for the oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells, *J. Power Sources* 196 (13) (2011) 5416–5422.
- [36] R. Hahn, F. Schmidt-Stein, J. Salonen, S. Thiemann, Y. Song, J. Kunze, V.-P. Lehto, P. Schmuki, Semimetallic TiO₂ nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (39) (2009) 7236–7239.
- [37] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (6) (1958), 1339–1339.
- [38] J. Flórez-Montaño, A. Calderón-Cárdenas, W. Lizcano-Valbuena, J.L. Rodríguez, E. Pastor, Ni@Pt nanodisks with low Pt content supported on reduced graphene oxide for methanol electrooxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (43) (2016) 19799–19809.
- [39] C. Alegre, C. Busacca, O. Di Blasi, V. Antonucci, A.S. Aricò, A. Di Blasi, V. Baglio, A combination of CoO and Co nanoparticles supported on electrospun carbon nanofibers as highly stable air electrodes, *J. Power Sources* 364 (Supplement C) (2017) 101–109.
- [40] C. Alegre, E. Modica, A.S. Aricò, V. Baglio, Bifunctional oxygen electrode based on a perovskite/carbon composite for electrochemical devices, *J. Electroanal. Chem.* 808 (2018) 412–419.
- [41] R.D. McKerracher, C. Alegre, V. Baglio, A.S. Aricò, C. Ponce de León, F. Mornaghini, M. Rodlert, F.C. Walsh, A nanostructured bifunctional Pd/C gas-diffusion electrode for metal-air batteries, *Electrochim. Acta* 174 (Supplement C) (2015) 508–515.
- [42] A. Kaniyoor, T.T. Baby, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, Wrinkled graphenes: a study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide, *J. Phys. Chem. C* 115 (36) (2011) 17660–17669.
- [43] Y. Wu, S. Liu, H. Wang, X. Wang, X. Zhang, G. Jin, A novel solvothermal synthesis of Mn₃O₄/graphene composites for supercapacitors, *Electrochim. Acta* 90 (Supplement C) (2013) 210–218.
- [44] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (1) (2008) 36–41.
- [45] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis, *ACS Nano* 5 (6) (2011) 4350–4358.
- [46] X.-C. Dong, H. Xu, X.-W. Wang, Y.-X. Huang, M.B. Chan-Park, H. Zhang, L.-H. Wang, W. Huang, P. Chen, 3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection, *ACS Nano* 6 (4) (2012) 3206–3213.
- [47] X. Wang, L. Song, H. Yang, W. Xing, H. Lu, Y. Hu, Cobalt oxide/graphene composite for highly efficient CO oxidation and its application in reducing the fire hazards of aliphatic polyesters, *J. Mater. Chem.* 22 (8) (2012) 3426–3431.
- [48] A.H.A. Monteverde Videla, P. Stelmachowski, G. Ercolino, S. Specchia, Benchmark comparison of Co₃O₄ spinel-structured oxides with different morphologies for oxygen evolution reaction under alkaline conditions, *J. Appl. Electrochem.* 47 (3) (2017) 295–304.
- [49] Z.S. Khalifa, Grain size reduction on nanostructured TiO₂ thin films due to annealing, *RSC Adv.* 7 (48) (2017) 30295–30302.
- [50] M.V. Martínez-Huerta, J.L.G. Fierro, M.A. Banares, Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO₂ anatase-to-rutile under reactive environments: H₂ reduction and oxidative dehydrogenation of ethane, *Catal. Commun.* 11 (1) (2009) 15–19.
- [51] R. Boppella, J.-E. Lee, F.M. Mota, J.Y. Kim, Z. Feng, D.H. Kim, Composite hollow nanostructures composed of carbon-coated Ti₃₊ self-doped TiO₂-reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction, *J. Mater. Chem.* 5 (15) (2017) 7072–7080.
- [52] M.P.S. D. Briggs, in: M.P.S.E.D. Briggs (Ed.), *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1990.
- [53] M. Roca-Ayats, G. García, M. Soler-Vicedo, E. Pastor, M.J. Lázaro, M.V. Martínez-Huerta, The role of Sn, Ru and Ir on the ethanol electro-oxidation on Pt₃M/TiCN electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (42) (2015) 14519–14528.
- [54] G. Fu, P. Zhou, M. Zhao, W. Zhu, S. Yan, T. Yu, Z. Zou, Carbon coating stabilized Ti₃₊-doped TiO₂ for photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation, *Dalton Trans.* 44 (28) (2015) 12812–12817.
- [55] P. Chen, F. Yang, A. Kostka, W. Xia, Interaction of cobalt nanoparticles with oxygen- and nitrogen-functionalized carbon nanotubes and impact on nitrobenzene hydrogenation catalysis, *ACS Catal.* 4 (5) (2014) 1478–1486.
- [56] Y. Chen, S. Jie, C. Yang, Z. Liu, Active and efficient Co-N/C catalysts derived from cobalt porphyrin for selective oxidation of alkylaromatics, *Appl. Surf. Sci.* 419 (Supplement C) (2017) 98–106.
- [57] G. Wu, Z. Chen, K. Artyushkova, F.H. Garzon, P. Zelenay, Polyaniline-derived non-precious catalyst for the polymer electrolyte fuel cell cathode, *ECS Transactions* 16 (2) (2008) 159–170.
- [58] S. Bala, I. Mondal, A. Goswami, U. Pal, R. Mondal, Co-MOF as a sacrificial template: manifesting a new Co₃O₄/TiO₂ system with a p-n heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem.* 3 (40) (2015) 20288–20296.
- [59] G. Wu, K.L. More, C.M. Johnston, P. Zelenay, High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt, *Science* 332 (6028) (2011) 443–447.
- [60] L. Osmieri, A.H.A. Monteverde Videla, P. Ocón, S. Specchia, Kinetics of oxygen electroreduction on Me–N–C (me = Fe, Co, Cu) catalysts in acidic medium: insights on the effect of the transition metal, *J. Phys. Chem. C* 121 (33) (2017) 17796–17817.
- [61] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [62] R. Chen, H. Li, D. Chu, G. Wang, Unraveling oxygen reduction reaction mechanisms on carbon-supported Fe-Phthalocyanine and Co-Phthalocyanine catalysts in alkaline solutions, *J. Phys. Chem. C* 113 (48) (2009) 20689–20697.
- [63] P. Singh, D.A. Buttry, Comparison of oxygen reduction reaction at silver nanoparticles and polycrystalline silver electrodes in alkaline solution, *J. Phys. Chem. C* 116 (19) (2012) 10656–10663.
- [64] S. Hebié, M. Bayo-Bangoura, K. Bayo, K. Servat, C. Morais, T.W. Napporn, K. Boniface Kokoh, Electrocatalytic activity of carbon-supported metal-lopthalocyanine catalysts toward oxygen reduction reaction in alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* 20 (4) (2016) 931–942.
- [65] J. Zhang, H. Li, P. Guo, H. Ma, X.S. Zhao, Rational design of graphitic carbon based nanostructures for advanced electrocatalysis, *J. Mater. Chem.* 4 (22) (2016) 8497–8511.
- [66] X.B. Liu, I.S. Amiin, S.J. Liu, K. Cheng, S.C. Mu, Transition metal/nitrogen dual-doped mesoporous graphene-like carbon nanosheets for the oxygen reduction and evolution reactions, *Nanoscale* 8 (27) (2016) 13311–13320.
- [67] D. Deng, X. Pan, L. Yu, Y. Cui, Y. Jiang, J. Qi, W.-X. Li, Q. Fu, X. Ma, Q. Xue, G. Sun, X. Bao, Toward N-Doped graphene via solvothermal synthesis, *Chem. Mater.* 23 (5) (2011) 1188–1193.
- [68] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science* 351 (6271) (2016) 361–365.
- [69] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Mater.* 10 (10) (2011) 780–786.



N-doped graphene catalysts with high nitrogen concentration for the oxygen reduction reaction

Giovanni Lemes^a, David Sebastián^a, Elena Pastor^b, María J. Lázaro^{a,*}

^a Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain

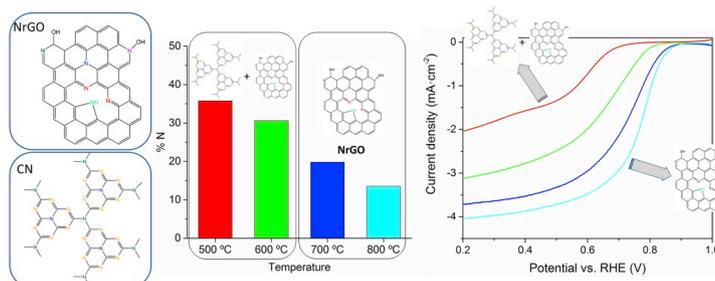
^b Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, App 456, 38206, La Laguna, Spain



HIGHLIGHTS

- A simple N doping process of graphene is reported for high N concentration.
- Annealing temperature determines N content and the presence of carbon nitride.
- The oxygen reduction electro-activity improves with high annealing temperature.
- Carbon bonded to nitrogen atoms are the active sites for oxygen reduction.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Oxygen reduction reaction
Graphene
Carbon nitride
Nitrogen doping
Electrocatalyst

ABSTRACT

Nitrogen doped reduced graphene oxide (NrGO) catalysts and composites of these with carbon nitride (CN) with nitrogen content as high as 19.8 wt% and 35.8 wt%, respectively, have been synthesized by thermal annealing of multilayer graphene oxide and urea at different temperatures. Nitrogen has been effectively introduced as a mix of pyridinic, pyrrolic, pyridonic and quaternary bonding configurations into the carbon lattice of graphene upon removal of CN phase over 650 °C. The electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction (ORR) in 0.1 M NaOH has been investigated. NrGO catalysts with less nitrogen content show better performance than composites. NrGO produced at 800 °C presents the best activity with half-wave potential of 0.76 V vs. RHE and a mean number of electrons of 3.7, which are close to a commercial Pt/C catalyst. This study concludes that a high concentration of nitrogen atoms in multilayer reduced graphene oxide does not necessarily produce a highly active electrocatalyst, suggesting that carbon in the neighbourhood of nitrogen atoms are the active sites for ORR in alkaline medium.

1. Introduction

Green energy systems have been intensively studied as necessary alternative due to the global energy demand-growth and the exhaustion of fossil fuels [1]. In this field, fuel cells (FCs) are clean and efficient

electrochemical devices that continuously and directly convert the chemical energy of externally supplied fuel and oxidant to electrical energy [2]. Platinum is the most used electrocatalyst at the cathode of commercial FCs, but its high cost and scarcity are limiting the large-scale commercialization of this technology [3]. Therefore, developing

* Corresponding author.

E-mail address: mlazaro@icb.csic.es (M.J. Lázaro).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227036>

Received 24 June 2019; Received in revised form 13 August 2019; Accepted 18 August 2019

0378-7753/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

low-cost and high performance oxygen reduction reaction (ORR) electrocatalysts is an important point in FCs research and development [4–9]. Carbon-based materials have been studied as alternative to Pt because they present a promising activity for the ORR in alkaline environment, larger availability and low cost [10,11].

Graphene (G) is a two-dimensional (2D) carbon material consisting of sp^2 carbon atoms with high mechanical strength, high thermal and chemical stability, high electrical conductivity and large surface area [11]. Furthermore, the modification of the surface via nitrogen-doping tunes the chemical nature of the active sites improving the electrocatalytic activity towards ORR [12–14]. Several methods have been investigated for the doping of graphene sheets with nitrogen and other heteroatoms including B, S and P [15–18]. Yu et al. investigated the influence of morphology concluding that a 2D arrangement of graphene sheets favors the electrocatalytic activity due to a higher accessibility to active sites [19]. Zhang et al. attributed the enhanced activity of doped graphene to the density of nitrogen-carbon active sites [20]. There is not a unanimous opinion about which nitrogen species improves the ORR activity. On the one hand, some authors observed that increasing quaternary nitrogen content on carbon resulted in an improvement of ORR activity [21–24]; on the other hand, some other works led to conclude that pyridinic moiety has a key role for ORR activity [25–27]. Finally, some authors recognize the positive influence of both pyridinic and quaternary nitrogen species [8,11,28]. In any case, current doping procedures based on thermal annealing of graphene oxide (GO) with nitrogen-rich precursors, allow the introduction of a limited amount of nitrogen, not higher than 18 wt% [29].

Graphitic carbon nitride (CN) is analogous in structure to graphite, possesses high nitrogen content (61 wt% in C_3N_4) and has been proposed as potential electrocatalyst for the ORR [30,31]. Unfortunately, CN usually presents a nonporous structure characterized by a very low surface area [32]. A composite material of CN and G should hypothetically combine a graphene based structure with a very high density of nitrogen active sites [33,34].

Graphene oxide (GO) synthesized by Hummers' method has been widely used as precursor to obtain reduced graphene oxide (rGO) based electrocatalysts [35–37]. On the other hand, urea has been used as nitrogen source on GO doping procedures and to synthesize CN because it is a low-cost industrial material and acts as good reducing agent [23, 38–40]. During the annealing process under inert atmosphere, urea decomposes to form organic intermediates (melamine, melem, melon, etc.) which finally produce CN [41,42]. Meanwhile, gaseous NH_3 and carbon nitride, produced during urea decomposition, are used as both reducing and expanding agents, as well as nitrogen sources for the incorporation of nitrogen atoms into the graphene matrix [11,43]. An important aspect regarding the annealing procedure is that the treatment temperature is limited, since CN decomposes at 700 °C [44].

In this work, a one-step doping procedure was used to obtain nitrogen-doped reduced graphene oxide (NrGO) and composites of the latter with carbon nitride (CN), as a function of the treatment temperature. CN-NrGO composites with nitrogen content as high as 35.8 wt% and NrGO with 19.8 wt% of nitrogen were successfully synthesized and studied as electrocatalysts for ORR for the first time.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

Graphite powder (>99.8%), $KMnO_4$ (>99.8%), urea (98%) and NaOH (99.99%) were purchased from Sigma-Aldrich, concentrated H_2SO_4 and H_2O_2 (30% v/v) were provided by Merck and Foret, respectively. High purity N_2 and O_2 (Carburos Metálicos, Spain) were used for the deaeration of electrolyte solutions and the preparation of O_2 -saturated solutions, respectively. All aqueous solutions were prepared with ultrapure water (Milli-Q water, 18.2 M Ω cm).

2.2. Synthesis of GO

GO was synthesized according to modified Hummers' method by exfoliation of graphite [35,36]. Briefly, 1 g of the graphite powder was added to 30 mL of concentrated H_2SO_4 cooled in an ice bath. Then 3.5 g of $KMnO_4$ was gradually added to the previous dispersion while stirring and cooling continuously. The mixture was then diluted with 52 mL of ultrapure water and stirred for 1 h at 35 °C. Subsequently, the solution was heated to 98 °C and left for another 30 min. Next, 200 mL of ultrapure water was slowly introduced followed by 1.25 mL of 30% v/v H_2O_2 , maintaining the stirring for 30 min. Finally, the obtained GO was thoroughly washed with water and centrifuged several times until the supernatant becomes neutral pH and then dried at 60 °C overnight.

2.3. Synthesis of rGO and NrGO

In a typical synthesis of NrGO, 500 mg of GO was dispersed in 25 mL of ultrapure water and 5 g of urea was added. The mixture was sonicated for 30 min and then dried at 60 °C. The solid was transferred to a furnace for thermal annealing at different temperatures (500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C) for 2 h under N_2 flow. These samples are denoted as CN-NrGO500, CN-NrGO600, NrGO700 and NrGO800, respectively. For the rGO, the process was identical without urea and the annealing process took place at 600 °C.

2.4. Physical characterization

The physical properties of the prepared catalysts were obtained via X-ray diffraction (XRD), elemental analysis (EA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), nitrogen physisorption, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM).

XRD measurements were conducted using powder diffraction procedures analyzed by Cu $K\alpha$ radiation (power 1600 W) generated in a Bruker D8 Advance diffractometer. Raman spectroscopy measurements were performed using a Horiba Jobin Yvon HR800 UV with a 532 nm laser. EA was performed using a Thermo Flash 1112 analyser. Textural properties were measured with a Micromeritics ASAP 2020 instrument, and the specific surface area was calculated applying the Brunauer-Emmer-Teller (BET) equation. XPS was performed with ESCA + OMICRON system using Mg $K\alpha$ radiation ($h\nu = 1253.6$ eV). The deconvolution of the $N1s$ peaks was carried out with CasaXPS software considering the sensitivity factors provided by the manufacturer, Shirley background and a 70% Gaussian/30% Lorentzian line shape. TGA was recorded on a Libra F1 Netzsch thermobalance under inert atmosphere. TEM images were observed using a JEOL-2000 FXII microscopy operated at 200 kV, dispersing the samples ultrasonically in ethanol and depositing a few drops onto copper grids covered with Lacey carbon film.

2.5. Electrochemical measurements

Oxygen reduction reaction (ORR) activity was measured at room temperature with a Autolab PGSTAT302 potentiostat/galvanostat in a three-electrode electrochemical cell and using a 3 mm diameter glassy carbon (GC) rotating disk electrode (RDE) as working electrode, a reversible hydrogen electrode (RHE) as reference electrode, and a high surface carbon rod as counter electrode. The electrolyte used was 0.1 M NaOH. To prepare the graphene-based catalyst ink, 2 mg of powder was dispersed in a mixture of 0.306 mL of water, 0.061 mL of isopropyl alcohol and 15 μ L of Nafion solution (5 wt%). The mixture was sonicated to form a well dispersed and homogenous ink. 20 μ L of catalyst ink was dropped on the polished RDE. Catalyst loading on the RDE was 1100 μ g cm^{-2} . A Pt/C (E-TEK, 20 wt% Pt) commercial catalyst was evaluated for comparison purposes, with a similar ink preparation procedure for a Pt/C loading of 250 μ g cm^{-2} .

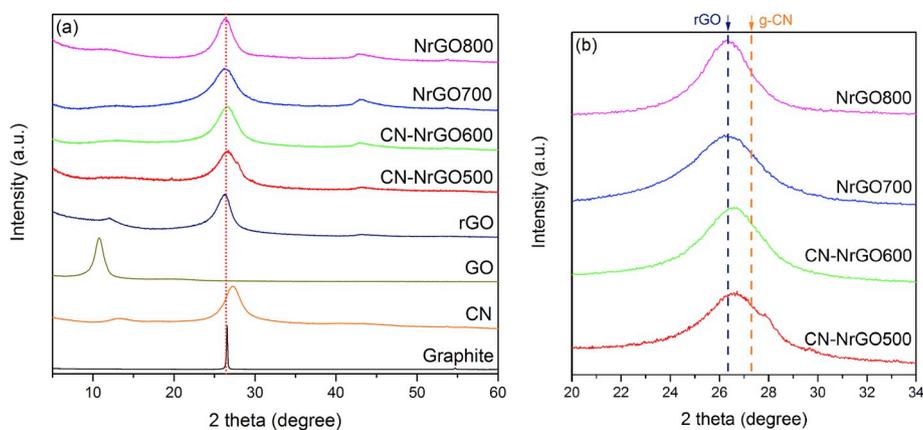


Fig. 1. XRD patterns of (a) N-doped reduced graphene oxide catalysts, rGO, GO and graphite; (b) detailed XRD pattern of N-doped materials on carbon (002) diffraction peak.

Table 1
Comparison of crystallographic parameters obtained by XRD.

Sample	(002) peak position (°)	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Number of layers (n_L)
Graphite	26.56	0.336	51.7	~150
CN	27.23	0.327	3.55	12
GO	10.77	0.820	6.49	9
rGO	26.35	0.338	3.92	12
CN-NrGO500	26.59	0.335	2.92	10
NrGO500	26.59	0.335	2.93	10
CN-NrGO600	26.59	0.335	2.93	10
NrGO700	26.40	0.337	2.62	9
NrGO800	26.31	0.338	3.65	12

3. Results and discussion

3.1. Materials characterization

The crystalline structure of the prepared materials has been studied by XRD analysis. Fig. 1a displays the diffractogram patterns of all samples while the dashed vertical line indicates the position of the reflection associated to the (002) plane of graphite (JCPDS #08-0415). Structural parameters determined by XRD are summarized in Table 1. The mean inter-layer spacing (d_{002}) was estimated applying Bragg's law, and mean crystallite size along the c-axis (L_c) was calculated applying the Scherrer formula to (002) reflection, with $K = 0.89$ [45]. The average number of layers was calculated using $n_L = (L_c/d_{002}) + 1$. The XRD pattern of GO is the typical of multilayer graphene materials and exhibits a unique diffraction peak at $2\theta = 10.8^\circ$, corresponding to an inter-planar distance of 0.820 nm. This value is much higher than the inter-planar distance of graphite (0.336 nm) because of the proliferation of functional groups within the graphenic layers during the oxidation and exfoliation of graphite to GO. Whereas, the XRD of rGO shows a broad peak at $2\theta = 26.4^\circ$, equivalent to layer-to-layer distance of about 0.338 nm and a small peak at $2\theta = 12.0^\circ$, related to traces of non-reduced GO. All the N-doped graphene and composite samples exhibit a single reflection centred at 2θ between 26.3° and 26.6° , and no peaks at 11° – 12° . This indicates the absence of GO and the effective reduction of materials upon thermal annealing with urea.

Fig. 1b shows the diffractogram in detail of the (002) reflection for nitrogen-doped and composite materials and the relative position of rGO and CN. CN-NrGO500 and CN-NrGO600 samples present a broad diffraction peak at $2\theta = 26.6^\circ$, while in NrGO700 and NrGO800 it appears at 26.4° and 26.3° , respectively. The calculated inter-planar distances are 0.335 nm (CN-NrGO500 and CN-NrGO600), 0.337 nm (NrGO700) and 0.338 nm (NrGO800). Tighter packaging of CN-

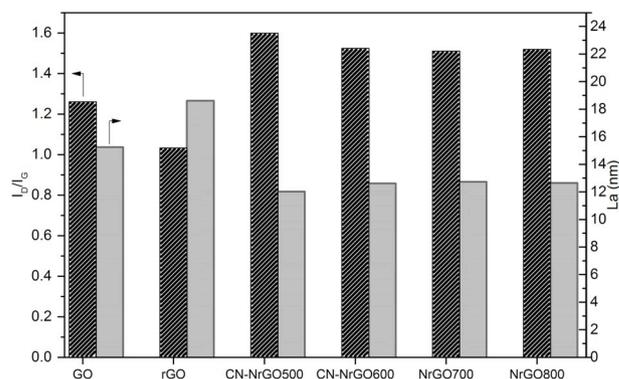


Fig. 2. Histogram of I_D/I_G ratio and L_a obtained by Raman.

NrGO500 and CN-NrGO600 is attributed to the presence of graphitic carbon nitride (CN) which is characterized by an inter-layer distance of 0.326 nm ($2\theta = 27.3^\circ$) [44,46]. On the other hand, rGO, NrGO700 and NrGO800 present similar distance between graphene sheets. This result (>0.336 nm) can be attributed to the absence of CN in the samples treated at high temperature together with the presence of trace amounts of residual oxygenated groups within rGO sheets [44,47].

Raman spectroscopy analysis (Fig. S1) gives information about the structure and ordering degree of carbon materials. In particular, the ratio between D and G peaks (I_D/I_G), displayed in Fig. 2, can be used to evaluate the disordering degree in graphene [48–51]. The I_D/I_G ratio decreases from 1.28 in GO to 1.04 in rGO, because the thermal reduction process causes a diminution of the oxygenated groups within the graphene lattice, and thus the ordering degree rises. Interestingly, the samples treated with urea present higher I_D/I_G ratios than GO and rGO. This effect could be attributed to the incorporation of nitrogen into the carbon matrix, increasing the number of defects into the structure, even if they are characterized by a lower oxygen concentration and higher reduction degree than rGO, as evident from EA and XRD. In addition, I_D/I_G ratio slightly decreases with the annealing temperature, most probably because the presence of the CN phase in the composites contributes with a higher I_D/I_G ratio than doped graphene alone [52]. The in-plane crystallite size (L_a) was calculated from I_D/I_G ratio using the Tuinstra and Koenig equation [53]. Fig. 2 shows L_a is lower for all the samples treated with urea because it produces an expansion during its decomposition, causing mechanically the partial break of the graphenic structure [11]. Whereas, rGO presents higher crystallite size because the thermal reduction without urea recovers part of the graphitic structure.

The chemical composition of all samples was determined by EA. As can be seen in Fig. 3a, the oxygen content decreases from 45.9 wt% on

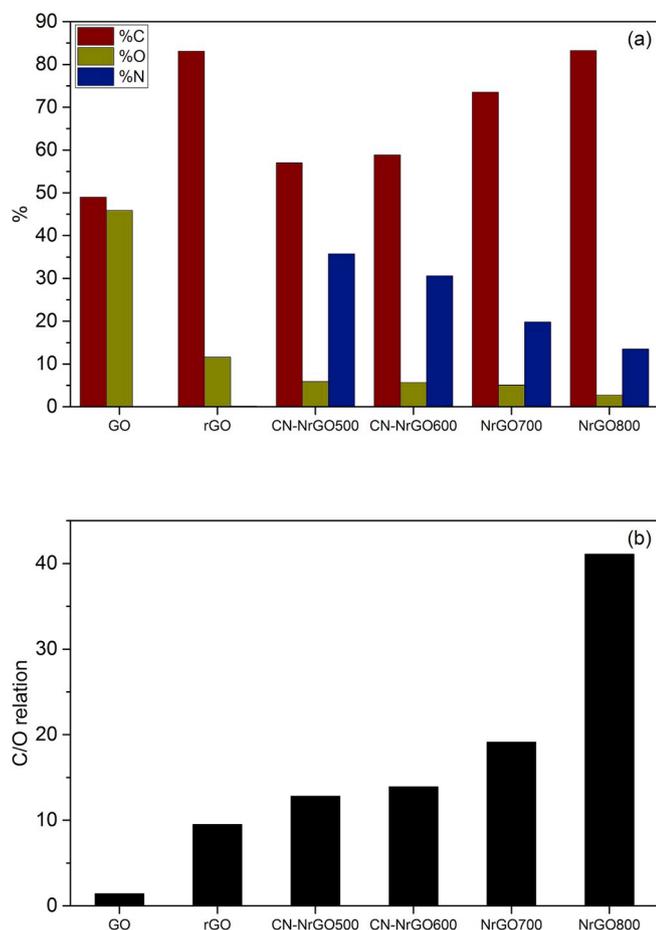


Fig. 3. Histograms of (a) chemical composition in weight percentage and (b) C/O atomic ratio of N-doped reduced graphene oxide catalysts, rGO and GO by elemental analysis.

GO to 11.6 wt% in rGO because of the thermal reduction process with consequent removal of oxygen groups. The oxygen content of the N-doped samples is less than 6 wt%. This lower oxygen content compared to rGO is a consequence of the reducing power of urea. Fig. 3b shows the atomic carbon/oxygen ratio increase with the thermal treatment. It is ascribed to the decomposition of CN and the oxygenated functional groups of GO.

Nitrogen content also decreases with the increment of the treatment temperature. Catalysts treated at 500 °C and 600 °C have a 35.8 wt% and 30.6 wt% of nitrogen, respectively, because of the presence of CN in the composite. NrGO700 and NrGO800 also have a high concentration of nitrogen (19.8 wt% and 13.5 wt%, respectively) but evidences in TGA results indicate that this heteroatom is linked to the graphene lattice (see TGA discussion) and does not come from CN. The diminution of nitrogen content with temperature is due to the decomposition of labile nitrogen groups (see XPS discussion).

TGA under nitrogen gas flow results are displayed in Fig. 4. The composites (CN-NrGO500 and CN-NrGO600) exhibit an important weight loss with maximum rate occurring at approximately 650 °C (Fig. 4b). NrGO700 and NrGO800 present a continuing trend with no breaking point. The weight loss at about 650 °C is a consequence of the CN decomposition, becoming unstable above 600 °C [44]. Thus, these results demonstrate that CN-NrGO500 and CN-NrGO600 are composites of carbon nitride with reduced graphene oxide, containing 42 wt% and 31 wt% of CN, respectively, while CN is not present in NrGO700 and NrGO800 samples. This confirms also the XRD and EA evidences as discussed before.

The chemical speciation of nitrogen was characterized by the

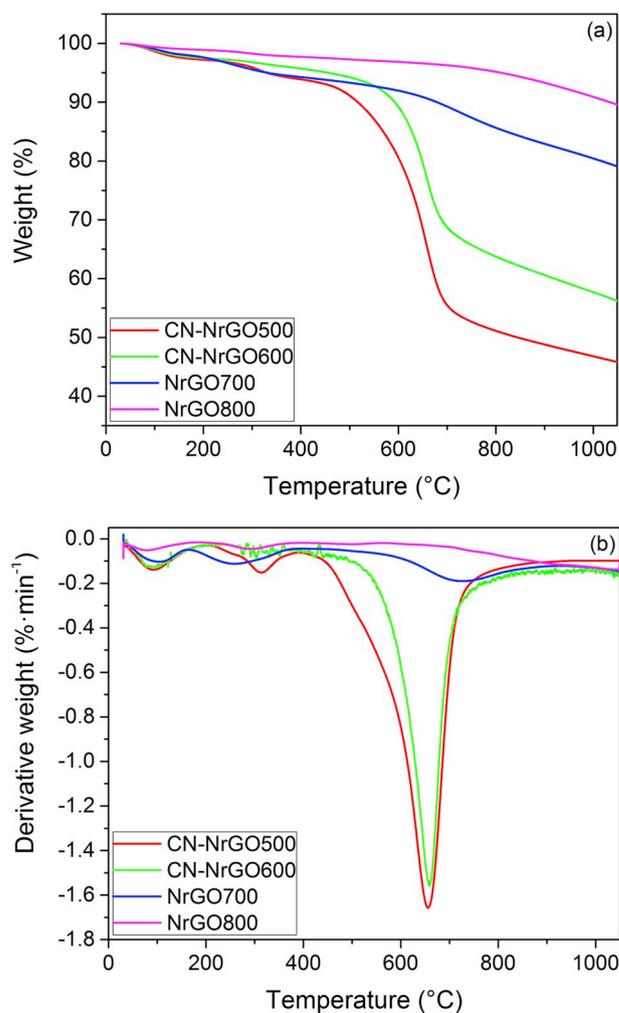


Fig. 4. (a) Thermogravimetric and (b) differential thermogravimetric analyses under nitrogen atmosphere of N-doped reduced graphene oxide catalysts.

analysis of N1s peak in XPS, as shown in Fig. 5. Five N functionalities can be associated to the NrGO phase: pyridinic N (398.2 eV), pyrrolic N and pyridonic N (399.7 eV), quaternary N (401.0 eV) and N-O (403 eV) as shown in Fig. 5 [54,55]. Whereas, three N functionalities can be identified in CN: N1 (398.7 eV), N2 (399.7 eV) and N3 (401.0 eV) as shown in Fig. S2 of the supporting information [40]. It must be considered here that the signals related to pyrrolic N, pyridonic N and N2 overlap at 399.7 eV, while quaternary N and N3 have also similar binding energies at about 401 eV, making these two groups of species undistinguishable by XPS. Other nitrogen moieties can be more easily differentiated: pyridinic N and N1 appear at slightly different binding energies, pointing out the presence of NrGO and CN, respectively.

The samples treated at 500 °C and 600 °C show N1 as the principal contribution, while the content of pyridinic N is almost negligible. In bare CN, 64% of nitrogen is in the form of N1, as shown in Table 2. Moreover, in CN-NrGO500 and CN-NrGO600 the N1 moiety represents about 40%. This lower percentage of N1 moiety on the composite materials obtained at 500–600 °C suggests that part of nitrogen is introduced in the graphitic lattice of rGO as either pyrrolic N, pyridonic N or quaternary N. These results thus confirm the presence of the CN phase and the starting of the doping process at 500–600 °C [56–58]. On the other hand, pyridinic nitrogen is the most abundant moiety in NrGO700 and NrGO800, while N1 signal has disappeared. This aspect proves the absence of CN upon annealing at temperatures higher than the decomposition of CN (approximately at 650 °C). C1s spectra (Fig. S3) also show a peak at 288.2 eV related to CN structure which does not appear in

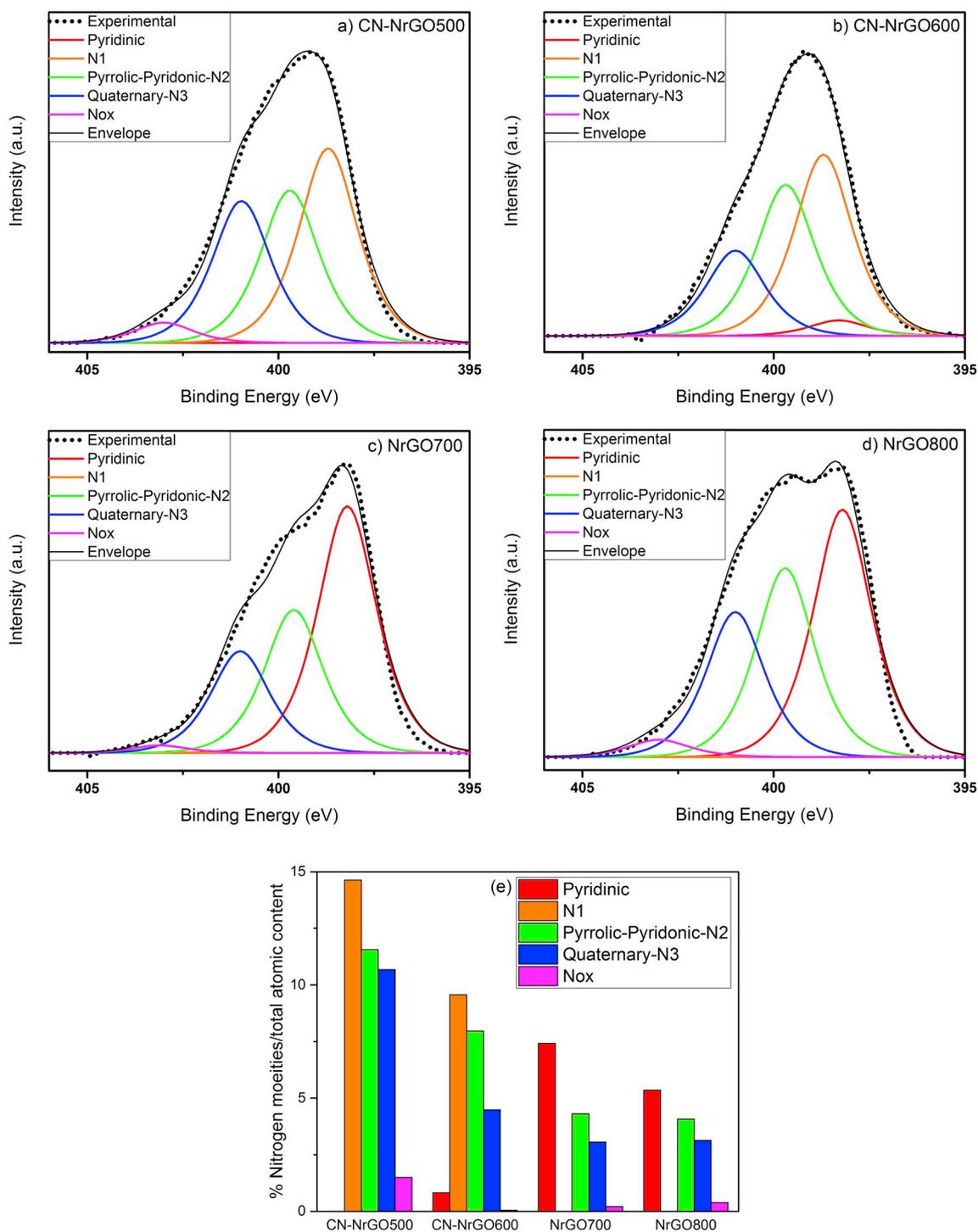


Fig. 5. Nitrogen 1s XPS analyses of (a) CN-NrGO500; (b) CN-NrGO600; (c) NrGO700; (d) NrGO800; (e) Atomic speciation of nitrogen with respect to total atomic content (from XPS N1s and survey analyses).

Table 2

N1s distribution for doped samples determined by XPS.

Sample	at % N	Pyridinic 398.2 eV	N1 398.7 eV	Pyrrolic-Pyridonic N2 400.0 eV	Quaternary N3 401.0 eV	N-Oxides 403.0 eV
CN	47.7	0	64.3	21.6	14.1	0
CN-NrGO500	38.4	0	38.1	30.1	27.8	3.9
CN-NrGO600	22.9	3.6	41.8	34.8	19.6	0.2
NrGO700	15.0	49.5	0	28.7	20.4	1.4
NrGO800	12.9	41.3	0	31.5	24.2	3.0

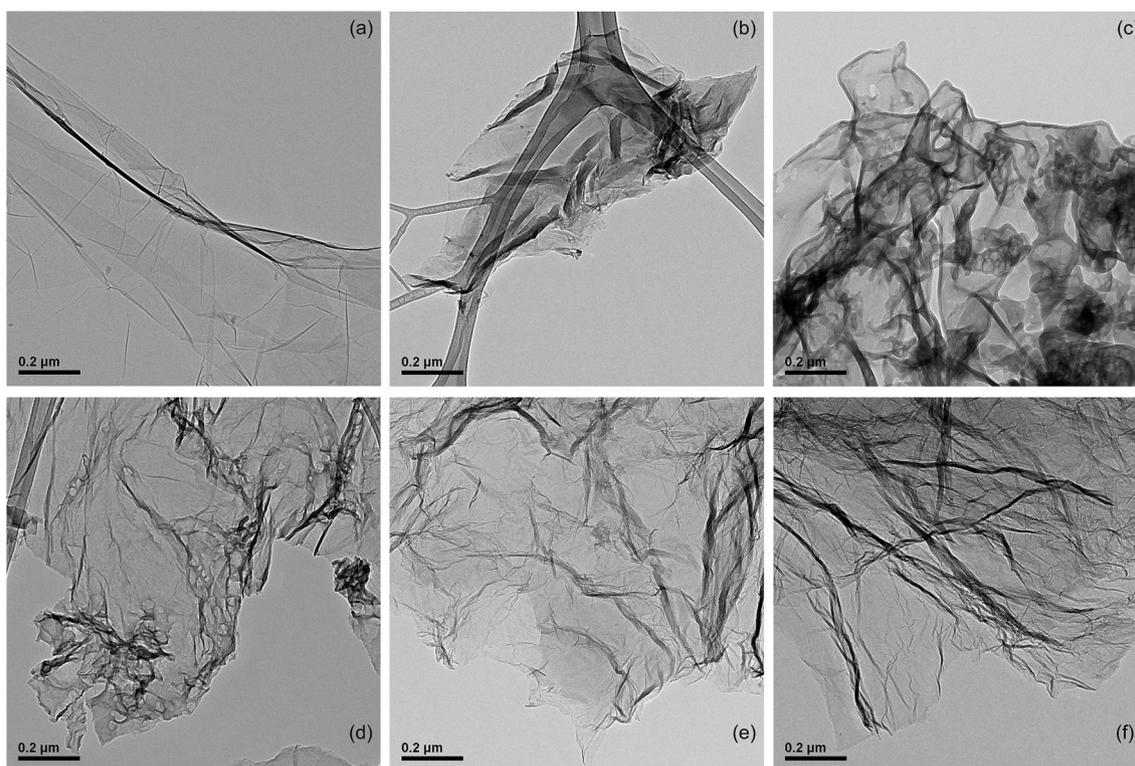


Fig. 6. Representative TEM images of (a) GO; (b) rGO; (c) CN-NrGO500; (d) CN-NrGO600; (e) NrGO700; (f) NrGO800.

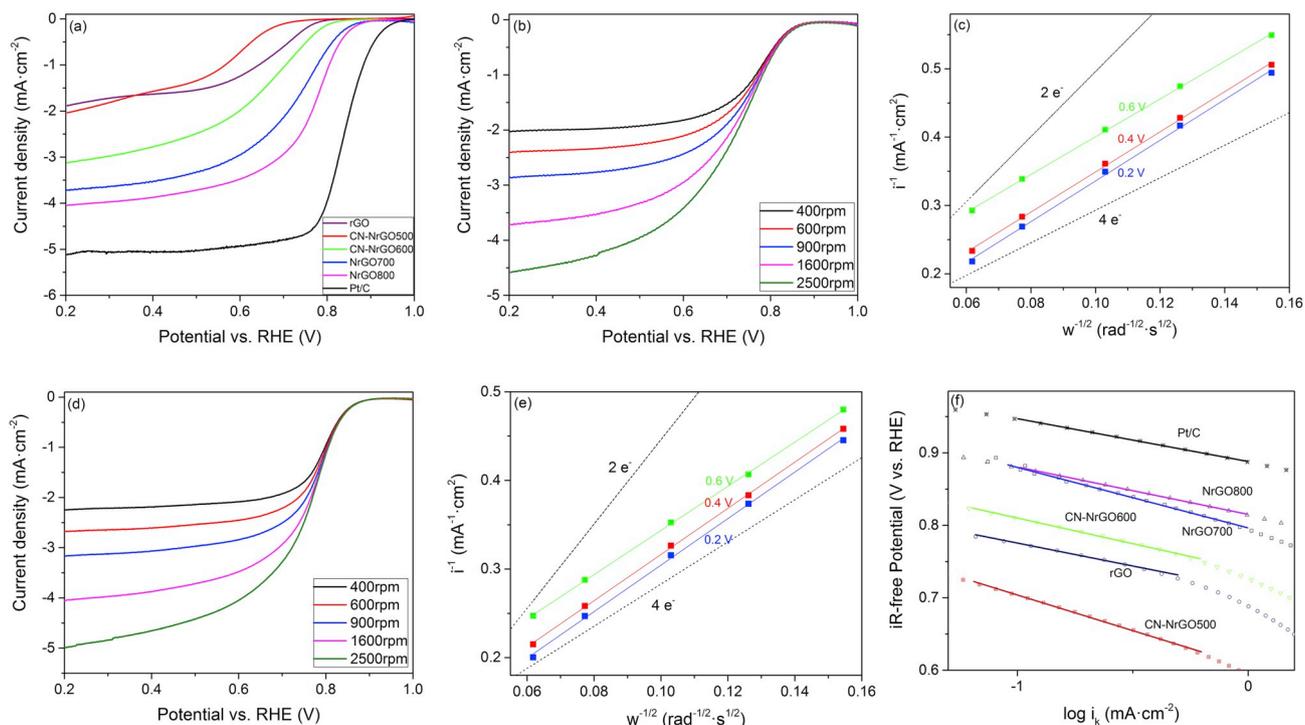


Fig. 7. Electrochemical performance towards ORR in O_2 -saturated 0.1 M NaOH electrolyte. Scan rate 2 mV s^{-1} : (a) LSVs at 1600 rpm; (b) LSVs of NrGO700 at different rotation speeds; (c) Koutecky-Levich plot of NrGO700 at different potentials; (d) LSVs of NrGO800 at different rotation speeds; (e) Koutecky-Levich plot of NrGO800 at different potentials; (f) Tafel plots of N-doped reduced graphene oxides, rGO and Pt/C catalysts.

NrGO700 and NrGO800 [44]. This is an additional indication of the removal of carbon nitride upon annealing at 700 and 800 °C.

Fig. 5e depicts the net atomic content of each nitrogen moiety (at%) as a function of the treating temperature. On CN-NrGO composites, the

loss of nitrogen is substantial by treating the sample at 600 °C if compared to that obtained at 500 °C, and N1, N2 and N3 moieties diminish. Concerning NrGO samples, the concentration of pyridinic N decreases from 7.4% to 5.4% upon annealing at a temperature 100 °C

Table 3

Comparison of ORR parameters for reduced graphene oxide, N-doped rGO, composites and a commercial Pt catalyst.

	n @ 0.2 V vs. RHE	i_k (mA·cm ⁻²) @ 0.6 V vs. RHE	Onset potential (V vs. RHE) @ -0.1 mA cm ⁻²	Half-wave potential $E_{1/2}$ (V vs. RHE)	Tafel slope (mV·dec ⁻¹) @1600 rpm	i_0 (mA·cm ⁻²) @ 1.23 V vs. RHE
rGO	2.36	24.2	0.77	0.65	63.2	6.44·10 ⁻⁹
CN-NrGO500	2.86	8.54	0.70	0.56	98.3	4.46·10 ⁻⁷
CN-NrGO600	3.01	41.9	0.81	0.65	70.8	1.17·10 ⁻⁷
NrGO700	3.19	80.5	0.87	0.72	83.5	6.39·10 ⁻⁶
NrGO800	3.66	104.0	0.88	0.76	65.4	4.53·10 ⁻⁷
Pt/C	3.92	124.3	0.95	0.84	59.1	1.65·10 ⁻⁶

higher, while pyrrolic/pyridonic N and quaternary N barely decrease, presenting thus a larger thermal stability [42].

Representative TEM images in Fig. 6 reveal a homogeneous morphology in all samples. The typical laminar structure of graphene with partially corrugated 2-dimensional sheets is clearly recognized in GO and rGO samples. Interestingly, CN-NrGO500 displays a completely different aspect (Fig. 6c), related to the presence of a different phase covering the graphene sheets, which suggests that CN grew on graphene layers forming a composite [52]. This newly observed phase is more evident in the borders of graphene sheets, as identified by a darker homogeneous bordering layer with thickness of approximately 10 nm. Moreover, during the acquisition of the images, the CN-NrGO composites framework exhibited continuous movement as they were more affected by the electron beam of TEM, which is typically observed in thin films with lower conductivity, as it is our case with the CN phase [52]. Whereas, the TEM images of CN-NrGO600 (Fig. 6d) do not present obvious presence of this darker phase attributable to CN but only some traces, which suggests a lower content of CN, according also to TGA results. N-doped graphene oxide presents a similar morphology than reduced graphene oxide in the case of CN-NrGO600, NrGO700 and NrGO800, where wrinkled graphene sheets are recognizable (Figs. 6d–6f). It confirmed thus that CN was completely removed at temperatures higher than 600 °C.

To further investigate the textural properties of the catalysts, nitrogen physisorption experiments were carried out. Fig. S4a displays the nitrogen adsorption/desorption isotherms. Interestingly, adsorbed nitrogen increases with the annealing temperature of the N-doped samples. This behaviour agrees with the previous discussion, because CN phase has a poor porous development [32], thus confirming the removal of CN and the increase of porosity. BET surface area also increases with the annealing temperature (Fig. S4b). GO displays the highest BET surface area because the interlayer spacing is higher than in reduced samples. Moreover, GO, NrGO700 and NrGO800 present larger hysteresis than the composites, suggesting that the doped samples present mesoporous structure.

3.2. Electrocatalytic reduction of oxygen

The catalytic activity of NrGOs towards ORR was evaluated in an RDE with hydrodynamic voltammetry in 0.1 M NaOH solution at room temperature. Fig. 7a displays the comparison of the linear sweep voltammetry (LSV) curves obtained in O₂-saturated electrolyte with a rotation rate of 1600 rpm, including a commercial Pt/C catalyst for comparison purposes. The graphene-based samples show the typical sigmoidal wave, approaching a negative constant current density (cathodic) when scanning the potential from 1 V vs. RHE towards more negative values (i.e. larger overpotentials). Such current plateau is known as the diffusion limiting current density (i_d) and is given by the Levich equation to rely on the number of electrons (n) and the characteristics of the electrolyte. The maximum current density among noble metal-free catalysts was obtained for the sample treated at the highest temperature: NrGO800. rGO and CN-NrGO500 present similar diffusion limiting current densities (1.6 mA cm⁻²), but the introduction of

nitrogen in the latter (composite) results in a negative shift for the reaction at low current density of about 80 mV compared to the undoped graphene material. For the rest of N-doped graphene samples, the higher the annealing temperature the higher the current density at a fixed potential.

Table 3 presents some ORR electro-kinetic parameters, including the onset and half-wave potentials, the number of transferred electrons (n) at 0.2 V vs. RHE, the kinetic current density (i_k) at 0.6 V vs. RHE, as well as the Tafel slope (b) and the exchange current density (i_0). The onset potential gives an indication of the energy required to initiate the reduction reaction. CN-NrGO500, CN-NrGO600 and rGO require much larger overpotential to start the ORR, while NrGO700 and NrGO800 onset potentials are much closer to the commercial Pt/C catalyst. The half-wave potential serves also as a good indicator of the catalytic activity in the kinetic-diffusion mixed region. The better ORR performance of nitrogen doped graphene catalysts compared with rGO can be attributed to the presence of N atoms on the graphene lattice creating more active sites [23]. However, it seems that the activity is not directly related with the nitrogen content but, on the contrary, it follows an indirect correlation. Indeed, CN-NrGO composites (annealing process at 500 °C and 600 °C) characterized by the highest nitrogen content present lower activity than their NrGO counterparts treated at 700 °C and 800 °C. This phenomenon could be ascribed to the low electrical conductivity of the carbon nitride phase, hindering electron transport and charge transfer [59,60]. In addition to this, the nitrogen species which controls the ORR is still an open discussion [24,25,59,61].

The Koutecky-Levich (K-L) plots were constructed based on LSV curves at different rotation rates and K-L equation (Equation (1)), where i is the measured current density, i_k is the kinetic current density, n is the electron transfer number, F is Faraday's constant (96485 C mol⁻¹), C_{O_2} is the saturation concentration of dissolved oxygen in the electrolyte (1.16·10⁻⁶ mol cm⁻³), D_{O_2} is the diffusion coefficient of oxygen in the solution (1.9·10⁻⁵ cm² s⁻¹), ν is the solution kinetic viscosity (0.011 cm² s⁻¹) and ω is the rotation rate (rad·s⁻¹) [62].

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62 \cdot n \cdot F \cdot C_{O_2} \cdot D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}} \quad (1)$$

Two different reaction mechanisms are commonly accepted for the ORR in alkaline media: a sequential 2x2-electron pathway (Equations (2) and (3)) and a direct 4-electron pathway (Equation (4)) [63].



Figs. 7b and d display the polarization curves of NrGO700 and NrGO800 respectively, at different rotation rates. These catalysts are the most active ones in the present investigation. The diffusion-limited current density increases with the rotation rate, which indicates that the ORR is under reactant's diffusion control according to K-L equation. Fig. 7c and e represent K-L plots of NrGO700 and NrGO800,

respectively, at three different potentials. A linear behaviour of the inverse current with the inverse of the square root of rotation speed is observed. The slopes related to 2 and 4 electrons transfer mechanisms are included into the graphs as a reference (dotted lines). NrGO700 catalyst exhibits a slight increase in the K-L slope with overpotential, *i.e.* indicating a 4 electrons transfer mechanism at 0.6 V vs. RHE but a mixed $2e^-/4e^-$ mechanism at larger overpotentials (0.2 and 0.4 V vs. RHE). On the other hand, NrGO800 appears to proceed through $4e^-$ regardless of the applied potential. Table 3 displays n values calculated at 0.2 V vs RHE, this is, in the diffusion controlled zone, aimed to compare the whole set of catalysts. rGO, CN-NrGO500, CN-NrGO600 and NrGO700 present n values of 2.4, 2.9, 3.0 and 3.2 respectively, while NrGO800 and commercial Pt/C exhibit a number of electrons much closer to 4, with $n = 3.7$ and 3.9, respectively. The results indicate a mixed $2 \times 2e^-$ mechanism with increased importance of a more efficient reduction of oxygen as the annealing temperature increases.

The kinetic current density (i_k) was also calculated from the intercept of the K-L plots with the Y-axis at 0.6 V vs RHE, this is, in the mixed kinetic-diffusion control region. The trend of kinetic current follows the previous discussion, with absolute value increasing from 8.5 mA cm^{-2} to 104 mA cm^{-2} with the annealing temperature (Table 3), being the maximum the one obtained for NrGO800, which indicates a better turnover frequency.

The differences in the catalytic behaviour were further analysed by Tafel plots (Equation (5)) applied to the LSV recorded at 1600 rpm. iR -free potential ($E_{iR\text{-free}}$) was obtained by removing the ohmic overpotential to experimental data. To do this, the ohmic resistance was obtained by AC electrochemical impedance spectroscopy experiments at high frequency ($>10 \text{ kHz}$) at open circuit potential, which was close to $70 \Omega \text{ cm}^2$ in all experiments. The exchange current density (i_0) was calculated as the intercept of the linear fitting with the X-axis at the reversible potential for ORR (1.23 V vs. RHE), b is the Tafel slope and i_k is the kinetic current density.

$$E_{iR\text{-free}} = a + b \log(i_k) \quad (5)$$

Tafel plots are useful to study the reaction mechanism and to identify the rate determining step (*rds*) of the process through the calculated Tafel slope. In this context, it is accepted that O_2 can be reduced in alkaline media following two different reaction mechanisms [37], the associative one (equations 6 to 12), or the dissociative mechanism (equations 13 to 15):



In N-doped carbon materials, the associative mechanism is more energetically favored [64]. In this case, a Tafel slope of $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (close to $2.3RT/F$ at room temperature) is associated to Equation (8) as the *rds* [65], while larger values may indicate a change in the ORR mechanism to a less effective reaction pathway. Fig. 7f represents the

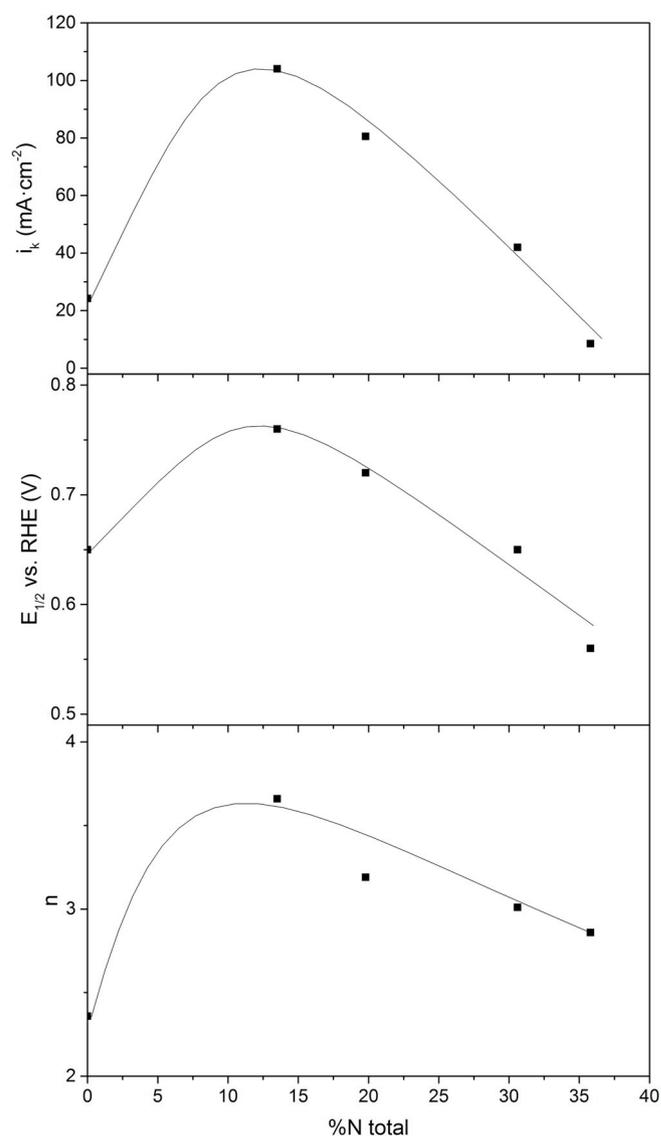


Fig. 8. ORR catalytic activity as function of nitrogen content (wt%): kinetic current density, half-wave potential and number of electrons transferred.

Tafel plots at low overpotential of graphene-based catalysts, together with commercial Pt/C, and Table 3 summarizes the calculated Tafel slope values. For Pt/C, NrGO800 and rGO, Tafel slopes are $59.1 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, $65.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ and $63.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, respectively. The other catalysts of the series present higher Tafel slopes of $70.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, $83.5 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ and $98.3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ for CN-NrGO600, NrGO700 and CN-NrGO500, respectively. In general, the increase of annealing temperature for both composite CN-NrGO and NrGO materials results in a decrease of the Tafel slope from approximately $100 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ towards $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. A Tafel slope of $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ is indicative of a mechanism in which the first electron transfer (Equation (7)) represents the *rds*. Being the associative mechanism the dominating for ORR in N-doped graphene [64], it appears that the *rds* changes from Equation (7) ($120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) towards Equation (8) ($60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) as the annealing temperature increases. This could be related to the slower transfer of electrons at the surface of the CN phase in the composites, and its removal leads to a more efficient mechanism of ORR in the N-doped graphenes.

The exchange current density (i_0 , Table 3) is a parameter that represents the electrochemical reaction rate at equilibrium ($E^0 = 1.23 \text{ V}$ vs. RHE), and determines how rapidly the electrochemical reaction can occur [2]. Interestingly, NrGO700 presents higher i_0 than commercial

Pt/C catalyst and one order of magnitude higher than the NrGO800 catalyst. On the other hand, the calculated i_0 for CN-NrGO composites are in the same order of magnitude than NrGO800, while rGO exhibits an i_0 two orders of magnitude lower than N-doped reduced graphene oxide catalysts.

As a summary, the effect of nitrogen content on the catalytic activity towards ORR is presented in Fig. 8. The electrocatalytic performance is represented by means of the kinetic current density, the half-wave potential and the average number of electrons. All these parameters point towards an optimum nitrogen content in the order of approximately 10–15 wt%. In our catalysts, the nitrogen speciation does not vary with annealing temperature to establish a direct correlation of activity with the concentration of a certain nitrogen species. Instead the total amount of nitrogen significantly changes. Consequently, these results suggest that nitrogen atoms are not the properly active sites for ORR since an increase of their content does not result necessarily in a better ORR activity, but carbon atoms influenced by nitrogen in the neighbourhood in graphene sheets are the real active species [25,66].

4. Conclusions

N-doped reduced graphene oxide and composites of NrGO with carbon nitride with different nitrogen content were successfully synthesized by a simple thermal method using urea as nitrogen source and reducing agent. The physicochemical characterization indicated the effective incorporation of nitrogen into the graphene lattice, the homogeneity of the samples and confirmed composites present very high amount of nitrogen (19–35 wt%) compared to the state of the art due to the presence of CN phase together with NrGO. Electrochemical studies demonstrated that nitrogen doping improves the ORR catalytic behaviour of graphene. However, the increase in carbon nitride affects negatively the ORR performance of the electrocatalysts, with the sample annealed at 800 °C, that lacks CN, presenting the best catalytic activity. Finally, it is reported that a high concentration of nitrogen atoms into the material does not produce a highly active electrocatalyst, and carbon atoms of the graphene lattice bonded to nitrogen are identified as the real active species for ORR.

Acknowledgements

Authors acknowledge the financial support given by the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities (MICINN) through projects ENE2014-52158-C2-1-R and 2-R and ENE2017-83976-C2-1-R and 2-R (co-funded by FEDER) and Aragón Government to support “Grupo de Conversion de Combustibles” (T06_17R). G. Lemes and D. Sebastián thank the Aragón Government and MICINN for their Ph.D. grant and Ramón y Cajal research contract (RyC-2016-20944), respectively.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227036>.

References

- M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas, Alternative energy technologies, *Nature* 414 (2001) 332–337, <https://doi.org/10.1038/35104599>.
- J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications, Springer Science & Business Media, 2008, <https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>.
- D. Sebastián, A. Serov, I. Matanovic, K. Artyushkova, P. Atanassov, A.S. Aricò, V. Baglio, Insights on the extraordinary tolerance to alcohols of Fe-N-C cathode catalysts in highly performing direct alcohol fuel cells, *Nano Energy* 34 (2017) 195–204, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.039>.
- C. Lo Vecchio, A.S. Aricò, V. Baglio, Application of low-cost Me-N-C (Me = Fe or Co) electrocatalysts derived from edta in direct methanol fuel cells (DMFCs), *Materials* 11 (2018), <https://doi.org/10.3390/ma11071193>, 1193.
- C. Lo Vecchio, A.S. Aricò, G. Monforte, V. Baglio, EDTA-derived Co-N-C and Fe-N-C electro-catalysts for the oxygen reduction reaction in acid environment, *Renew. Energy* 120 (2018) 342–349, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.084>.
- D. Sebastián, V. Baglio, A.S. Aricò, A. Serov, P. Atanassov, Performance analysis of a non-platinum group metal catalyst based on iron-aminoantipyrine for direct methanol fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 182 (2016) 297–305, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.043>.
- L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang, Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions, *J. Power Sources* 156 (2006) 171–182, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.069>.
- M.M. Hossen, K. Artyushkova, P. Atanassov, A. Serov, Synthesis and characterization of high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 214–221, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.036>.
- A. Serov, M.J. Workman, K. Artyushkova, P. Atanassov, G. McCoil, S. McKinney, H. Romero, B. Halevi, T. Stephenson, Highly stable precious metal-free cathode catalyst for fuel cell application, *J. Power Sources* 327 (2016) 557–564, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.087>.
- E. Negro, A.H.A. Monteverde, V. Baglio, A.S. Aricò, S. Specchia, G.J.M. Koper, Fe-N supported on graphitic carbon nano-networks grown from cobalt as oxygen reduction catalysts for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 75–83, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.074>.
- M. Vikkisk, I. Krusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 369–376, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.011>.
- B. Tang, S. Wang, R. Li, X. Gou, J. Long, Urea treated metal organic frameworks-graphene oxide composites derived N-doped Co-based materials as efficient catalyst for enhanced oxygen reduction, *J. Power Sources* 425 (2019) 76–86, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.007>.
- L. Wan, G. Zang, X. Wang, L. Zhou, T. Li, Q. Zhou, Tiny crystalline grain nanocrystal NiCo₂O₄/N-doped graphene composite for efficient oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 345 (2017) 41–49, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.122>.
- E. Bayram, G. Yilmaz, S. Mukerjee, A solution-based procedure for synthesis of nitrogen doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reactions in acidic and alkaline electrolytes, *Appl. Catal. B Environ.* 192 (2016) 26–34, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.043>.
- G. Jo, J. Sanetuntikul, S. Shanmugam, Boron and phosphorus-doped graphene as a metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline medium, *RSC Adv.* 5 (2015) 53637–53643, <https://doi.org/10.1039/C5RA06952A>.
- Z. Sheng, H. Gao, W. Bao, F. Wang, X. Xia, Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 390–395, <https://doi.org/10.1039/c1jm14694g>.
- Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction, *ACS Nano* 6 (2012) 205–211, <https://doi.org/10.1021/nn203393d>.
- R. Li, Z. Wei, X. Gou, W. Xu, Phosphorus-doped graphene nanosheets as efficient metal-free oxygen reduction electrocatalysts, *RSC Adv.* 3 (2013) 9978–9984, <https://doi.org/10.1039/c3ra41079j>.
- Z. Yu, J. Piao, Z. Liang, Synthesis of 2D nitrogen-doped mesoporous carbon catalyst for oxygen reduction reaction, *Materials* 10 (2017) 1–10, <https://doi.org/10.3390/ma10020197>.
- L. Zhang, Z. Xia, Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11170–11176, <https://doi.org/10.1021/jp201991j>.
- B. Zheng, J. Wang, F. Wang, X. Xia, Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.* 28 (2013) 24–26, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.11.037>.
- Z. Lin, M. Song, Y. Ding, Y. Liu, M. Liu, C. Wong, Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3381–3387, <https://doi.org/10.1039/c2cp00032f>.
- L.T. Soo, K.S. Loh, A.B. Mohamad, W.R.W. Daud, W.Y. Wong, Effect of nitrogen precursors on the electrochemical performance of nitrogen-doped reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction, *J. Alloy. Comp.* 677 (2016) 112–120, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.214>.
- H.B. Yang, J. Miao, S.-F. Hung, J. Chen, H.B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao, H.M. Chen, L. Dai, B. Liu, Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst, *Sci. Adv.* 2 (2016), <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501122> e1501122.
- T. Xing, Y. Zheng, L.H. Li, B.C.C. Cowie, D. Gunzelmann, S.Z. Qiao, S. Huang, Y. Chen, Observation of active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped multilayer graphene, *ACS Nano* 8 (2014) 1–5, <https://doi.org/10.1021/nn501506p>.
- D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science* 351 (80) (2016) 361–365, <https://doi.org/10.1126/science.1226832>.
- K. Mamtani, D. Jain, D. Dogu, V. Gustin, S. Gunduz, A.C. Co, U.S. Ozkan, Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-doped carbon nanostructures (CN x) in acidic media, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2017) 88–97, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.086>.
- L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R. S. Ruoff, Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-

- based catalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7936–7942, <https://doi.org/10.1039/c2ee21802j>.
- [29] K. Gopalakrishnan, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, Extraordinary supercapacitor performance of heavily nitrogenated graphene oxide obtained by microwave synthesis, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 7563–7565, <https://doi.org/10.1039/c3ta11385j>.
- [30] Y. Feng, X. Yao, M. Wang, Z. Hu, X. Luo, H.T. Wang, L. Zhang, The atomic structures of carbon nitride sheets for cathode oxygen reduction catalysis, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 164706, <https://doi.org/10.1063/1.4802188>.
- [31] Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6717–6731, <https://doi.org/10.1039/c2ee03479d>.
- [32] S.M. Lyth, Y. Nabaie, S. Moriya, S. Kuroki, M.A. Kakimoto, J.I. Ozaki, S. Miyata, Carbon nitride as a nonprecious catalyst for electrochemical oxygen reduction, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20148–20151, <https://doi.org/10.1021/jp907928j>.
- [33] H. Jiang, Y. Zhu, Y. Su, Y. Yao, Y. Liu, X. Yang, C. Li, Highly dual-doped multilayer nanoporous graphene: efficient metal-free electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 12642–12645, <https://doi.org/10.1039/C5TA02792F>.
- [34] Y. Fu, J. Zhu, C. Hu, X. Wu, X. Wang, Covalently coupled hybrid of graphitic carbon nitride with reduced graphene oxide as a superior performance lithium-ion battery anode, *Nanoscale* 6 (2014) 12555–12564, <https://doi.org/10.1039/c4nr03145h>.
- [35] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958), <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>, 1339–1339.
- [36] J. Florez-Montano, A. Calderon-Cardenas, W. Lizcano-Valbuena, J.L. Rodriguez, E. Pastor, Ni@Pt nanodisks with low Pt content supported on reduced graphene oxide for methanol electrooxidation in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 19799–19809, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.166>.
- [37] L.M. Rivera, S. Fajardo, C. Arevalo, G. Garcia, E. Pastor, S- and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction, *Catalysts* 7 (2017) 278, <https://doi.org/10.3390/catal7090278>.
- [38] Z.J. Lu, M.W. Xu, S.J. Bao, K. Tan, H. Chai, C.J. Cai, C.C. Ji, Q. Zhang, Facile preparation of nitrogen-doped reduced graphene oxide as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 8101–8107, <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7622-0>.
- [39] Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen, S. Huang, Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 236 (2013) 238–249, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.057>.
- [40] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, W. Chen, Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity, *J. Mater. Chem.* 21 (2011), <https://doi.org/10.1039/c1jm12620b>, 14398.
- [41] P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochim. Acta* 424 (2004) 131–142, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018>.
- [42] L.K. Putri, B.-J. Ng, W.-J. Ong, H.W. Lee, W.S. Chang, S.-P. Chai, Heteroatom nitrogen- and boron-doping as a facile strategy to improve photocatalytic activity of stand-alone reduced graphene oxide in hydrogen evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 4558–4569, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12060>.
- [43] F. Pan, J. Jin, X. Fu, Q. Liu, J. Zhang, Advanced oxygen reduction electrocatalyst based on nitrogen-doped graphene derived from edible sugar and urea, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11108–11114, <https://doi.org/10.1021/am403340f>.
- [44] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4893, <https://doi.org/10.1039/b800274f>.
- [45] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide, *Carbon* N. Y. 52 (2013) 476–485, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>.
- [46] Y. Sun, C. Li, Y. Xu, H. Bai, Z. Yao, G. Shi, Chemically converted graphene as substrate for immobilizing and enhancing the activity of a polymeric catalyst, *Chem. Commun.* 46 (2010) 4740–4742, <https://doi.org/10.1039/c001635g>.
- [47] Y. Cao, Z. Zhang, J. Long, J. Liang, H. Lin, H. Lin, X. Wang, Vacuum heat-treatment of carbon nitride for enhancing photocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17797–17807, <https://doi.org/10.1039/C4TA03070B>.
- [48] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene, *AIP Adv.* 2 (2012), <https://doi.org/10.1063/1.4756995>, 032183.
- [49] D. Torres, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes, *Carbon* N. Y. 81 (2015) 405–417, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.073>.
- [50] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [51] A. Cuesta, P. Dharmelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon* N. Y. 32 (1994) 1523–1532, [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1).
- [52] S.S. Shinde, A. Sami, J.H. Lee, Nitrogen- and phosphorus-doped nanoporous graphene/graphitic carbon nitride hybrids as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution, *ChemCatChem* 7 (2015) 3873–3880, <https://doi.org/10.1002/cctc.201500701>.
- [53] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130, <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- [54] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Surface chemical functional groups modification of porous carbon, *Recent Pat. Chem. Eng.* 1 (2008) 27–40, <https://doi.org/10.2174/2211334710801010027>.
- [55] D. Salinas-Torres, S. Shiraishi, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Improvement of carbon materials performance by nitrogen functional groups in electrochemical capacitors in organic electrolyte at severe conditions, *Carbon* N. Y. 82 (2015) 205–213, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.064>.
- [56] Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, S. Wang, Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1704–1710, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.019>.
- [57] R.P. Rocha, A.G. Gonçalves, L.M. Pastrana-Martínez, B.C. Bordoni, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Ôrfão, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, M.F.R. Pereira, Nitrogen-doped graphene-based materials for advanced oxidation processes, *Catal. Today* 249 (2014) 192–198, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.046>.
- [58] X. Xu, T. Yuan, Y. Zhou, Y. Li, J. Lu, X. Tian, D. Wang, J. Wang, Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 16043–16052, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.079>.
- [59] Y. Zhang, J. Ge, L. Wang, D. Wang, F. Ding, X. Tao, W. Chen, Manageable N-doped graphene for high performance oxygen reduction reaction, *Sci. Rep.* 3 (2013), <https://doi.org/10.1038/srep02771>, 2771.
- [60] S. Yang, X. Feng, X. Wang, K. Müllen, Graphene-based carbon nitride nanosheets as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 5339–5343, <https://doi.org/10.1002/anie.201100170>.
- [61] D. Chanda, A.S. Dobrota, J. Hnát, Z. Sofer, I.A. Pašti, N.V. Skorodumova, M. Paidar, K. Bouzek, Investigation of electrocatalytic activity on a N-doped reduced graphene oxide surface for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 12129–12139, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.012>.
- [62] S. Hebié, M. Bayo-Bangoura, K. Bayo, K. Servat, C. Morais, T.W. Napporn, K. Boniface Kokoh, Electrocatalytic activity of carbon-supported metallophthalocyanine catalysts toward oxygen reduction reaction in alkaline solution, *J. Solid State Electrochem.* (2015) 931–942, <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2932-6>.
- [63] G. Zhang, Q. Wei, X. Yang, A.C. Tavares, S. Sun, RRDE experiments on noble-metal and noble-metal-free catalysts: impact of loading on the activity and selectivity of oxygen reduction reaction in alkaline solution, *Appl. Catal. B Environ.* 206 (2017) 115–126, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.001>.
- [64] L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu, X. Bao, Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: a density functional theory study, *J. Catal.* 282 (2011) 183–190, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.015>.
- [65] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–21, <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
- [66] J. Quílez-Bermejo, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Oxygen-reduction catalysis of N-doped carbons prepared: via heat treatment of polyaniline at over 1100 °C, *Chem. Commun.* 54 (2018) 4441–4444, <https://doi.org/10.1039/c8cc02105h>.