



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.**

**POSGRADO**

**“Estudio de un Soporte Conformado por Carbón  
Pirolizado de Asfalto y Grafito para Electrocatalizadores  
de Rutenio con Aplicación en la Reacción de  
Reducción de Oxígeno.”**

**T E S I S**

**QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE:**

Maestro en Ciencia de Materiales

**PRESENTA:**

Ing. Ana Marisela Legarreta Mendoza

**DIRECTORA DE TESIS:**

Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez

**CO-DIRECTOR DE TESIS:**

M.C. Daniel Lardizábal Gutiérrez

Chihuahua, Chih. Octubre 2019

## **Agradecimientos**

Esta tesis es el resultado del trabajo conjunto de diversas personas, que de manera directa o indirecta en diferente proporción la hicieron posible. Gracias a cada uno de ustedes.

Gracias al Centro de investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV), por darme la oportunidad de formar parte de esta institución y hacer uso de su infraestructura y equipos. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto.

Un agradecimiento especial a mis directores de tesis, quienes me acompañaron a lo largo de este proceso. A la Dra. Virginia Collins por compartir todo su conocimiento, experiencia y permitirme expandir mi panorama en el ámbito de la ciencia y la investigación, además de su gran apoyo y paciencia en cada decisión. Al M.C. Daniel Lardizábal por compartirnos su espacio de trabajo, su conocimiento, pero sobre todo su ayuda y confianza.

Muchas gracias a mis compañeros de laboratorio por su colaboración durante el proceso de experimentación, el M.C. Jesús Manuel Salinas, Ing. Miguel Meléndez y M.C. Guadalupe Joaquín. Al personal técnico de CIMAV por su ayuda y atención durante la etapa de caracterización, Química Silvia Miranda, Ing. Ernesto Guerrero, Ing. Wilber Antúnez, M.C. Karla Campos e Ing. Luis de la Torre. Un agradecimiento particular al grupo de trabajo del Dr. Omar Solorza Feria del Departamento de Química de Cinvestav IPN, y a su equipo de trabajo, Ing. Sebastián Citalán, Ing. Miriam Téllez Cruz e Ing. Oscar Guerrero por su disposición y asesoría en la fase de evaluación electroquímica.

A mi familia por su apoyo total e incansable y a mis amigos con quienes compartí tiempo, aprendizaje, frustración, desanimo, pero ante todo muy buenos momentos. Atesoro en mi corazón a cada una las personas que se hicieron presente a lo largo del camino, que la vida nos siga retando y sorprendiendo.

# Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Gases invernadero, sus principales fuentes de generación. ....	2
1.2 El hidrógeno y las celdas de combustible, una alternativa prometedora en la generación de energía limpia. ....	4
1.3 Historia de las Celdas de Combustible .....	5
1.4 Celdas de combustible y su principio de funcionamiento .....	6
1.5 Tipos de celdas.....	7
1.5.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC).....	10
<b>2. Marco Teórico: funcionamiento de una Celda de Combustible tipo PEM14</b>	
2.1 Reacciones básicas.....	14
2.1.1 Reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) en el ánodo en las PEMFC.....	14
2.1.2 Reacción de reducción del oxígeno (ORR) en el cátodo en las PEMFC. 15	
<b>3. Estado del arte de electrocatalizadores para PEMFC .....</b>	<b>16</b>
3.1 Electrocatalizadores para Celdas de Combustible.....	16
3.2 Soportes para electrocatalizadores.....	17
3.2.1 Electrocatalizadores base carbón dopados con nitrógeno .....	20
3.3 Electrocatalizadores con metal soportado en carbón dopado con heteroátomos.....	23
3.4 Electrocatalizadores de Rutenio soportado en carbón.....	25
<b>4. Marco teórico de asfaltenos .....</b>	<b>28</b>
4.1 Asfaltenos.....	28
4.2 Estado del arte sobre la pirólisis de asfaltenos .....	31
4.2.1 Pirólisis .....	31
4.2.2 Pirólisis de Asfaltenos.....	31

<b>5. Justificación.....</b>	<b>36</b>
<b>6. Hipótesis.....</b>	<b>38</b>
<b>7. Objetivos.....</b>	<b>38</b>
7.1 Objetivo General .....	38
7.2 Objetivos específicos.....	38
<b>8. Metodología.....</b>	<b>39</b>
8.1 Materiales .....	40
8.2 Procedimiento experimental .....	40
<b>9. Caracterización .....</b>	<b>44</b>
9.1 Análisis Elemental CHNS/O .....	44
9.2 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).....	46
9.3 Difracción de Rayos X (XRD) .....	47
9.4 Isotherma de Adsorción/Desorción de N <sub>2</sub> y Medición de Área Superficial (Área BET) .....	48
9.5 Espectroscopía Foto-Electrónica de Rayos X (XPS) .....	49
9.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) .....	50
<b>10. Evaluación electroquímica.....</b>	<b>51</b>
10.1 Voltamperometría Cíclica (CV) .....	51
10.2 Voltamperometría Lineal de Disco Rotatorio (LV) .....	53
<b>11. Resultados y Discusiones .....</b>	<b>55</b>
11.1 Determinación de los parámetros de la reacción pirolítica.....	55
11.1.1 Resultados del análisis de temperatura de pirólisis .....	55

11.1.2	Determinación del efecto del tamaño de partícula para el proceso de pirólisis .....	57
11.1.3	Velocidad de calentamiento .....	58
11.1.4	Pretratamiento de 250°C en atmósfera de aire.....	59
11.2	Análisis Elemental (CHNS-O) .....	61
11.3	Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).....	65
11.4	Difracción de rayos X (XRD).....	65
11.5	Isoterma de adsorción/desorción de N <sub>2</sub> y medición de área (Área BET).....	68
11.6	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) .....	71
11.7	Microscopía Electrónica de barrido (SEM).....	80
11.7.1	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). .....	82
11.8	Evaluación Electroquímica .....	84
11.8.1	Voltamperometría Cíclica (CV).....	84
11.8.2	Voltamperometría Lineal de Barrido (LV) .....	87
<b>12.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>96</b>
<b>13.</b>	<b>Recomendaciones .....</b>	<b>98</b>
<b>14.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>99</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Gráfica de emisión de los principales gases de efecto invernadero .....	2
<b>Figura 2.</b> Gráfica de emisiones de gases de efecto invernadero por actividad económica .....	3
<b>Figura 3.</b> Principio de operación de las celdas de combustible [13]. .....	7
<b>Figura 4.</b> Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) [14]. .....	11
<b>Figura 5.</b> Molécula de asfalteno común (izquierda) y los heteroátomos comunes (derecha) [42]. .....	29
<b>Figura 6.</b> Sistema experimental del proceso de obtención de los electrocatalizadores. ....	45
<b>Figura 7.</b> <i>Termograma del asfalto en aire y nitrógeno.</i> .....	56
<b>Figura 8.</b> <i>Termograma de asfalto con diferente tamaño de partícula, pirolizado a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto.</i> .....	57
<b>Figura 9.</b> <i>Termograma de asfalto con diferente tamaño de partícula, pirolizado a una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.</i> .....	58
<b>Figura 10.</b> <i>Termograma del asfalto a diferente velocidad de calentamiento.</i> .....	59
<b>Figura 11.</b> <i>Termogramas comparativos de muestra (A) Asfalto (B) Grafito con pretratamiento y sin pretratamiento.</i> .....	60
<b>Figura 12.</b> <i>Difractograma de S-AG600Ru.</i> .....	66
<b>Figura 13.</b> <i>Difractograma del S-AG800Ru.</i> .....	67
<b>Figura 14.</b> <i>Difractograma del VulcanRu.</i> .....	67
<b>Figura 15.</b> <i>Isoterma de adsorción/ desorción S-AG600Ru.</i> .....	69
<b>Figura 16.</b> <i>Isoterma de adsorción/desorción S-AG 800Ru.</i> .....	70
<b>Figura 17.</b> <i>Isoterma de adsorción/desorción VulcaRu.</i> .....	70

<b>Figura 18.</b> Espectroscopía de rayos X de las muestras sintetizadas. Se presentan los enlaces de nitrógeno: N1 (piridínico), N2(pirrólico) y N3(cuaternario).....	72
<b>Figura 19.</b> Espectroscopia de rayos X de las muestras sintetizadas. Se presentan los enlaces de azufre (S).....	74
<b>Figura 20.</b> Espectroscopía de rayos X de las muestras sintetizadas. Se presentan los enlaces de carbono (C). .....	77
<b>Figura 21.</b> Espectroscopía de rayos X de las muestras sintetizadas. Se presentan los enlaces de rutenio (Ru).....	79
<b>Figura 22.</b> Micrografías de electrocatalizador S-AG600Ru a diferentes aumentos: A) 1,000, B) 3,000 y C) 10,000. ....	81
<b>Figura 23.</b> Micrografías de electrocatalizador S-AG800Ru a diferentes aumentos: A) 1,000, B) 3,000 y C) 10,000. ....	81
<b>Figura 24.</b> Micrografías de electrocatalizador VulcanRu a diferentes aumentos: A) 1,000, B) 3,000 y C) 10,000. ....	82
<b>Figura 25.</b> Mapeos del electrocatalizador: A) S-AG600Ru, B) Nitrógeno, C) Azufre y D) Rutenio.....	83
<b>Figura 26.</b> Mapeos del electrocatalizador: A) S-AG800Ru, B) Azufre y C) Rutenio..	83
<b>Figura 27.</b> Mapeos del electrocatalizador: A) VulcanRu, B) Rutenio.....	84
<b>Figura 28.</b> Comparativo de las Voltametría cíclicas de muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu. A una velocidad de barrido de 20 mV/s en HClO <sub>4</sub> 0.1 M, saturado con N <sub>2</sub> .....	85
<b>Figura 29.</b> Comparativo de las Voltametría cíclicas de los electrocatalizadores S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C comercial. A una velocidad de barrido de 20 mV/s en HClO <sub>4</sub> 0.1 M, saturado con N <sub>2</sub> .....	86
<b>Figura 30.</b> Voltametrías lineales de los electrocatalizadores S-AG600Ru (A), S-AG800Ru (B) y VulcanRu (C) y Pt/C (D) saturado con O <sub>2</sub> a velocidades de rotación de 400, 900,1600 Y 2500 rpm. A una velocidad de barrido de 20 mV/s en HClO <sub>4</sub> 0.1 M.....	88

<b>Figura 31.</b> Comparativo de las Voltametría lineales de los electrocatalizadores S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C comercial. A una velocidad de barrido de 20 mV/s en HClO <sub>4</sub> 0.1 M, saturado con O <sub>2</sub> .....	89
<b>Figura 32.</b> Gráfica del Logaritmo natural de la corriente cinética contra potencial aplicado a las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C.....	91
<b>Figura 33.</b> Gráfica de Tafel de los tres materiales S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu (A) y Pt/C (B). .....	92
<b>Figura 34.</b> Gráfica de Koutecky-Levitch de las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu. ....	94



## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Principales tipos de celdas y sus características [13].	13
<b>Tabla 2.</b> Soportes para electrocatalizadores.	19
<b>Tabla 3.</b> <i>Electrocatalizadores base carbono dopados con heteroátomos.</i>	22
<b>Tabla 4.</b> <i>Electrocatalizadores con metal soportado en carbono dopado con heteroátomos.</i>	25
<b>Tabla 5 .</b> Electrocatalizadores con Rutenio soportado en carbono.	27
<b>Tabla 6.</b> <i>Análisis elemental y contenido de metales en Asfaltenos [44].</i>	30
<b>Tabla 7.</b> Condiciones de operación para la pirólisis de Asfaltenos [46].	32
<b>Tabla 8.</b> Gases producto de pirólisis de asfaltenos a 400 °C [47].	33
<b>Tabla 9.</b> Análisis estructural del asfalteno y el producto remanente de pirólisis [47].	34
<b>Tabla 10.</b> Estudios de la pirólisis de Asfaltenos.	35
<b>Tabla 11.</b> Resultado de análisis elemental CHNS/O del asfalto.	61
<b>Tabla 12.</b> Resultado de análisis elemental CHNS/O del asfalto pirolizado a diferentes temperaturas.	62
<b>Tabla 13.</b> Resultados de análisis elemental CHNS/O del asfalto pirolizado a diferentes velocidades de calentamiento.	62
<b>Tabla 14.</b> Resultado de análisis elemental CHNS/O del asfalto pirolizado a 600 y 800 °C.	64
<b>Tabla 15.</b> Resultado de análisis elemental CHNS/O del Vulcan XC-72.	64
<b>Tabla 16.</b> Resultado de análisis ICP-OES de los electrocatalizadores.	65
<b>Tabla 17.</b> Tamaño de cristal de las muestras por XDR.	68

<b>Tabla 18.</b> Características texturales de las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu. ....	71
<b>Tabla 19.</b> Energía de enlace y los porcentajes de cada tipo de enlace del nitrógeno. ....	73
<b>Tabla 20.</b> Energía de enlace y los porcentajes de cada tipo de enlace del azufre. ....	75
<b>Tabla 21.</b> Energía de enlace y los porcentajes de cada tipo de enlace de carbono (C). ....	77
<b>Tabla 22.</b> Energía de enlace y los porcentajes de cada tipo de enlace de carbono (C) y rutenio (Ru).....	80
<b>Tabla 23.</b> Valores del inicio de la ORR y la corriente máxima alcanzada por cada electrocatalizador. ....	90
<b>Tabla 24.</b> Valores de corriente cinética ( $i_k$ ) que se produce por la transferencia electrónica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), en valores de potenciales de 0.75 V y 0.7 V para materiales de Ru y de 0.95 y 0.90 V para el Pt/C. De acuerdo con el contenido teórico de la fase activa en el electrodo de trabajo.....	93
<b>Tabla 25.</b> Valores de la constante de Koutecky-Levitch para las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C. ....	95

## Lista de Acrónimos

<b>Acrónimo</b>	<b>Significado</b>
<b>SRREN</b>	Informe especial sobre las fuentes de energía renovable y la mitigación del cambio climático
<b>EPA</b>	Agencia de Protección Ambiental de EE.UU.
<b>PEM o PEMFC</b>	Celda de combustible de Membrana de intercambio protónico
<b>AFC</b>	Celda de combustible Alcalina
<b>PAFC</b>	Celda de combustible de Ácido Fosfórico
<b>SOFC</b>	Celda de combustible de Óxido Sólido
<b>MCFC</b>	Celda de combustible de carbonato Fundido
<b>DMFC</b>	Celda de combustible de Metanol Directo
<b>HOR</b>	Reacción de Oxidación del Hidrógeno
<b>ORR</b>	Reacción de Reducción de Oxígeno
<b>TPAO</b>	Corporación de Petróleo de Turquía
<b>Pt/C</b>	Electrocatalizador comercial Platino20%/Vulcan
<b>wt%</b>	Porcentaje en peso
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>ICP o ICP-OES</b>	Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>BET</b>	Teoría de Brunauer-Emmet-Teller
<b>XPS</b>	Espectroscopía foto-electrónica de rayos X
<b>SEM</b>	Microscopia Electrónica de Barrido
<b>EDS</b>	Espectrometría de dispersión de Energía de Rayos X
<b>WD</b>	Distancia de trabajo
<b>CV</b>	Voltamperometría Cíclica
<b>LV</b>	Voltamperometría Lineal
<b>RE</b>	Electrodo de Referencia
<b>CE</b>	Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo
<b>WE</b>	Electrodo de Trabajo
<b>RHE</b>	Electrodo de referencia de Hidrógeno
<b>RDE</b>	Electrodo Disco Rotatorio
<b>i</b>	Corriente
<b>i<sub>k</sub></b>	Corriente Cinética
<b>i<sub>l</sub></b>	Corriente Límite
<b>K-L</b>	Koutecky-Levitch
<b>B<sub>0</sub></b>	Constante de Koutecky-Levich

## Resumen

La Reacción de reducción de oxígeno (ORR) que se lleva a cabo en el cátodo de las celdas de combustibles PEM, ha sido objeto de estudio de gran interés en el campo de la electrocatálisis, esto debido a su baja cinética de reacción en comparación con la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) que ocurre en el ánodo de la celda. El Platino (Pt) es el electrocatalizador más conocido debido a su efectividad para ambas reacciones (HOR y ORR). Sin embargo, su poca disponibilidad y alto costo ha llevado a la comunidad científica a buscar otras opciones. El uso de un soporte en electrocatalizadores sobre el cual se disperse la fase activa ha demostrado excelente desempeño, disminuyendo la cantidad de metal precioso, manteniendo valores iguales o superiores en el rendimiento de la reacción y reduciendo costos. El soporte más popular en electrocatálisis es el negro de humo (Vulcan XC-72). Este estudio ofrece una alternativa de soporte base carbono autodopado con heteroátomos (nitrógeno y azufre), utilizando asfalto y grafito como materia prima, sintetizados por el método de pirólisis a temperatura de 600 °C, utilizando rutenio (Ru) como fase activa. El material se caracterizó por Análisis Elemental (CHNS/O), Difracción de Rayos X (XRD), Área Superficial (área BET), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Mientras que, para la evaluación electroquímica, se utilizaron las Voltamperometrías Cíclica (CV) y Lineal (LV). Los resultados obtenidos permitieron determinar que el asfalto pirolizado en combinación con grafito, genera un soporte de carbón con un contenido adecuado de azufre y nitrógeno que interaccionan con el rutenio (Ru), obteniendo un electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno, con potencial de aplicación en el cátodo de celdas de combustible tipo PEM.

## Abstract

The Oxygen Reduction Reaction (ORR) that is carried out in the cathode of PEM fuel cells has been an extensive subject of study in the electrocatalysis field, because of its low reaction kinetics compared to the hydrogen oxidation reaction (HOR) which happens at the cell's anode. Platinum (Pt) is the best-known electrocatalyst owed to its effectiveness for both reactions (HOR and ORR). However, its low availability and high cost have done the scientific community look for other options. The use of support for electrocatalysts in which the active phase is dispersed has demonstrated excellent performance, decreasing the amount of precious metal maintaining equal or higher values in the performance of the reaction and reducing costs. The most popular support in electrocatalysis is black carbon (Vulcan XC-72). This study offers a self-doped carbon-based support alternative with heteroatoms (nitrogen and sulfur), using asphalt and graphite as raw material, synthesized by pyrolysis at temperature of 600 ° C, using ruthenium (Ru) as active phase. This material was characterized by Elemental Analysis (CHNS/ O), X-Ray Diffraction (XRD), Surface Area (BET área), X-Ray Photoelectronic Spectroscopy (XPS) and Scanning Electron Microscopy (SEM). For electrochemical evaluation, Cyclic (CV) and Linear (LV) Voltammetry were used. The results allowed to determine that the pyrolyzed asphalt in combination with graphite, generates a carbon support with an adequate content of sulfur and nitrogen that interacts with ruthenium (Ru), obtaining an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, with potential application in the cathode of PEM fuel cells.

## 1. Introducción

La dependencia a los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), como principales fuentes de energía, resulta una opción no viable para cumplir con la creciente demanda energética mundial [1].

Los hidrocarburos presentan baja eficiencia, limitada disponibilidad por ser recursos no renovables, su combustión genera diversos compuestos: bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), entre otros, responsables de diversos problemas ambientales como: mala calidad del aire, lluvia ácida y aceleración del cambio climático (efecto invernadero), debido a su alta concentración en la atmósfera, impactando de manera negativa la salud y calidad de vida [2].

Se han realizado esfuerzos significativos por parte de la comunidad científica, industrial y gubernamental, para lograr el desarrollo de tecnologías y el establecimiento de infraestructura, que sean capaces de generar (y proveer) energías renovables, sostenibles y limpias, que logren cumplir con el requerimiento energético total.

En los últimos años, se ha presentado un aumento en el uso de energías alternativas. En 2015 este tipo de energías proporcionaron un estimado del 19.3% del consumo de la energía total mundial [3]. De acuerdo con el informe especial sobre las fuentes de energía renovables y la mitigación del cambio climático (SRREN), estas podrán representar casi el 80% del suministro mundial de energía en las próximas cuatro décadas. En este sentido, el hidrógeno y las celdas de combustible resultan ser de las alternativas más prometedoras.

# 1.1 Gases invernadero, sus principales fuentes de generación.

De acuerdo con información de la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (EPA por sus siglas en inglés), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es el principal gas de efecto invernadero emitido a causa de las diversas actividades económicas, con un porcentaje estimado de 76% de las emisiones totales, de las cuales el 85.5% por ciento son producidas por la quema de combustibles y procesos industriales y un 14.5% por deforestación, degradación del suelo y otras actividades relacionadas con la agricultura (figura 1)[4].

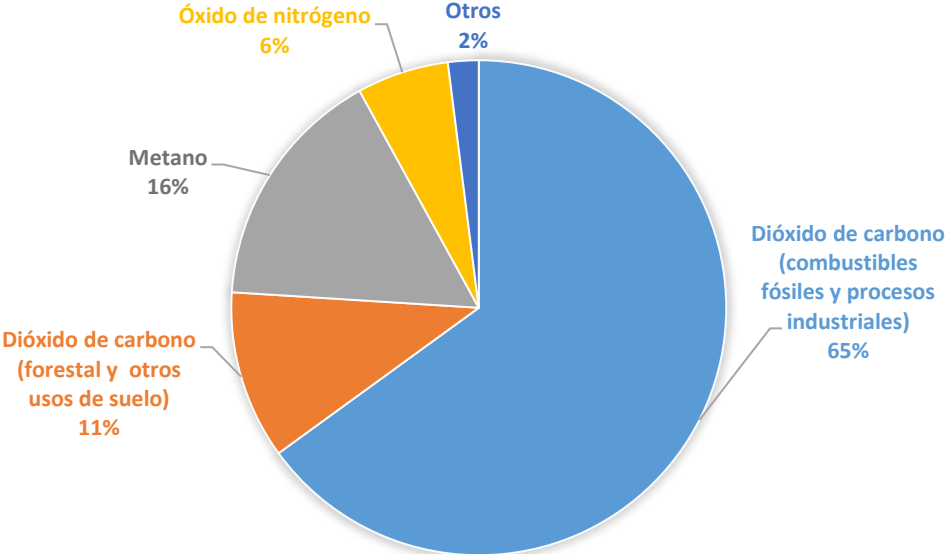
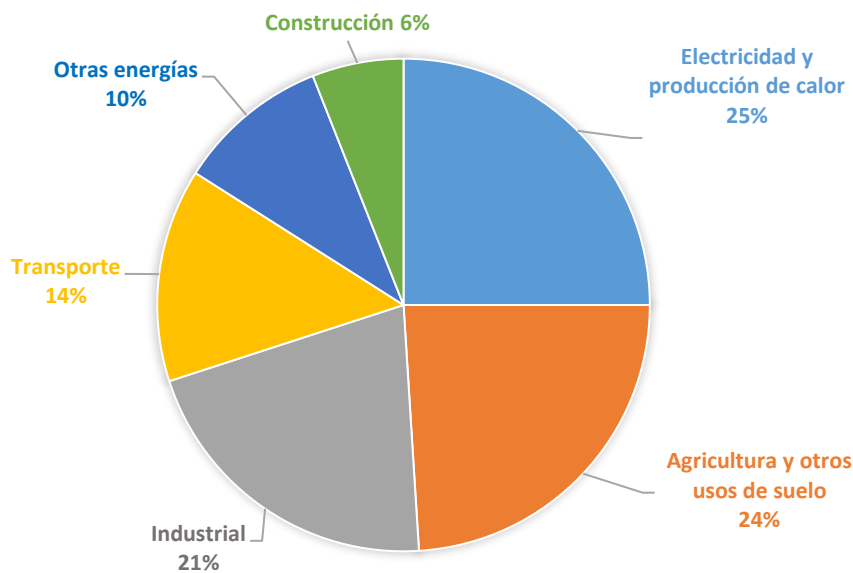


Figura 1. Gráfica de emisión de los principales gases de efecto invernadero [4].

Este porcentaje de generación de gases invernadero ha mantenido un crecimiento constante en las últimas décadas, por lo que crear conciencia en la población para un uso eficiente de la energía y el establecimiento de tecnologías que colaboren en la mitigación de estos gases, resultará trascendental en la conservación del estilo de vida de la sociedad actual y futuras generaciones.

Para conseguir la disminución de los gases de efecto invernadero, especialmente el CO<sub>2</sub>, provenientes de la generación de energía para uso industrial y residencial, la implementación de tecnologías como: convertidores de viento, celdas fotovoltaicas, centrales térmicas solares y sistemas solares pasivos, parecen ser opciones factibles. Sin embargo, el uso de estas tecnologías es predominantemente estacionario.

Por otro lado, el transporte ocupa el cuarto lugar dentro de las principales actividades económicas generadoras de gases invernadero con un 14% (figura 2).



**Figura 2.** Gráfica de emisionas de gases de efecto invernadero por actividad económica [4].

Para este sector, especialmente en los vehículos de tipo aéreo, marítimo y terrestre de largas distancias, las tecnologías antes mencionadas no son viables. Resultando la implementación de celdas de combustible de hidrógeno, una de las mejores alternativas para trabajar en la disminución de emisiones de gases invernadero y contaminantes, generadas por este sector.



## **1.2 El hidrógeno y las celdas de combustible, una alternativa prometedora en la generación de energía limpia.**

El hidrógeno es el elemento más ligero en la tabla periódica, es el más abundante en el universo, se considera esencial para la vida. En la tierra se encuentra disponible en combinación con otros elementos formando compuestos como agua e hidrocarburos principalmente [5].

El hidrógeno y la electricidad son un medio de transmisión de energía, por lo que se consideran energías secundarias, esto significa que requieren de fuentes de energía primaria para su obtención, como: carbón, petróleo, gas natural y los diferentes tipos de energías renovables. Están interrelacionados debido a su competencia por las fuentes de generación primaria, además de ser electroquímicamente intercambiables, ya que la electrólisis del agua (la separación de sus elementos por efecto de una corriente eléctrica), produce hidrógeno y la reacción de hidrógeno en las celdas de combustible produce electricidad [6].

Las ventajas del hidrógeno residen en los productos de su combustión, ya que produce agua, lo que significa que no emite gases contaminantes ni de efecto invernadero, es un buen vector para transportar energía. La posibilidad de su almacenamiento le hace competir favorablemente con la electricidad en algunos casos. Una de sus propiedades importantes es la energía específica de su combustión, alcanzando un valor de 120 MJ/kg en comparación con 50 MJ/kg del gas natural o con 44.6 MJ/kg del petróleo [5].

En cuanto al uso de celdas de combustible en la generación de electricidad, su beneficio se encuentra en su alta eficiencia, ya que convierten directamente la energía química del hidrógeno al reaccionar con oxígeno en una corriente eléctrica, obteniendo rendimientos del 60 al 70%, porcentaje superior al que

presenta la combustión de hidrocarburos, que tiene como limitante el ciclo de Carnot, donde la eficiencia máxima que se puede alcanzar es del 33 al 38%. Si bien el hidrógeno no es una fuente primaria de energía, su uso en celdas de combustible, podrá convertirlo en un portador energético importante, lo que en conjunto con la electricidad producida por medio de fuentes renovables, puede llegar a significar una reducción importante en la dependencia que el sector energético tiene a los hidrocarburos y conseguir la disminución en la concentración de los gases perjudiciales en la atmósfera [7].

### **1.3 Historia de las Celdas de Combustible**

A principio del siglo XIX, los científicos ingleses William Nicholson y Anthony Carlisle, descubrieron la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, usando electricidad (electrólisis del agua), proceso inverso al que se genera en las celdas de combustible [8]. Esta investigación dio inicio al estudio de este fenómeno. Posteriormente en 1838, el químico suizo-alemán Christian Frederich Schonbein, enfocó su trabajo de investigación en las interacciones de las moléculas de hidrógeno y oxígeno, estableciendo el principio del funcionamiento de esta tecnología. Paralelamente y de manera independiente, en 1839, el científico y jurista británico William Robert Grove, basándose en el fenómeno de electrólisis, construye la primera celda de combustible. Utilizando dos electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico que alimentaba con oxígeno e hidrógeno. Encontró que se generaba una corriente eléctrica constante entre los electrodos, además de agua y calor. Creando lo que él llamó la batería de gas Voltaica [9]. Después de estos trabajos, varios científicos como, Friedrich Wilhelm Ostwald, Walther Nernst, William W. Jacques y Emil Baur, realizaron diversas aportaciones que contribuyeron a mejorar la comprensión del fenómeno electroquímico.

Fue hasta 1933, cuando el ingeniero inglés Thomas Bacon, desarrolló la primera celda de combustible de hidrógeno con fines prácticos. La celda alcalina de Bacon fue utilizada durante la segunda guerra mundial en submarinos de la Marina Real Británica, demostrando su confiabilidad. En los años 60's, los químicos Thomas Grubb y Leonard Niedrach de la empresa General Electric, fabricaron celdas de combustible tipo PEM (Membrana de intercambio protónico), que fueron utilizadas con éxito para la generación de energía y agua, en el programa espacial Gemini, mientras que la compañía Pratt y Whitney, basados en la celda de Bacon, desarrollaron celdas de combustible alcalinas, las cuales fueron empleadas satisfactoriamente en el programa espacial Apolo [10] [11].

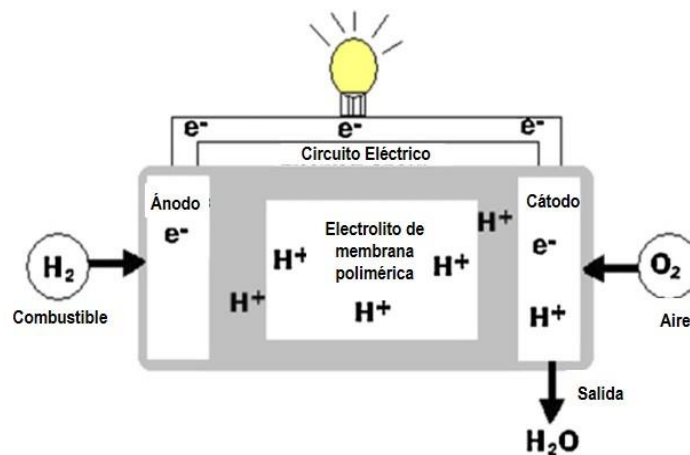
#### **1.4 Celdas de combustible y su principio de funcionamiento**

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico, que convierte la energía química de un combustible directamente a energía eléctrica. La celda está conformada por cuatro elementos principales, un ánodo, un cátodo, un electrolito y un circuito externo [12].

El proceso electroquímico inicia cuando se suministra combustible al ánodo de la celda, el cual se encuentra recubierto de un electrocatalizador. Se genera una reacción de oxidación del combustible (pérdida de cargas negativas), dando como resultado la formación de electrones y protones. Una vez separados, los protones son dirigidos hacia el cátodo por medio del electrolito, mientras que los electrones son obligados a fluir por el circuito externo, hacia el cátodo, generando una corriente eléctrica. Se administra oxígeno al cátodo, que también se encuentra impregnado de catalizador. La molécula de oxígeno ( $O_2$ ) es separada, los electrones llegan para reducir el oxígeno (ganancia de  $e^-$ ) que junto con los protones ( $H^+$ ), forman moléculas de agua ( $H_2O$ ), liberando

calor. Estos últimos son los productos de la reacción global, por los cuales las celdas de combustible son consideradas como una fuente de energía limpia [13].

La principal diferencia entre las celdas de combustible con otros dispositivos electroquímicos, como las baterías o acumuladores, radica en la manera en la que se suministra el combustible. En el caso de las baterías o acumuladores, estos contienen una cantidad determinada de reactantes en su interior. La generación de energía se mantendrá hasta que alguno de ellos se agote. Para las celdas, el combustible y el compuesto oxidante son alimentados continuamente del exterior, generando corriente eléctrica en tanto haya flujo, resultando en una mayor vida útil de las celdas de combustible [14]. La *Figura 3* muestra un esquema del principio de operación de las celdas



**Figura 3.** Principio de operación de las celdas de combustible [13].

## 1.5 Tipos de celdas

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, todas trabajan bajo el mismo principio electroquímico. Su diferencia reside en el tipo de combustible y las

características del electrolito que emplean, se clasifican en seis principales grupos [15]:

- Celdas alcalinas (AFC)
- Celdas de ácido fosfórico (PAFC)
- Celdas de óxido sólido (SOFC)
- Celdas de carbonato fundido (MCFC)
- Celdas de metanol directo (DMFC)
- Celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

### **Celdas de Combustible Alcalinas (AFC)**

Fueron de las primeras celdas de combustible en ser desarrolladas. A principios de 1960, la NASA, basándose en el trabajo de F. T. Bacon, las emplearon exitosamente en el vehículo espacial Apolo. El electrolito es hidróxido de potasio (KOH) concentrado cuando se trabaja a temperaturas altas (250 °C) y en menor concentración de hidróxido, para temperaturas menores (120°C). Utiliza hidrógeno como combustible. El monóxido y dióxido de carbono afectan su funcionamiento, incluso las pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> que se encuentran en el aire tienen un efecto negativo. Debido a esto, su aplicación bajo condiciones atmosféricas no ha resultado tan exitosa como su aplicación en el sector espacial [16].

### **Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)**

Este tipo de celdas emplea ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) concentrado al cien por ciento como electrolito, típicamente funciona a temperaturas de entre 150 °C a 220 °C. No es posible trabajar con temperaturas menores debido a que a bajas temperaturas el ácido fosfórico disminuye su conductividad iónica. Utiliza el platino (Pt) como catalizador en el ánodo y el cátodo. La naturaleza altamente corrosiva del ácido fosfórico requiere el uso de materiales costosos para la construcción de la celda. Han sido desarrolladas para aplicaciones estacionarias

principalmente. En Estados Unidos y Japón cientos de estos sistemas fueron producidos y utilizados para pruebas y demostraciones de campo. Y actualmente se encuentran disponibles en el mercado. Sin embargo, la investigación y el desarrollo de este tipo de celdas han disminuido notablemente en los últimos años [17].

### **Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)**

El electrolito en esta celda de combustible es un óxido de metal sólido, no poroso, usualmente  $ZrO_2$  estabilizado con  $Y_2O_3$ . Su temperatura de funcionamiento se encuentra entre 600-1000 °C. Típicamente, el ánodo está compuesto de Co-ZrO<sub>2</sub> o Ni-ZrO<sub>2</sub>, y el cátodo es LaMnO<sub>3</sub> dopado con Sr [17].

Las SOFC son las celdas de combustible con el período de desarrollo continuo más largo. Como consecuencia de las mejoras en su rendimiento son consideradas en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la generación de energía estacionaria, energía móvil, energía auxiliar para vehículos y aplicaciones especializadas [17].

El electrolito sólido permite que la celda sea moldeada en diferentes formas. Su construcción con cerámicos sólidos previene problemas de corrosión. Los materiales que se utilizan para su construcción son de costo moderado.

Uno de los inconvenientes que presentan este tipo de celdas, es su alta temperatura de operación, ya que provoca desajustes entre sus componentes debido a la expansión térmica, el sellado de la celda es difícil, impone severas restricciones en la selección de materiales, resultando en procesos de fabricación difícil [14].

### **Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC)**

El electrolito en esta pila de combustible es normalmente una combinación de carbonatos alcalinos, que se retiene en una matriz cerámica de  $LiAlO_2$ . Funcionan a temperaturas de 600 a 700 ° C, formando una sal fundida altamente

conductora a través de los iones de carbonato. No requieren metales nobles para su funcionamiento, se pueden emplear diferentes tipos de hidrocarburos como combustible, ya que son convertidos en hidrógeno en el interior de la celda. El desarrollo de estas celdas se ha centrado en aplicaciones estacionarias y marinas, donde su tamaño y peso relativamente grandes, además de su lento tiempo de encendido no representan un problema [17].

El principal desafío para los investigadores de este tipo de celdas es la alta corrosividad y movilidad del electrolito, lo que requiere el uso de níquel y acero inoxidable de alta calidad en los componentes de la celda. Las altas temperaturas de trabajo promueven problemas en los materiales afectando la estabilidad mecánica y la vida de la pila [17].

### **Celdas de metanol directo (DMFC)**

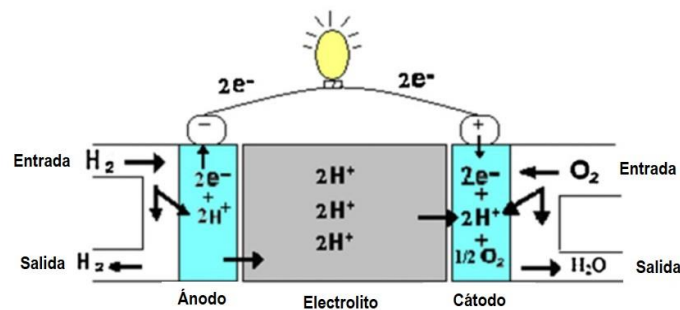
Las celdas de metanol directo utilizan como electrolito una membrana de intercambio de protones, y como combustible metanol. Este tipo de celdas han generado interés para aplicaciones portátiles por el uso de combustible líquido y la disponibilidad de metanol. Un aspecto importante a tener en cuenta en estas celdas de combustible, es el hecho de que la oxidación del metanol produce compuestos carbonados intermedios lo cual contamina y envenena los electrodos, además de la pérdida de corriente por efecto del entrecruzamiento del combustible entre los electrodos de la celda, provoca que se pierda hasta un 30% de combustible. Países como Estados Unidos, Japón y algunos países europeos, han desarrollado sistemas DMFC integrados. Aunque la densidad de energía debe ser mejorado para poder ser competitivo con las baterías de ion-litio en aplicaciones comerciales [16][17].

#### **1.5.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)**

Las celdas de combustible tipo PEM son de las más conocidas y estudiadas. Su principal aplicación se enfoca en dispositivos portables y en vehículos de transporte. Como resultado del gran interés que se tiene en el desarrollo de vehículos que utilicen celdas de combustible, la inversión en investigación para las PEMFC en las últimas décadas sobrepasa a los otros tipos de celdas, por lo que se espera que estos dispositivos jueguen un papel fundamental en el sector energético futuro.

Los componentes principales de las celdas PEMFC son: su electrolito en estado sólido que consiste en una membrana polimérica de intercambio iónico y dos electrodos cubiertos por un electrocatalizador, que generalmente es a base de platino soportado en carbón o grafito [14].

El funcionamiento de este tipo de celdas se basa en la membrana polimérica sólida, la cual transfiere los protones ( $H^+$ ) generados en el ánodo hacia el cátodo. En el interior de la membrana se forman canales por los cuales solo los protones ( $H^+$ ) junto con algunas moléculas de agua pueden atravesarlos y migrar del ánodo hacia el cátodo para reaccionar con el oxígeno. La *figura 4* muestra la estructura básica de una celda de combustible tipo PEM [14][16][17].



**Figura 4.** Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) [14].

Entre sus principales ventajas se encuentran: alta densidad energética, bajas temperaturas de operación (entre  $60$  y  $100^\circ C$ ) lo que permite un arranque



rápido, con niveles muy bajos de corrosión, por lo que sus materiales de fabricación son más sencillos y económicos [14].

Algunas situaciones a considerar en las celdas PEM son: el manejo crítico del agua y humedad en el interior de la celda, esto representa un reto en el diseño, ya que el electrolito debe mantenerse suficientemente hidratado, sin inundarlo; el uso de platino como electrocatalizador debido a su elevado precio y su sensibilidad a los contaminantes como monóxido de carbono (CO), sulfuros y amoníaco. Entre los principales retos a vencer se encuentra la necesidad de disminuir sus altos costos de producción, peso y volumen, para lograr que sea una tecnología competitiva contra sistemas de energía tradicionales. Además la falta de infraestructura de hidrógeno plantea una barrera para su comercialización [14].

La *tabla 1* presenta un resumen de los diferentes tipos de celdas, el electrolito de trabajo, su temperatura de operación, potencia, eficiencia, aplicaciones y ventajas.

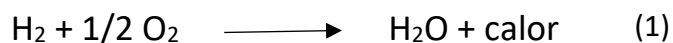
**Tabla 1.** Principales tipos de celdas y sus características [13].

Tipo de Celda	Electrolito (Ion móvil)	Temperatura de operación (°C)	Potencia (kW)	Eficiencia eléctrica (%)	Aplicación	Ventajas
<b>Alcalina (AFC)</b>	Solución acuosa (OH <sup>-</sup> )	90-100	10-100	60	Militares, espaciales.	La reacción en el cátodo es más rápida con el electrolito alcalino, tiene el mejor desempeño.
<b>Ácido Fosfórico (PAFC)</b>	Ácido fosfórico (H <sup>+</sup> )	150-220	50-1000	>40	Estaciones fijas de media capacidad.	Se puede usar una variedad de catalizadores, buena tolerancia a las impurezas en el combustible.
<b>Óxido Sólido (SOFC)</b>	Óxidos refractarios (O <sub>2</sub> )	600-1000	<1-3000	35-43	Estaciones fijas a gran escala.	Alta eficiencia, uso de diferentes combustibles, emplea diversos catalizadores, el electrolito sólido reduce problemas de manejo.
<b>Carbonato Fundido (MCFC)</b>	Soluciones de Li, Na y K (CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> )	600-700	<1-1000	45-47	Estaciones fijas a gran escala.	Alta eficiencia, uso de diferentes combustibles.
<b>Membrana polimérica electrolítica (PEMFC)</b>	Polímero sólido (H <sup>+</sup> )	50-100	<1-250	53-58	Energía de respaldo, energía portable, pequeña distribución de energía, vehículos de transporte.	El electrolito sólido reduce la corrosión y problemas de manejo del mismo, baja temperatura de operación, inicio rápido.
<b>Metanol Directo (DMFC)</b>	Polímero sólido (H <sup>+</sup> )	60-200	0.001-100	40	Reemplaza baterías para celulares, computadoras y otros dispositivos portables.	Menor costo debido a que no utiliza combustible reformado.

## 2. Marco Teórico: funcionamiento de una Celda de Combustible tipo PEM

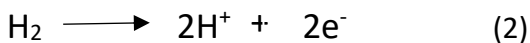
### 2.1 Reacciones básicas

Las principales reacciones que ocurren en una celda de combustible, responsables de generar la corriente de electrones, son dos: i) la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) en el ánodo y ii) la reacción de reducción del oxígeno (ORR) en el cátodo, las cuales se llevan a cabo en la superficie de los electrodos cubiertos de catalizador. La reacción global de las celdas de combustible (1) resulta de la combinación de un mol de hidrógeno (combustible), con medio mol de oxígeno (oxidante), generando agua y calor como productos de reacción [15].



#### 2.1.1 Reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) en el ánodo en las PEMFC.

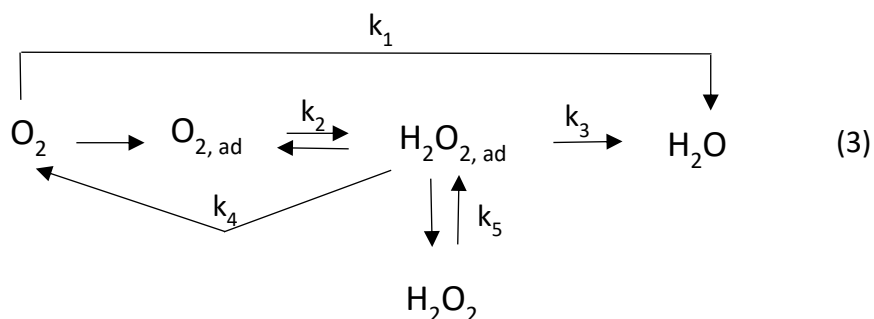
En el ánodo, el hidrógeno (combustible) pierde sus electrones, como consecuencia se forman iones de carga positiva (protones) y negativa (electrones). El mecanismo de la oxidación del hidrógeno se muestra en la reacción (2) [15].



## 2.1.2 Reacción de reducción del oxígeno (ORR) en el cátodo en las PEMFC.

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es la reacción de mayor importancia en una celda de combustible, por presentar una cinética lenta que conduce a un alto sobrepotencial para esa reacción, relacionado con el hecho que el enlace O-O del oxígeno requiere de una alta energía para ser dissociado, lo que lo hace por lo menos tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) [15].

A pesar de los diversos trabajos cinéticos reportados sobre la reducción del oxígeno, el mecanismo de reacción no se encuentra totalmente comprendido. Se ha aceptado que la reacción de reducción del oxígeno en medio ácido es una reacción cinética de primer orden, multielectrónica, que puede involucrar muchas etapas elementales, con diferentes intermediarios de reacción. De los diferentes esquemas propuestos para la ORR, la versión de Damjanovic (3) es la más aceptable para describir en forma sencilla la ruta de reacción por la que el  $O_2$  es reducido en medio ácido [15] [18].



En el esquema de reacción que se presenta en la reacción (3), el  $O_2$  se puede reducir en forma directa para la formación de agua con una constante de velocidad  $k_1$  sin la formación de intermediarios, ruta conocida como directa o de 4  $e^-$ , también forma peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) adsorbido con una constante de velocidad  $k_2$ ; peróxido adsorbido que se puede reducir a agua con una constante de velocidad  $k_3$ . A estas dos reducciones sucesivas se les llama reducción en serie o de 2  $e^-$ , donde el peróxido de hidrógeno adsorbido se puede químicamente descomponer en la superficie del electrodo ( $k_4$ ), o bien se puede desorber y transportar hacia el seno de la solución ( $k_5$ ) Este proceso provoca que la vida de la celda disminuya considerablemente [15].

### **3. Estado del arte de electrocatalizadores para PEMFC**

#### **3.1 Electrocatalizadores para Celdas de Combustible.**

La baja cinética de reacción que presenta la reducción del oxígeno en el cátodo (ORR), ha limitado la aplicación a gran escala de las celdas de combustible. Se requiere de electrocatalizadores en el ánodo y en el cátodo que aceleren los procesos de generación de corriente, para esto, los materiales a base de platino (Pt) han presentado las más altas eficiencias hasta hoy [19]. Sin embargo, este elemento figura en la lista de la Comisión Europea como materia prima crítica, su disponibilidad es limitada y se estima que para finales del siglo XXI no sea posible encontrarlo disponible en la naturaleza, lo que implica un elevado costo de material. Se estima que entre el 20 y 40% del precio total de una celda tipo PEM es debido al uso del platino en los electrocatalizadores [20]. Uno de los retos de los investigadores

es sintetizar y producir en forma masiva materiales que presenten mayor durabilidad y un alto desempeño para la reacción catódica (ORR), logrando hacer de las celdas de combustible una opción competente [15].

### **3.2 Soportes para electrocatalizadores**

Los catalizadores soportados son de especial interés, ya que permiten una mejor dispersión y estabilidad de la fase activa. Proporcionando acceso a una mayor cantidad de átomos catalíticamente activos que el metal a granel [21]. Existe dos tipos de soportes para electrocatalizadores, los no carbonosos entre los que se puede mencionar, el óxido de titanio, nitrito de titanio, óxido de estaño, ITO, dióxido de silicio, óxido de tungsteno, sulfato de zirconio, entre otros. Por otro lado, están los soportes carbonosos como, el carbón activado, el negro de humo, el grafito, los materiales grafitados, carbón mesoporoso, grafeno, nanotubos y nanofibras [22]. En comparación con otros soportes de catalizadores, los materiales de carbono presentan propiedades particulares como su estabilidad química en medios altamente ácidos y básicos. Además se pueden quemar cuando llegue el momento de recuperar el metal activo, y por lo tanto ofrece una ventaja ecológica [23].

Un soporte ideal para electrocatalizadores de celdas PEM, es uno que combine una buena conductividad eléctrica con una buena área superficial y con una estructura de poros que permita la entrada del electrolito de polímero para acercar las partículas del catalizador a los reactivos y de esta manera maximizar su funcionamiento. Un negro de carbón típico como Vulcan XC-72 presenta tamaño de poro muy pequeño, que no permite que el soporte se llene de las moléculas del polímero [23].

De acuerdo con las propiedades esperadas del soporte para celdas tipo PEM, el grafito presenta buenas características. Los átomos del grafito están dispuestos en tipo de estructura polimérica bidimensional. Cada hoja se puede considerar como un sistema fusionado de hexágonos. Las capas paralelas de hexágonos están débilmente unidas por las fuerzas de Van Der Waals y están a unos 0.335 nm de distancia. Solo tres de los electrones de valencia en los átomos de carbono están involucrados en la formación de enlaces híbridos  $sp^2$ , esto significa que el cuarto electrón forma un enlace  $\pi$ . Estos electrones ( $\pi$ ) son móviles, por lo cual el grafito presenta buenas propiedades de conducción eléctrica. Además de presentar mejor resistencia a la corrosión que el carbón amorfo, importante para su aplicación en celdas de combustible [24].

H. Shioyama y colaboradores (2005) sintetizaron compuestos de grafito intercalado como soportes para electrocatalizadores en celdas PEM. Lograron obtener compuestos de cloruros metálicos en hojuelas de grafito natural. Los productos de reducción de los compuestos de intercalación de grafito obtenidos se usaron como soportes de carbono para electrocatalizador de platino en una celda de combustible tipo PEM. Observando una mejora en la actividad catalítica utilizando  $CuCl_2$  [25].

Y. Kim y colaboradores (2010). Investigaron el desempeño del óxido de tantalio ( $Ta_2O_5$ ) soportado en carbón para ser usado como catalizador para la ORR en celdas PEM. El  $Ta_2O_5$  a granel posee propiedades electroquímicas pobres debido a la conductividad eléctrica limitada, sin embargo, presenta un buen potencial de reducción. Se pretendió mejorar el rendimiento electroquímico de  $Ta_2O_5$  mediante el apoyo de un material conductor estable como el carbón. Los catalizadores se fabricaron mediante un proceso de pulverización reactiva y mediante síntesis química directa, cada uno de ellos realizado en un soporte de carbón. El segundo enfoque de síntesis mostró potencial de inicio alto para la ORR, comparable al de Pt y

una mejora del 9% en la densidad de corriente específica de masa en comparación al mismo [26].

Z. Yan y colaboradores (2014), obtuvieron nanopartículas de carburo de molibdeno (MoC o Mo<sub>2</sub>C) a través de un proceso de intercambio iónico, que se usaron como soporte de electrocatalizador con Pt, para la reacción de oxidación de metanol (MOR) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Se observó que el Pt/C-MoC muestra una corriente de masa cinética 2.3 veces mayor (276.7 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) para la ORR, comparado con el Pt/C comercial. Además, se observó que el compuesto de Mo tenía un efecto catalítico evidente en la grafitización de la fuente de carbón, dando más estabilidad como soporte de electrocatalizador [24]. La *tabla 2* muestra un resumen de los materiales.

**Tabla 2.** Soportes para electrocatalizadores.

Material	Precursor	Método de preparación	Grupo de investigación
Grafito con compuestos intercalados como soporte de electrocatalizadores.	Hojuelas de grafito, y CuCl <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> , PdCl <sub>2</sub> .	Método de dos zonas	(H. Shioyama <i>et al.</i> 2005)24
Óxido de Tantalio soportado en carbón.	Hojas de carbón y Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	Bombardeo de oxidación reactiva y por síntesis química directa,	(Y. Kim <i>et al.</i> 2010)25
Electrocatalizador de Pt soportado en nanopartículas de carburo de molibdeno.	C-Mo <sub>2</sub> C y PtCl <sub>2</sub> .	Intercambio iónico	(Z. Yan <i>et al.</i> 2014)23



### 3.2.1 Electrocatalizadores base carbón dopados con nitrógeno

Recientemente los materiales de carbono dopados han sido ampliamente utilizados en reacciones de catálisis heterogénea. La configuración electrónica del carbón para estos materiales, se caracteriza por tener hibridación  $sp^2$ , los carbonos que presentan este tipo de hibridación, tienen un gran número de electrones libres por el enlace  $\pi$  que presentan, lo cual los convierte en catalizadores potenciales para reacciones que requieren electrones como la ORR. Sin embargo, los electrones del enlace  $\pi$  se encuentran un tanto inertes para ser utilizados en la ORR. En el caso de las nanoestructuras dopadas con nitrógeno (N) rico en electrones, los electrones  $\pi$  del carbón pueden ser activados por conjugación con el par de electrones libres de los nitrógenos dopantes, así las moléculas de  $O_2$  son reducidas en el átomo de carbono acompañado del nitrógeno [27].

Existe un gran número de estudios enfocadas en los electrocatalizadores de carbón dopados con nitrógeno, entre los que destacan:

A. Zahoor y colaboradores (2013), sintetizaron electrocatalizadores de carbón utilizando como precursores carbón negro de humo y kertjen (EC 600JD), las muestras fueron dopadas mediante un tratamiento de post-dopaje a altas temperaturas con  $HNO_3$ ,  $NH_3$  y  $N_2$ . De acuerdo a los resultados obtenidos por voltametría cíclica y reacción de reducción de oxígeno, los electrocatalizadores de carbón dopados con nitrógeno exhibieron una mejor actividad electrocatalítica con alta actividad de masa y un cambio de picos de potencial positivo en comparación con las muestras no dopadas, con un número de transferencia de electrones de 3,6 cercana al valor del Pt / C comercial [28].

B. Merzougui y colaboradores (2016), desarrollaron dos catalizadores de carbono dopado con nitrógeno usando dos precursores diferentes: polianilina (rico en nitrógeno grafitico) y vinazeno (rico en nitrógeno pirrólico), sintetizados por pirólisis. Estos catalizadores mostraron una alta actividad catalítica para la ORR en el intervalo de 0,7 y 0,8 V/RHE en medio ácido y alcalino respectivamente. Encontraron también que la estructura final de los catalizadores de carbono dopado con nitrógeno depende fuertemente de la naturaleza del nitrógeno precursor y lo que tiene consecuencia directa sobre la actividad ORR. Concluyeron que un catalizador que tiene más contenido de nitrógeno grafitico resulta ser más adecuado para los electrolitos ácidos [29].

A. Farzaneh y colaboradores (2016), trabajaron con un electrocatalizador mesoporoso de óxido de grafeno dopado con nitrógeno reducido (NRGO) con diferente contenido de N (1.0-4.7%) sintetizado por proceso hidrotérmal utilizando como precursor óxido de grafito (GtO) y melamina. Los resultados obtenidos concluyen que debido a la alta selectividad de NRGO 10 mostró una mayor eficiencia que el electrocatalizador Pt/C en condiciones reales de celdas de combustible alcalinas [30].

I.L. Alonso-Lemus y colaboradores (2016), obtuvieron electrocatalizador de carbón poroso dopado con Nitrógeno, empleando como precursor cuero de desperdicios de la industria de calzado. Realizando un tratamiento térmico simple de pirólisis, activación química y dopaje. Se consideró el efecto de la temperatura de pirólisis en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas del estudio. Se determinó que el electrocatalizador tratado a una temperatura de 700 °C, presenta una mayor densidad de corriente comparado con el electrocatalizador 20 wt% Pt/C comercial en medio alcalino (KOH) [31].

W. Hu y colaboradores (2016), sintetizaron un carbón macro/mesoporoso de tres dimensiones dopado con nitrógeno, por medio de la polimerización in situ empleando como precursor resina Melamina resorcino hexametilentetramina (MRH) enriquecida con nitrógeno, con una formación coloidal in situ de empaquetamiento de dominios de sílica. El material resultante posee abundante N piridínico/grafítico, mostrando una alta actividad de catálisis en la reducción de oxígeno [32]. La tabla 3 presenta una recopilación de los materiales presentados.

**Tabla 3.** Electrocatalizadores base carbono dopados con heteroátomos.

Catalizador a sintetizar	Precursor	Método de preparación	Grupo de investigación
Carbón dopado con Nitrógeno.	Carbón negro de humo y ketjen.	Preparado con HNO <sub>3</sub> a elevadas temperaturas 378.15K y posteriormente con NH <sub>3</sub> Y N <sub>2</sub> en un reactor de cuarzo a 900°C.	(Awan Zahoora <i>et al.</i> 2013)27
Carbón dopado con Nitrógeno.	Polianilina y vinazeno.	Pirólisis	(B. Merzougui <i>et al.</i> 2016)28
Carbón mesoporoso dopado con nitrógeno reducido	Óxido de grafeno.	Proceso Hidrotermal	(A. Farzaneh <i>et al.</i> 2016)29
Carbón poroso dopado con Nitrógeno.	Cuero de desperdicio (Industria del calzado).	Pirólisis	(I.L. Alonso-Lemus <i>et al.</i> 2016)30
Carbón macro/mesoporoso de tres dimensiones dopado con nitrógeno.	Resina Melamina resorcino hexametilentetramina (MRH) enriquecida con nitrógeno.	Método de Co-gelación	(W. Hu <i>et al.</i> 2016)31

### **3.3 Electrocatalizadores con metal soportado en carbón dopado con heteroátomos.**

Se ha encontrado que algunos nanomateriales de carbono con altas áreas superficiales, alta conductividad eléctrica y alta resistencia a la oxidación, pueden ser una de las alternativas ideales para los catalizadores de celdas de combustible, especialmente, los carbonos dopados con heteroátomos, nanotubos de carbono y materiales de carbono micro y meso porosos, los cuales han sido reconocidos como un tipo prometedor de catalizador, debido a la alta actividad de ORR, buena estabilidad, fácil proceso de síntesis y bajo costo. La principal limitación que obstaculiza la actividad de los catalizadores de carbono dopado con heteroátomos es su baja densidad de sitios catalíticos activos, por lo que utilizar estos materiales carbonosos como soporte de un metal en lugar de electrocatalizadores por sí solo, resulta una opción viable[33].

En 1976, Jahnke y colaboradores, informaron la mejora en la actividad y la estabilidad de un electrocatalizador de metal soportado en carbono, sintetizado por pirólisis. De acuerdo con la literatura, se han establecido diferentes consensos sobre los catalizadores de metales soportados en carbono: (i) La presencia simultánea de metal de transición, carbono y nitrógeno es crucial para la formación de sitios activos. (ii) El nitrógeno es un componente importante de los sitios activos. (iii) El tratamiento térmico a 600-900 °C da como resultado una alta actividad, mientras que el tratamiento térmico por encima de 900 °C conduce a una alta estabilidad de los catalizadores. Una hipótesis desarrollada recientemente establece que el nitrógeno grafitico (cuaternario) y el nitrógeno piridínico-dopado en la superficie del sustrato de carbono juega un papel importante para la ORR [34].

J. Choy y colaboradores (2009) obtuvieron materiales de Fe/Co-N soportados en carbón. Sintetizaron por deposición de un compuesto Fe / Co-N<sub>x</sub> sobre negro de humo nanoporoso con etilendiamina (EDA) como precursor de nitrógeno. Utilizando dos soportes de carbono grafítico diferentes, Ketjen Black EC300J (KJ300) y EC600JD (KJ600), como soportes de catalizador. Los catalizadores mostraron un buen rendimiento en la celda de combustible PEM de hidrógeno-oxígeno. A una tensión de celda de 0.6 V. Las caracterizaciones indicaron que el nitrógeno de tipo piridínico en los catalizadores de metales es crítico para la actividad de ORR y la selectividad [35].

H. Kim y colaboradores (2014), consiguieron obtener catalizadores de carbono dopado con nitrógeno para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), mediante la pirólisis de líquidos iónicos (IL), como precursores de nitrógeno y carbono, utilizando un molde duro de sílice en presencia de un metal de transición (Ni/Co). Las evaluaciones electroquímicas se llevaron en medio ácido. La actividad de la ORR de los catalizadores de carbono dopado con nitrógeno aumentó significativamente después de la adición del metal de transición durante la pirólisis del IL. El Cobalto resultó un metal más efectivo en comparación con el Níquel debido a la creación de un mayor grado de redes de sp<sup>2</sup>-carbono para la transferencia rápida de electrones durante la ORR [36].

U. Byambasuren y colaboradores (2015), sintetizaron carbón mesoporoso ordenado con nitrógeno (OMC) con contenido de hierro (Fe) y cobalto (Co), mediante el precursor de líquido iónico (3-metil-1-butilpiridina dicianamida) para las especies de N/C y un molde de sílice mesoporoso SBA-15 para la estructura, se carbonizó a diferentes temperaturas de 500 ° C, 700 ° C y 900 ° C en ambiente N<sub>2</sub> por 3 h. Para evaluar las actividades de los carbonos dopados sintetizados, se realizaron voltamperometrías lineales en solución ácida para comparar los valores de las actividades catalíticas de

ORR para su uso en el sistema PEMFC. La promoción de metal de transición dual (Fe/Co) mejoró la ORR [33]. La tabla 4 muestra un resumen de los artículos mencionados.

**Tabla 4.** *Electrocatalizadores con metal soportado en carbono dopado con heteroátomos.*

Material	Precursor	Método de preparación	Grupo de investigación
Materiales de Fe/Co-N soportados en carbón.	Fe / Co-N <sub>x</sub> sobre negro de humo nanoporoso con etilendiamina (EDA) como precursor de nitrógeno.	Deposición	(J. Choi <i>et al.</i> 2009) 34
Electrocatalizadores de metales no preciosos (Ni / Co) soportados en carbono dopado con nitrógeno.	Líquidos iónicos y Sílice.	Pirólisis	(H. Kim <i>et al.</i> 2014) 35
Electrocatalizadores de carbón mesoporoso ordenado con nitrógeno (OMC) con contenido de hierro (Fe) y cobalto (Co).	3-metil-1-butilpiridina dicianamida y SBA-15.	Pirólisis	(U. Byambasuren <i>et al.</i> 2015) 32

### 3.4 Electrocatalizadores de Rutenio soportado en carbón

Con frecuencia se ha observado que una cantidad considerable de metal de transición (Fe, Co, Ni) se lixivia de los catalizadores con metales en condiciones de funcionamiento de la celda, provocando una pérdida de la actividad catalítica. Los iones de metales de transición disueltos reemplazan los sitios protónicos unidos a los grupos de ácido sulfónico en el ionómero, lo que da como resultado una disminución en la conductividad del protón de la membrana.

Otra clase de catalizadores libres de Pt que ha atraído la mayor parte de atención a través de los años son los compuestos basados en Rutenio, los cuales muestran propiedades catalíticas más prometedoras en comparación con los catalizadores libres de Pt basados en otros metales como hierro (Fe), cobalto (Co), etc. Además, un estudio reciente sobre compuestos de  $RuN_x$ , demostraron una actividad catalítica y una selectividad comparables a los catalizadores basados en Pt para la reducción de oxígeno de cuatro electrones en medios ácidos [37].

S. Durón y colaboradores (2004), sintetizaron un electrocatalizador con Ru, por medio de la pirólisis de  $Ru_3(CO)_{12}$  en ampollas selladas a  $190^\circ C$  durante 3 h. El polvo obtenido se mezcló con Vulcan XC-72 (Cabot). Las cargas de catalizador promedio se calcularon en alrededor de  $0.12 \text{ mg/cm}^2$ . Se realizó la evaluación electroquímica en medio ácido  $H_2SO_4$ , 0.5 M [38].

R. González y colaboradores (2005), obtuvieron electrocatalizadores basados en Ru. Las nanopartículas de rutenio se sintetizaron haciendo reaccionar 0.132 mM de  $Ru_3(CO)_{12}$  (Aldrich) en un reactor químico que contenía 150 ml de 1,6-hexanodiol, bajo condiciones de reflujo durante 2 h. Se siguió el mismo procedimiento para la preparación de nanopartículas de  $Ru_xSe_y$  y  $Ru_xFe_ySe_z$  donde se hicieron reaccionar 0,407 mM de Se elemental (Strem) y 0,407 mM de  $Fe(CO)_5$  (Aldrich) en condiciones de reflujo durante 2 h, todos los anteriores soportados en carbón Vulcan. En este trabajo, el mejor rendimiento lo obtuvo el catalizador  $Ru_xFe_ySe_z$  con aproximadamente un 55% menos de densidad de potencia que el platino [39].

G. Liu y colaboradores (2006), sintetizaron electrocatalizadores basados en rutenio ( $RuN_x$ ) para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido ( $H_2SO_4$ ), usando  $RuCl_3$  y propilen diamina como precursores de Ru y N, respectivamente. Se disolvió la cantidad deseada de  $RuCl_3$  en alcohol isopropílico (100 ml). La solución se sometió a reflujo a  $80-90^\circ C$  en

condiciones de agitación. Se añadió la propilen diamina a la solución para formar complejos de Ru-N, seguido de la adición de polvos de negro de humo (0.4 g, Ketjen Black). Las muestras de polvo resultantes se trataron térmicamente en una atmósfera de argón a diversas temperaturas que variaban de 600 a 900 ° C. El catalizador RuN<sub>x</sub> modificado en presencia de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno exhibió actividad catalítica y selectividad comparables a la reducción de oxígeno del catalizador de Pt soportado en carbono en medio ácido [40]. La *tabla 5* muestra un resumen de los materiales.

**Tabla 5 . Electrocatalizadores con Rutenio soportado en carbono**

Material	Precursor	Método de preparación	Grupo de investigación
Electrocatalizador de Rutenio.	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> y Vulcan XC-72	Pirólisis	(Durón <i>et al.</i> 2004)37
Electrocatalizador basado en nanopartículas de Ru.	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> , 1,6-hexanodiol y carbón Vulcan.	Descarboxilación bajo condiciones de reflujo de solventes apróticos que contienen compuestos organometálicos.	(R. González <i>et al.</i> 2005)38
Electrocatalizador base rutenio soportado en carbón negro de humo.	RuCl <sub>3</sub> y propilen diamina	Reflujo y pirólisis	(L. Liu <i>et al.</i> 2014)39



## **4. Marco teórico de asfaltenos**

### **4.1 Asfaltenos**

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y peso molecular diferente. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos principales: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos [41].

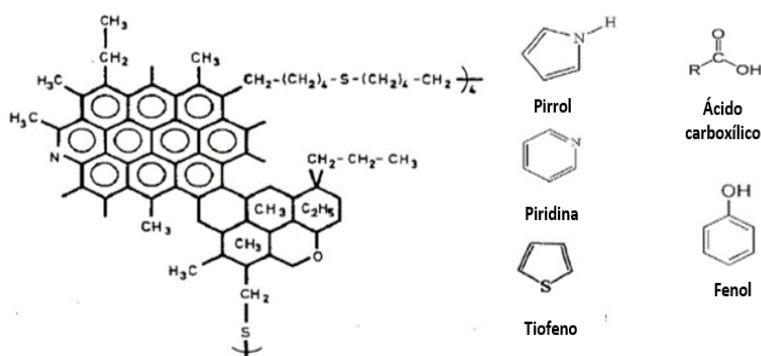
Las resinas y los asfaltenos son los compuestos que conforman la fracción pesada del crudo, siendo estos últimos la fracción más compleja. Estas moléculas están constituidas por más de 25 átomos de carbono [42].

Los asfaltenos son los principales precursores de los lodos y sedimentos en el proceso de extracción y tratamiento del crudo, por lo que resultan una amenaza en el campo petrolero debido a que su acumulación a lo largo del sistema de producción, provocan la obstrucción de pozos, bombas y líneas de flujo, además junto con los metales que lo componen, son los responsables de bloquear los poros de los catalizadores que se emplean en el proceso de hidrotratamiento del crudo.

Por ser un producto de deshecho, se han realizado esfuerzos por aprovechar las características físicas y químicas de los asfaltenos para aplicaciones prácticas en diversas áreas, entre los usos comunes que tienen actualmente se encuentran: la construcción de caminos, impermeabilización y recubrimiento de techos y como inhibidores de corrosión, resultando un material de bajo costo.

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se considera como la fracción del crudo soluble en tolueno o benceno (solventes aromáticos) e insoluble en un exceso de disolventes parafínicos

como pentano (asfaltenos C<sub>5</sub>) o heptano (asfaltenos C<sub>7</sub>). Presentan alto peso molecular y alta polaridad. Se clasifican como macromoléculas de compuestos de anillos aromáticos policíclicos de carbono e hidrógeno con heteroátomos como nitrógeno(N), azufre(S) y oxígeno (O) y metales (V y Ni) también presentan cadenas de alcanos en sus extremos. Son de los compuesto con la más baja relación H/C debido a la presencia de grupos aromáticos policíclicos [43] (figura 5).



**Figura 5.** Molécula de asfalteno común (izquierda) y los heteroátomos comunes (derecha) [42].

La cantidad de asfaltenos en el petróleo varía considerablemente, desde cantidades mínimas en los componentes volátiles, pequeñas cantidades en los condensados, una significante concentración en los hidrocarburos más pesados, su medida determina esencialmente la viscosidad del petróleo.

Los asfaltenos están conformados en un 50% de anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas. El azufre (S) se encuentra entre el 5–8% en peso, en forma de anillos teofénicos principalmente; las cantidades de nitrógeno (N) son pequeñas alrededor el 1.5 % en peso, se relaciona con los grupos pirrólicos, piridinicos y quinolicos y el oxígeno(O) se asocia con grupos carboxílicos y fenoles, además, se pueden encontrar metales en pequeñas cantidades principalmente vanadio (V) y níquel (Ni). La *tabla 6* muestra un análisis de composición elemental de asfaltenos de acuerdo al tipo de crudo[44][45].

**Tabla 6.** Análisis elemental y contenido de metales en Asfaltenos [44].

Análisis elemental de Asfaltenos (%Peso)	Maya (México)		Istmo (México)		Olmeca (México)		Canadá (Athabasca)		Irán (Pesado)		Iraq (Kirkuk)		Kuwait (Khafji)	
	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>7</sub>
<b>Asfaltenos</b>	14.10	11.32	3.63	3.34	1.05	0.75		15.00		6.00		1.30		4.0
Carbón (C)	81.23	81.62	83.90	83.99	86.94	87.16	79.50	78.40	83.80	84.20	81.70	80.70	82.40	82.00
Hidrógeno (H)	8.11	7.26	8.00	7.30	7.91	7.38	8.00	7.60	7.50	7.00	7.90	7.10	7.90	7.30
Oxígeno (O)	0.97	1.02	0.71	0.79	0.62	0.64	3.80	4.60	2.30	1.40	1.10	1.50	1.40	1.90
Nitrógeno (N)	1.32	1.46	1.33	1.35	1.33	1.34	1.20	1.40	1.40	1.60	0.80	0.90	0.90	1.0
Azufre (S)	8.25	8.46	6.06	6.48	3.20	3.48	3.48	8.0	5.0	5.80	8.50	9.80	7.40	7.80
<b>Metales (ppm)</b>														
Níquel (Ni)	269	320	155	180	82	158								
Vanadio (V)	1217	1509	710	747	501	704								

## **4.2 Estado del arte sobre la pirólisis de asfaltenos**

### **4.2.1 Pirólisis**

La pirólisis (también conocida como termólisis o craqueo térmico), es una técnica de descomposición termoquímica. Se emplea frecuentemente en el procesamiento de materia orgánica como el petróleo o con alto contenido de carbono. Sin embargo, puede ser utilizada en diversos materiales a excepción de metales y vidrio. Se lleva a cabo a altas temperaturas (regularmente entre 400°C-900°C) y en ausencia de oxígeno. La degradación de las moléculas se da por el rompimiento de enlaces debido a la acción del calor. La pirólisis presenta el calor suministrado como reactivo, este proceso genera diversos compuestos, producto de la descomposición. Puede clasificarse como lenta, intermedia, rápida y flash (tiempos cortos y altas temperaturas), las más comunes son la pirólisis lenta y la rápida [46].

Durante el proceso de pirólisis existen variables a considerar que serán responsables de la cantidad y las características de carbón y volátiles en el producto como: temperatura de funcionamiento, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento y tamaño inicial de partícula [47].

### **4.2.2 Pirólisis de Asfaltenos**

Podemos encontrar diversos estudios sobre la pirólisis de asfaltenos, a continuación, se mencionan algunos de los trabajos más destacables:

N. Mahapatra y colaboradores (2014), realizaron pruebas de pirólisis con variaciones de temperatura y tiempo de residencia en asfaltenos, obtenidos de

la unidad de desesfaltado de la compañía Nexen Long Lake en Alberta, Canadá, donde se utiliza nafta para su precipitación. La pirólisis se llevó a cabo en un horno de flujo tubular en presencia de gas nitrógeno. Los asfaltenos de alimentación fueron pulverizados. Su preparación fue mediante molienda en seco, tiempos cortos de molienda resultaron eficientes. Se realizaron estudios de repetitividad con diferentes tamaños de partícula - <53  $\mu\text{m}$ , 53-106  $\mu\text{m}$  y 106-150  $\mu\text{m}$ . La presión en el horno se mantuvo ligeramente por encima de 1 atm. Las condiciones de operación de la prueba se muestran en la *tabla 7* [47].

**Tabla 7.** Condiciones de operación para la pirólisis de Asfaltenos [46]

<b>Nombre de la muestra</b>	<b>Temperatura nominal (°C)</b>
Carbón 800 °C	800
Carbón 1000 °C	1000
Carbón 1200 °C	1200
Carbón 1400 °C	1400

La región de pérdida de peso máxima del asfalto crudo se observó entre los 350°C y los 500 °C, lo que coincide con otros estudios. La descomposición térmica inferior a 350°C fue insignificante y podría deberse a la pérdida de grupos periféricos menores.

Investigaciones anteriores han informado que el volumen de H<sub>2</sub>S producido y los hidrocarburos más pesados aumentan rápidamente más allá de 350 ° C, lo que sugiere el inicio real de la pirólisis. La disminución inicial del contenido de azufre es rápida, lo que podría deberse a la pérdida de alquil –azufre con baja energía de disociación del enlace C-S, lo que significa que el azufre alifático es el que se pierde principalmente durante la pirólisis. Los gráficos muestran que una porción de azufre permanece incluso en condiciones extremas. Se considera que el azufre que queda es principalmente de naturaleza aromática o tiofénica.

La relación de H/C y S/C y el contenido de volátiles y heteroátomos, decrece con el aumento de la temperatura de operación. En cuanto al tiempo de

residencia, si este disminuye, el contenido de materiales volátiles y los heteroátomos, así como la relación H/C aumenta. La materia mineral, principalmente V y Ni tiende a acumularse, existiendo como estructuras organometálicas uniformemente distribuidas [47].

S. Akmaz y colaboradores (2012), realizaron pruebas de pirólisis de asfaltenos provenientes de petróleo crudo Raman de la compañía TPAO (Turkish Petroleum Corporation) en el sureste de Turquía. Estos asfaltenos fueron obtenidos mediante precipitación con n-heptano del crudo Raman. La pirólisis se llevó a cabo en un reactor tubular a tres diferentes temperaturas: 350, 400 y 450 °C, con tiempos de residencia de 10 a 120 min. Los productos de reacción fueron gases, coque y fracción remanente de asfaltenos, en todas las temperaturas [48].

A mayor temperatura se encontró un incremento en la producción de gases, la *tabla 8* muestra el análisis en porcentaje en mol de los diferentes gases obtenidos durante el proceso a 400 °C, siendo metano el principal componente.

**Tabla 8.** Gases producto de pirólisis de asfaltenos a 400 °C [47].

Productos (% mol)	Tiempo (min)					
	20	40	60	90	120	180
CH <sub>4</sub>	45	47	47	51	50	54
CO <sub>2</sub>	10	11	11	10	10	12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18	8	9	6	5	3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	17	14	10	6	6	4
H <sub>2</sub> S	10	13	9	12	13	13
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	1	5	4	4	3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	2	4	3	2	1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> / i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	2	3	3	3	3
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	1	1	2	2	2
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> / i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	1	1	1	1	1
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	0	0	1	1	1
Desconocidos	0	0	0	1	3	3

Los efectos de la temperatura mostrada en los asfaltenos Raman se encuentran representados en términos de la variación de la relación de: H/C, S/C y N/C a las diferentes temperaturas de pruebas (350°C, 400 °C y 450°C, ver *tabla 9*).

**Tabla 9.** Análisis estructural del asfalteno y el producto remanente de pirólisis [47].

Tiempo (min)	% C	% H	% S	% N	S/C	N/C	H/C	Mn
<b>Asfalteno Original</b>	80.26	6.97	8.16	1.14	0.038	0.012	1.04	1580
<b>Asfalteno remanente a 350 °C</b>								
10	81.46	6.85	7.70	1.32	0.035	0.014	1.01	1930
20	80.61	6.56	8.63	1.29	0.040	0.014	0.98	1730
40	79.86	6.87	9.23	1.37	0.043	0.015	1.03	1570
60	81.17	7.02	9.03	1.33	0.042	0.014	1.04	1644
90	81.46	7.18	9.06	1.26	0.042	0.013	1.06	1535
120	80.57	6.54	8.63	1.35	0.040	0.014	0.97	1652
<b>Asfalteno remanente a 400 °C</b>								
10	81.09	7.01	8.15	1.3	0.038	0.014	1.04	1541
20	79.9	6.9	8.83	1.41	0.041	0.015	1.04	1265
40	73.48	5.88	9.22	1.31	0.047	0.015	0.96	923
60	79.58	5.88	9.60	1.42	0.045	0.015	0.89	1010
90	76.91	5.88	7.54	1.50	0.037	0.017	0.92	773
120	77.61	5.51	8.06	1.52	0.039	0.017	0.85	656
<b>Asfalteno remanente a 450 °C</b>								
10	76.84	5.73	9.13	1.46	0.045	0.016	0.89	651
20	77.13	5.25	7.93	1.42	0.039	0.016	0.82	335

La relación de H/C decrece con las condiciones extremas, este comportamiento indica que cuando la temperatura de reacción de pirólisis aumenta, se dan cambios de estructura de los asfaltenos reaccionantes, como la ciclación y deshidrogenación. El asfalteno resultante presenta mayor deficiencia de hidrógeno que los originales. La relación de radios atómicos S/C fue casi independiente de las condiciones de temperatura. En cuanto a la relación de N/C presenta un aumento, con ligeras variaciones incluso a altas temperaturas. Los resultados experimentales muestran que la pirólisis reduce el tamaño molecular del asfalteno Raman, mientras que el contenido de azufre (S) y nitrógeno (N) permanecieron inalterados en el núcleo del asfalteno. El valor casi invariante de la relación S/C en los asfaltenos reaccionados indica que los átomos de azufre que permanecen en los asfaltenos se encuentran en posiciones térmicamente estables tales como dibenzotiofeno y especialmente derivados sustituidos con alquilo de dibenzotiofeno [48].

A.G. Berneto y colaboradores (2015), realizaron una evaluación de la degradación térmica de asfaltenos por análisis termogravimétrico hasta 900 °C con tres diferentes velocidades de calentamiento 5, 10 y 20°C/min. Los asfaltenos fueron obtenidos de la Refinería La Rábida-CEPSA en Huelva, España. Se observó que los asfaltenos no sufrieron pérdidas de masa significativas por debajo de 400°C. Su pirólisis se produjo principalmente de 400 a 500°C. Su punto máximo de pérdida de masa fue entre 460-470°C. Su pirólisis produjo 55-60% en peso de coque[49]. La *tabla 10* muestra el resumen de las investigaciones anteriores.

**Tabla 10.** Estudios de la pirólisis de Asfaltenos.

Asfalteno	Método de Análisis	Grupo de investigación
Asfaltenos obtenidos de la unidad de desasfaltado de la compañía Nexen Long lake en Alberta, Canadá.	Pirólisis	(N. Mahapatra <i>et al.</i> 2014)46
Asfaltenos provenientes de petróleo crudo Raman de la compañía TPAO (Turkish Petroleum Corporation) en el sureste de Turquía.	Pirólisis	(S. Akmaz <i>et al.</i> 2012)47
Los asfaltenos obtenidos de la unidad de viscorreacción de la Refinería La Rábida-CEPSA en Huelva, España.	Pirólisis	(A.G. Berneto <i>et al.</i> 2015)48



## 5. Justificación

De acuerdo con la información presentada al inicio de este documento referente a los gases invernadero, principales contaminantes atmosféricos, su impacto y sus principales fuentes generadoras. Los trabajos de investigación referentes a celdas de combustible, resultan de significativa importancia.

A pesar de ser consideradas como una tecnología amigable con el ambiente por las altas eficiencias que pueden lograr y su amplio campo de aplicación, su establecimiento sigue representando un desafío para investigadores, industria y gobierno, principalmente por cuestiones de tipo técnico, de costos e infraestructura.

Las celdas de combustible tipo PEM presentan un gran potencial para su uso en el sector de transporte (vehículos) principalmente y para la generación de energía eléctrica estacionaria. Uno de los mayores retos a los que se enfrenta esta tecnología es su elevado costo debido al uso de catalizadores basados en Platino (Pt/C). Esta situación mantiene abierta un área de oportunidad para la investigación científica.

La búsqueda de opciones que sustituyan los Pt/C ha logrado significativos avances en los últimos años. De acuerdo con los resultados obtenidos por diversos grupos de investigación alrededor del mundo, se ha concluido que los electrocatalizadores de metales como rutenio (Ru), hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni), en conjunto con soporte base carbón, dopados con heteroátomos de elementos cercanos al carbono (N, S, B y P), presentan un buen desempeño en la electrocatálisis de la ORR, convirtiéndose en una buena alternativa para sustituir a los catalizadores Pt/C comerciales actuales.

La información y los antecedentes con los que se cuenta acerca de materiales base carbón con presencia de heteroátomos, permite considerar al asfalto como materia prima con un gran potencial para ser utilizado como fuente de carbón autodopada con heteroátomos para ser empleado como soporte en la síntesis de electrocatalizadores para el cátodo de celdas de combustible tipo PEM, debido a sus características y composición química. Los asfaltenos contienen los elementos de interés: carbono (C), azufre (S) y nitrógeno (N), en cantidades apropiadas para este fin. Son macromoléculas que pueden ser tratadas por pirólisis sin requerir tratamiento extra para su dopaje. Existen pocos estudios sobre los asfaltenos y su aprovechamiento, son considerados como subproducto por el sector petrolero, por lo que se encuentran en abundante cantidad, resultando un material de bajo costo.

Para mejorar el área superficial y la conductividad eléctrica del soporte, importantes para la electrocatálisis, se adicionó grafito. Además de la introducción de Rutenio (Ru), un metal más económico que el platino (Pt) y que ha demostrado buena estabilidad en un amplio intervalo de pH (ácidas y básicas). Con la finalidad de conjugar los efectos sinérgicos del carbón dopado con heteroátomos y un metal de transición y así lograr un mejor desempeño en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) del cátodo en las celdas de combustible tipo PEM.

El continuo progreso que han logrado las celdas de combustible tipo PEM, las sitúan como precursoras para el establecimiento de esta tecnología, abriendo paso a los diferentes tipos de celdas de combustible y sus aplicaciones. De lograrse esto, conllevaría diversos beneficios a nivel científico, tecnológico, social y principalmente ambiental.

## **6. Hipótesis**

Es posible que la pirólisis de asfaltenos comerciales (asfalto) genere materiales base carbón con un contenido adecuado de azufre y nitrógeno, para trabajar como soporte de electrocatalizadores (cátodo), logrando de forma conjunta (carbón, heteroátomos y metal de transición) incrementar su desempeño en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) bajo condiciones ácidas.

## **7. Objetivos**

### **7.1 Objetivo General**

Sintetizar un soporte base carbón para electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), utilizando grafito como material conductor y asfalto pirolizado como precursor de material carbonoso con presencia de heteroátomos (N y S). Caracterizar las propiedades físicas y químicas del producto sintetizado y evaluar su desempeño como electrocatalizador en el cátodo, utilizando rutenio como fase activa, mediante técnicas electroquímicas en medio ácido.

### **7.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar el asfalto como precursor de material rico en carbono con contenido de heteroátomos, por medio de: análisis elemental CHNS/O y análisis proximal utilizando análisis termogravimétricos (TGA).

- Determinar los parámetros de operación tales como: temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia y tamaño de partícula del proceso pirolítico y establecer los parámetros óptimos en función a conservar el mayor porcentaje de azufre (S) y nitrógeno (N) en el asfalto.
- Sintetizar los electrocatalizadores utilizando cloruro de rutenio  $\text{RuCl}_3$ , grafito y asfalto como precursores.
- Caracterizar las propiedades físicas y químicas de los electrocatalizadores sintetizados por las técnicas: análisis elemental CHNS/O, difracción de rayos X (XRD), área superficial específica (BET), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- Evaluar el desempeño de los electrocatalizadores por las técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y electrodo de disco rotatorio (EDR) en medio ácido.

## **8. Metodología**

En este capítulo se presenta la metodología experimental utilizada para la síntesis de electrocatalizadores de Rutenio soportados en grafito y asfalto pirolizado.

## 8.1 Materiales

Para este trabajo se utilizó:

- Barra de asfalto oxidado tipo-IV (99-107°C) sólido marca PASA como material base asfaltenos.
- Cloruro de Rutenio hidratado  $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  marca Sigma-Aldrich.
- Grafito en polvo marca Meyer molido por 8 horas.

## 8.2 Procedimiento experimental

### Preparación de la muestra

El lote de asfalto se congeló, con el propósito de obtener piezas de menor tamaño, posteriormente se sometió a molienda, en un molino convencional de cuchilla de alta velocidad marca moulinex. La muestra molida se tamizó en tres diferentes tamaños de mallas: 30 (M30= 595 - 297  $\mu\text{m}$ ), 50 (M50= 297 -150  $\mu\text{m}$ ) y 100 (M100=150  $\mu\text{m}$ -<).

### Determinación de los parámetros de pirólisis

Para definir las condiciones de trabajo se empleó la técnica de análisis termogravimétrico.

### Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (TGA), es una técnica que mide los cambios en el peso de un material en función de la temperatura o del tiempo, en atmósfera controlada. Las mediciones se utilizan principalmente para determinar la composición de los materiales, pérdida o ganancia de peso por efecto de

oxidación o deshidratación, parámetros cinéticos y la predicción de la estabilidad térmica de un material a altas temperaturas (hasta 1200 °C) [50].

Para este estudio se trabajó con los equipos SDT Q600 y TGA Q500, de la marca TA instruments.

### **Determinación de temperatura de pirólisis.**

Las primeras pruebas se realizaron con el propósito de conocer las características de descomposición térmica del asfalto, la composición general del material, el rendimiento esperado del proceso y para la determinación de la temperatura de pirólisis que conserve la mayor cantidad de azufre y nitrógeno.

Se realizaron pruebas en el equipo SDT Q600, una en atmósfera de aire, con un flujo de 50 ml/min y otras en atmósfera de gas inerte (nitrógeno), con una alimentación de gas N<sub>2</sub> de 150 ml/min. Se calentaron desde temperatura ambiente (25°C) hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, utilizando crisol de alúmina.

### **Determinación del tamaño de partícula del asfalto y su efecto en el proceso de pirólisis.**

Para observar el efecto del tamaño de partícula en el proceso de pirólisis, con el objetivo de determinar las condiciones que mejoren el sistema de pirólisis. Se realizaron análisis termogravimétricos en el TGA Q500, con tres diferentes tamaños de partícula (M30, M50 y M100). Se evaluaron dos velocidades de calentamiento 5 y 20 °C/minuto. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 600°C, con un flujo de gas inerte (N<sub>2</sub>) de 150 ml/min, en crisol de alúmina.

### **Velocidad de calentamiento**

Las pruebas finales, para definir la velocidad de calentamiento óptima, a la cual se conserva la mayor cantidad de azufre y nitrógeno. Se utilizó nuevamente el

equipo TGA Q500. Se trabajó con la muestra de mayor tamaño de partícula (M30: 595 - 297  $\mu\text{m}$ ). Se realizaron cuatro pruebas variando la velocidad de calentamiento con rampas de: 5, 10, 15 y 20  $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . Las muestras se calentaron de temperatura ambiente (25  $^{\circ}\text{C}$ ) hasta 600  $^{\circ}\text{C}$ , un flujo de gas inerte ( $\text{N}_2$ ) a 150 ml/minuto, en crisol de alúmina.

### **Molienda de grafito**

El grafito se sometió a un proceso de molienda a un molino de bolas de alta energía Spex modelo 8000M, dentro de un vial, en atmósfera inerte, con 6 bolas de acero, en una relación 7:1, tres de tamaño 1/16 y tres de 1/32, durante 8 horas, una hora de trabajo con pausas de 30 minutos.

### **Sistema de reacción para la Pirólisis**

Para este sistema de pirólisis se utilizó un horno tubular marca Barnstead Thermolyne modelo 21100, un reactor de acero inoxidable de 50 cm de longitud con un diámetro externo de 2.0 cm y un diámetro interno de 1.5 cm. Uno de sus extremos se encuentra abierto y el otro cuenta con una conexión, para la entrada de gas. Dentro del reactor de acero inoxidable se colocó un tubo de cuarzo, con una longitud aproximada de 25.7 cm, con un diámetro externo de 1.4 cm y un diámetro interno de 1 cm, abierto por uno de sus extremos. Presenta una ranura al costado. El sistema cuenta con controladores de flujo másico, uno para aire y uno para nitrógeno.

Para iniciar con el proceso de pirólisis, se pesó asfalto (70%) y grafito molido (30%). La muestra se colocó en el centro del tubo de cuarzo dejando una distancia de entre 3 – 4 cm de cada extremo del tubo.

Una vez preparado el tubo de cuarzo, se colocó dentro del reactor de acero inoxidable, situándolo en la parte central del mismo. Se conectó el reactor de acero inoxidable a uno de los controladores de flujo, para la entrada inicial de aire de 100 ml/min. Se colocó el reactor de acero inoxidable dentro del horno

tubular, el cual se programó para tener una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 250 °C, donde se dejó en isoterma por 60 minutos. Posteriormente se conectó el flujo de N<sub>2</sub> (con un flujo de 100 ml/min) bajo la misma velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 600 °C (S-AG600) y 800 °C (S-AG800), se conservó en isoterma por 120 minutos. El material obtenido de la pirólisis se sometió a molienda en mortero de ágata, hasta obtener un polvo fino.

Para agregar el rutenio (Ru) al soporte de carbono, se utilizó como precursor cloruro de rutenio III (RuCl<sub>3</sub> x H<sub>2</sub>O). Para la reducción de Ru<sup>+3</sup> a Ru<sup>0</sup> se empleó borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) 0.2 M en etanol como agente reductor. En un matraz Erlenmeyer se colocaron 0.5g de soporte (S-AG600 o S-AG800), RuCl<sub>3</sub> x H<sub>2</sub>O para lograr una carga de 15% en peso y 20 ml de etanol, se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo se sometió a sonicación por 40 minutos con el propósito de lograr una mejor dispersión del Rutenio (Ru) en el soporte, utilizando un ultrasonido marca Sonics Vibra Cell VCX-750 con punta de Titanato Zirconato de Plomo (PZT). Bajo una amplitud del 40%, potencia de 750 Watts y frecuencia de 20 kHz y pulsaciones de 50 segundos de trabajo con 10 segundos de pausa. Para evitar un calentamiento se colocó el matraz dentro de un baño con hielo durante el proceso. Después de transcurridos los primeros 20 min, se agregó un exceso de la solución de borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>), gota a gota con ayuda de una jeringa. Terminada la sonicación, la solución obtenida se mantuvo en agitación por otras 24 horas y finalmente se lava con agua destilada dejando secar la muestra a temperatura ambiente. La *figura 6* muestra el diagrama del procedimiento [51][52].

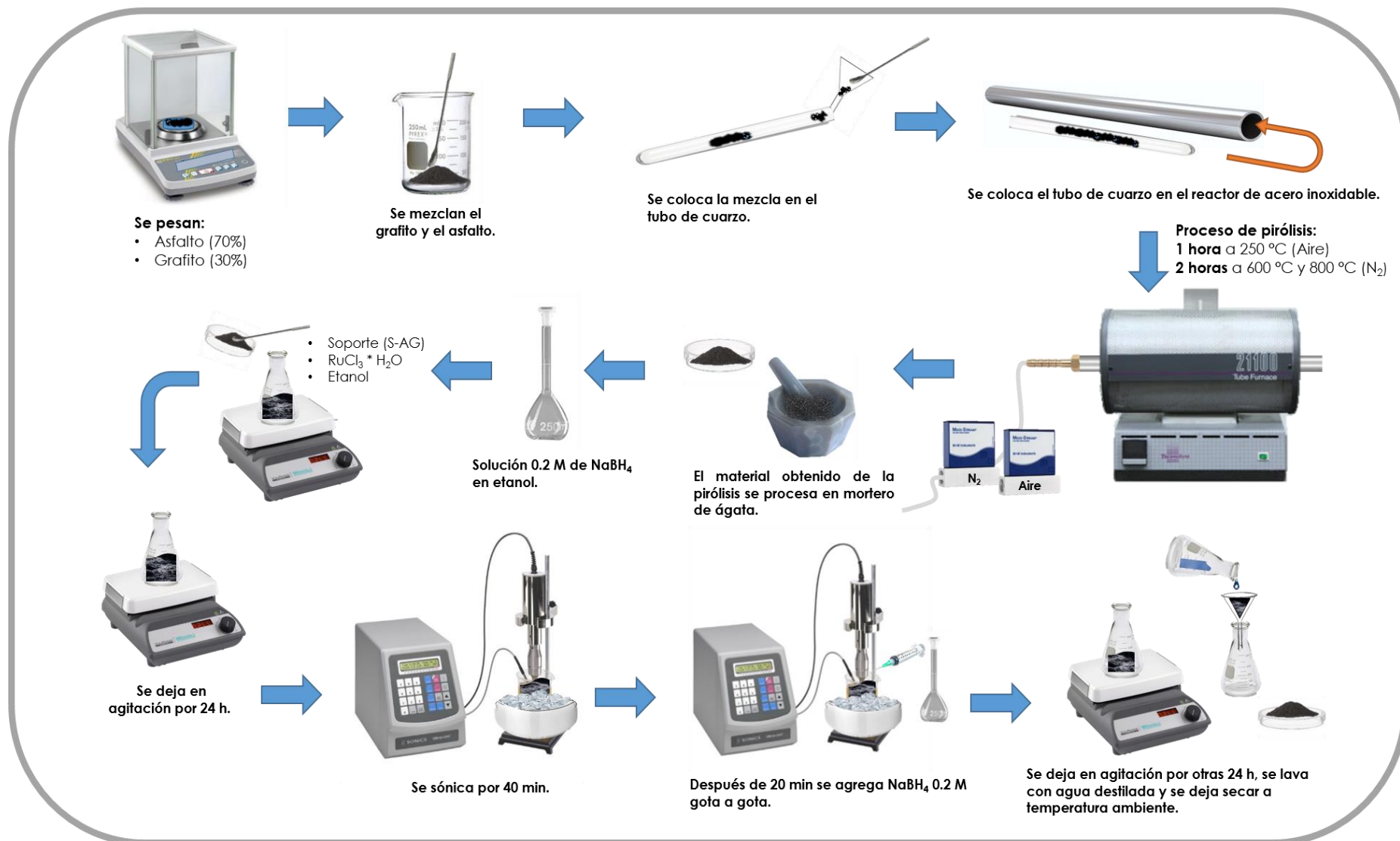


## **9. Caracterización**

En esta sección se describen brevemente, las técnicas empleadas para la determinación de las características y propiedades del material obtenido. Se indica el propósito de la técnica, así como el equipo y los parámetros utilizados en cada una de ellas.

### **9.1 Análisis Elemental CHNS/O**

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono(C), hidrógeno (H), nitrógeno(N) y azufre(S), presente en un amplio rango de muestras. La técnica está basada en la completa oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que genera una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.



**Figura 6.** Sistema experimental del proceso de obtención de los electrocatalizadores.

Para este estudio se utilizó el analizador elemental FlashSmart Elemental Analyzers de la marca Thermo Fisher Scientific. Se determinó la cantidad de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) presentes en: La materia prima (el asfalteno comercial), las muestras obtenidas en las pruebas de TGA (para la determinación de los parámetros de pirólisis) y en las muestras de pirólisis del horno tubular. Se pesaron 3 mg de muestra y se colocaron en crisoles de estaño.

## **9.2 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).**

La Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), es una técnica que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos químicos que componen una sustancia o material, con gran exactitud, inclusive a nivel traza.

El sistema se basa en la observación de los espectros de emisión. Los átomos excitados o ionizados emiten radiaciones características de cada elemento. Para conseguir identificar los elementos presentes en la muestra, es necesario que esta sea separada a niveles atómico. En el ICP-OES esta descomposición se logra por medio de Plasma. En la aplicación espectroscópica se denomina plasma a un gas parcialmente ionizado. El plasma ofrece alta energía para el secado, la disociación, la atomización y la ionización de los analitos. La temperatura alcanzada por un ICP de argón (Ar) es de 5500–6500 K, lo suficientemente alta para descomponer los enlaces moleculares y poder ionizar los elementos. La configuración estándar de un ICP incluye un nebulizador neumático para la formación de los aerosoles y una cámara de rociado que actúa como un filtro que selecciona gotas con un diámetro de corte máximo. La luz emitida por los átomos al regresar del estado excitado a un estado

energético más bajo se resuelve en un espectro de líneas en el monocromador, permitiendo así identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra [53][54].

Para evaluar el contenido de Rutenio (Ru) en el soporte S-AG600, S-AG 800 y en Vulcan, se utilizó el equipo ICP-OES modelo 7400 de la marca Thermoscientific. Para la digestión de la muestra, se pesaron de 0.01 a 0.02 g aproximadamente, con 10 ml de HCl, aforando con agua destilada a 100 ml para la dilución.

### 9.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X, es una técnica analítica no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos, compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, cerámicos, entre otros. Permite determinar el grado de cristalinidad de una muestra, identificación de sus fases y la detección de imperfecciones en la estructura.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra. La interacción entre la radiación X y los átomos de la materia, dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. Esta difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg (4):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

$n$  = número entero (orden de la difracción).

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X.

$d$  = distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El patrón de difracción o difractograma, es característico de cada material y es posible compararlo en una base de datos para su identificación [55].

La técnica se utilizó para detectar las señales de los diferentes tipos de carbono contenidos en la muestra y del metal contenido. El análisis se realizó en un equipo modelo XPert PRO marca Panalytical, con detector X Celerator y una radiación monocromática emitida por Cu Ka ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). El ángulo inicial fue de  $2\theta = 5^\circ$  y el ángulo final de  $90^\circ$ , con un paso de  $0.05^\circ$  y tiempo de 150 segundos.

#### **9.4 Isotherma de Adsorción/Desorción de N<sub>2</sub> y Medición de Área Superficial (Área BET)**

Esta técnica se fundamenta en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). El resultado de estos análisis es la "isoterma de adsorción-desorción", estos gráficos generados consisten en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar, en función de las condiciones de presión [56].

Para determinar el área superficial, volumen y distribución de poros de las muestras. Se utilizó un equipo marca Quantachrome Instruments modelo Autosorb-1C. La prueba se llevó a cabo en nitrógeno a 77 K para la fisisorción

## 9.5 Espectroscopía Foto-Electrónica de Rayos X (XPS)

El análisis de superficie por XPS se realiza irradiando una muestra con rayos X blandos monoenergéticos y analizando la energía de los electrones detectados. Generalmente se utilizan rayos X Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) o Al K $\alpha$  (1486.6eV). Estos fotones tienen limitada energía de penetración en el sólido, del orden de 1-10 micrómetros. Estos interactúan con los átomos de la superficie ocasionando que los electrones sean emitidos, lo que se explica por medio del efecto fotoeléctrico. Los electrones emitidos tienen un valor de energía cinética explicada mediante la ecuación (5) [57]:

$$KE=h\nu-BE-\Phi_s \quad (5)$$

$h\nu$ : Energía del fotón.

$BE$ = Energía de enlace del orbital atómico de donde se origina el electrón.

$\Phi_s$ = Función trabajo del espectrómetro.

Los electrones que abandonan la muestra se detectan con un espectrómetro de electrones de acuerdo con su energía cinética. Al medir la energía de enlace y la intensidad de los picos de los fotoelectrones que provienen de la muestra, se puede identificar cada uno de los elementos químicos que componen la superficie, además de obtener la concentración atómica. La forma y energía de cada uno de los picos de fotoelectrones permiten determinar los tipos de enlaces entre los diferentes átomos que se encuentran en la superficie del material [58].

Las mediciones de los espectros se realizaron con un equipo Thermo Scientific modelo Escalab 250Xi equipado con un monocromador. Se utilizó la técnica de XPS para determinar el contenido superficial de azufre, nitrógeno y rutenio e identificar las diferentes formas en las que se encuentran estos elementos en la superficie del electrocatalizador.

## **9.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un método adaptado para el estudio de la morfología y composición de muestras. La imagen entregada por el SEM, se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

Las señales generadas por los electrones son de dos tipos, la señal de electrones secundarios y electrones retrodispersados. El primer tipo de electrones, proporciona la morfología de la muestra, es posible obtener una imagen más real de la superficie que se está estudiando. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV. La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material con diferente composición química [59].

La Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de energía (EDS) es una técnica que se utiliza junto con la Microscopía Electrónica de Barrido. Esta técnica se puede utilizar para determinar la composición elemental de puntos individuales, escaneos de líneas o para trazar la distribución de los elementos en un área determinada. El EDS detecta la energía de los rayos X emitidos por la muestra durante el bombardeo con un haz de electrones realizando un análisis elemental de la composición de la muestra. Los electrones son una radiación ionizante, son capaces de arrancar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan. Un electrón de una capa más externa pasa a ocupar el

hueco, el átomo emite energía (rayos X) para volver a su estado fundamental. La energía de rayos X es característica del elemento desde el que se emitió, por lo que permite [60].

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se utilizó para conocer la morfología de la muestra sintetizada y la Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X para determinar la distribución de los elementos de interés en los electrocatalizadores. Las micrografías y los mapeos se obtuvieron por un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Jeol JSM-7401F, equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos X (EDS). La muestra se preparó agregando metanol y colocándola en un portamuestras de latón, cobre y zinc. Las micrografías fueron tomadas con diferentes distancias de trabajo (WD).

## **10. Evaluación electroquímica**

En esta sección se presentan las dos técnicas electroquímicas utilizadas para este estudio: Voltamperometría cíclica y lineal con disco rotatorio, además de las características del tipo de celda electroquímica utilizada, la preparación de la tinta catalítica y del electrodo de trabajo.

### **10.1 Voltamperometría Cíclica (CV)**

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroanalíticas más utilizada. Su principal aplicación es la caracterización de sistemas electroquímicos. Múltiples pruebas de CV, pueden ser utilizadas para distintas



aplicaciones como: La determinación del número de electrones transferidos en oxidación o reducción, mecanismos de reacción y coeficientes de difusión [61].

Esta técnica se basa en la intensidad de corriente obtenida como respuesta a un barrido de potencial aplicado de manera controlada a un material por medio de un potenciostato, el material se encuentra depositado en el electrodo de trabajo. El cambio gradual de potencial, de un valor inicial a un valor final, volviendo a realizar el barrido hasta alcanzar nuevamente el valor inicial (un ciclo). Durante este proceso el potenciostato, mide la corriente resultante del potencial aplicado. A diferentes valores de potencial se llevan a cabo diferentes reacciones electroquímicas, por ejemplo, la evolución del hidrógeno ( $H_2$ ) se observa en valor de potencial cero (0 V) cuando se trabaja contra el electrodo de referencia de hidrógeno (RHE), mientras que la evolución de oxígeno ( $O_2$ ) como ya se ha estudiado ocurre a 1.23 V utilizando el RHE como referencia. Esta técnica en una primera fase permite activar o limpiar el material de compuestos o elementos ajenos que pueden estar presentes en el electrodo de trabajo, haciendo posible observar el comportamiento del material disminuyendo las interferencias o lecturas incorrectas, dando la posibilidad de observar la respuesta del material, analizando de las principales reacciones que se llevan a cabo con los diferentes valores del barrido de potencial aplicado a la muestra, o bien una reacción de interés específica para este caso la reacción de reducción de oxígeno (ORR), esperado obtener actividad para esta reacción a valores similares o cercanos a los que presenta el platino/ Carbono (ETEK) [62]

Esta técnica se utilizó para activación del material sintetizado y para la evaluación electroquímica de la oxidación-reducción. Mediante un potenciostato/galvanostato AUTOLAB Model PGSTAT128N.

## 10.2 Voltamperometría Lineal de Disco Rotatorio (LV)

Es un método voltamperométrico en el que se mide la corriente en el electrodo de trabajo, mientras se hace un barrido lineal de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. La oxidación o la reducción del analito son registradas como un pico en la señal, en el valor de potencial en el cual la especie comienza a oxidarse o reducirse [62].

Mediante esta técnica se evaluó la actividad catalítica del material. Se utilizó un potenciostato/galvanostato AUTOLAB Model PGSTAT128N conectado a un disco rotatorio con regulador de velocidad de rotor marca PINE Instruments.

### **Celda electroquímica.**

Para la caracterización electroquímica, se trabajó con una celda de tres electrodos:

- Electrodo de referencia (RE): Electrodo de Referencia de Hidrógeno (RHE)
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE): Electrodo de platino
- Electrodo de trabajo (WE): Disco de carbón vítreo de 5 mm de diámetro, donde se deposita la tinta catalítica.

### **Electrolito**

El electrolito ácido consistió en una solución de  $\text{HClO}_4$  0.1 M. Preparado con ácido perclórico de la marca J.T. Baker, con una pureza de 69 - 72% y agua destilada.

### **Preparación de Tintas catalíticas.**

Para la preparación de la tinta catalítica del material sintetizado. Se agregaron 2 mg de catalizador en 1 ml de una solución 20 % en volumen de isopropanol y 0.05% de Nafion® (5% en peso). Posteriormente se sometió a ultrasonido durante

una hora, manteniendo la temperatura por debajo de 5°C, se dejó reposar en refrigeración por 12 horas aproximadamente [63].

### **Preparación del electrodo de trabajo**

El electrodo de trabajo (WE) se pulió utilizando una lija No. 2000 y paño, hasta obtener acabado tipo espejo. Se agregan 10  $\mu\text{l}$  y se colocan sobre el carbón vítreo de 5 mm de diámetro (0.196  $\text{cm}^2$ ) del electrodo de trabajo. La película se secó en flujo de aire mediante rotación a temperatura ambiente, para obtener una carga catalítica de 20  $\mu\text{g}_{\text{Ru}}/\text{cm}^2$  [63].

### **Procedimiento**

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25°C aproximadamente) en una celda de tres electrodos, con  $\text{HClO}_4$  0.1 M como electrolito previamente burbujeado con  $\text{N}_2$  para eliminar el oxígeno de la solución. Se utilizó un potenciostato/galvanostato AUTOLAB (Model PGSTAT128N), acoplado a un electrodo disco rotatorio (Pine Instruments). Se utilizó una bandera de platino como electrodo auxiliar y un electrodo Reversible de hidrógeno (RHE) como electrodo de referencia.

Las curvas de voltamperometría cíclica para la activación del material se realizaron a una velocidad de barrido de 500  $\text{mV/s}$  en una ventana de potencial de -0.03 — 1.2 V vs RHE durante 80 ciclos. Se calculó la compensación por caída óhmica y se procedió a realizar el voltamperograma cíclico a una velocidad de barrido de 20  $\text{mV/s}$  (tres ciclos) en una ventana de potencial de -0.03 — 1.2 V vs RHE.

Las curvas de polarización en condiciones de estado estacionario se midieron mediante la técnica de disco rotatorio a velocidades de rotación de 400, 900, 1600 y 2500 rpm en una ventana de potencial de -0.01 — 0.8 V vs RHE en  $\text{HClO}_4$  0.1M previamente burbujeado con  $\text{O}_2$  [63].

## 11. Resultados y Discusiones

### 11.1 Determinación de los parámetros de la reacción pirolítica

#### 11.1.1 Resultados del análisis de temperatura de pirólisis

Los datos obtenidos se procesaron utilizando el software originPro 8. Los resultados se presentan a continuación.

En los termogramas obtenidos por análisis termogravimétrico del asfalto, en los cuales se grafica temperatura contra el porcentaje en peso (*figura 7*). Se observa que el asfalto no presenta pérdida de masa significativa por debajo los 300 °C, en atmósfera de aire e inerte (N<sub>2</sub>). Esto coincide con lo reportado por Barneto y colaboradores [49]. Esta estabilidad térmica que presenta el asfalto puede ser asociada al proceso de oxidación (soplado) al que fue expuesto, donde se llevan a cabo reacciones de deshidrogenación y posteriormente una polimerización, con el fin de conferirle mejores propiedades, tales como incrementos en el punto de ablandamiento, susceptibilidad con la temperatura, viscosidad, gravedad específica y ductilidad.

En el termograma en atmósfera de oxígeno (O<sub>2</sub>) (*figura 7*), se observan tres cambios principales. El primero se lleva a cabo a temperaturas menores a 360 °C, donde ocurre la vaporización, los componentes líquidos del asfalto cambian a estado gaseoso. El asfalto estudiado presentó una fracción ~ 5 % de volátiles. La segunda fase se presenta de 360 a 500 °C, en estas temperaturas las moléculas de asfalto de mayor tamaño se separan en compuestos volátiles quedando residuos carbonosos. En esta etapa el asfalto mostró una pérdida de peso de 59%. En la última etapa alrededor de 500 a 580 °C ocurre la oxidación (combustión) del carbón conservado de la etapa anterior, con una fracción de

33.6% del mismo, quedando finalmente una carga de ~ 2.4% de peso de cenizas. Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura [49].

En la figura 7 también es posible estudiar el asfalto durante la pirólisis. Se pueden distinguir tres transiciones principales. La primera ocurre a temperaturas por debajo de 300 °C se conoce como fase de desgasificación, donde el agua absorbida, gas y componentes de bajo peso molecular son liberados de la muestra. La pérdida en esta etapa fue menor al 3%. De 300 a 500 °C se da la segunda etapa, donde al asfalto es separado en aceite (hidrocarburos pesados y compuestos aromáticos), gases ( $H_2$ ,  $CH_4$ ) y carbón el cual se produce como resultado de las reacciones entre los compuestos saturados, aromáticos y resinas. Es en esta etapa donde se presenta la mayor pérdida de peso del proceso pirolítico, la muestra tuvo una disminución del ~70% de su peso. Por último, el cambio por encima de los 500 °C, presenta muy poca variación en el peso quedando un material rico en carbón (~20%). Esto corresponde con lo encontrado en la literatura [49] [64] [65].

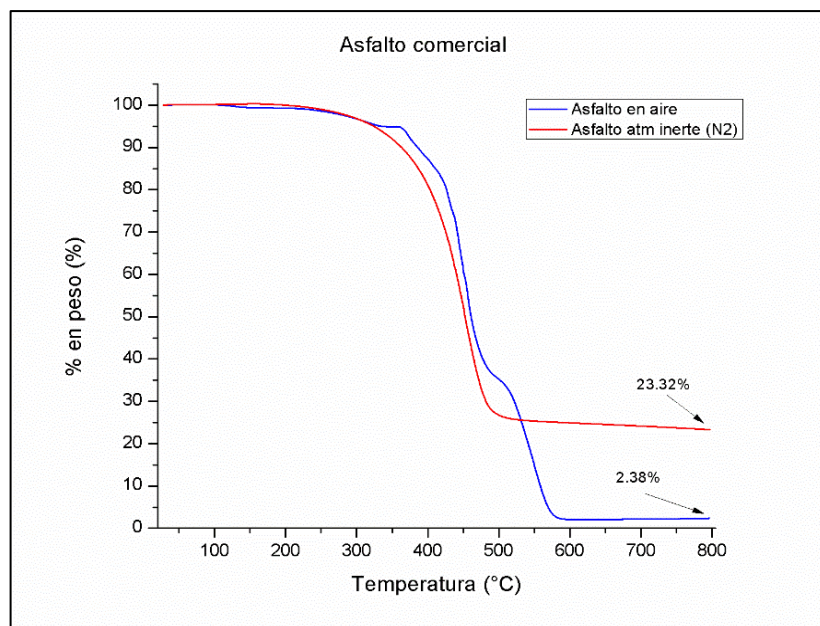
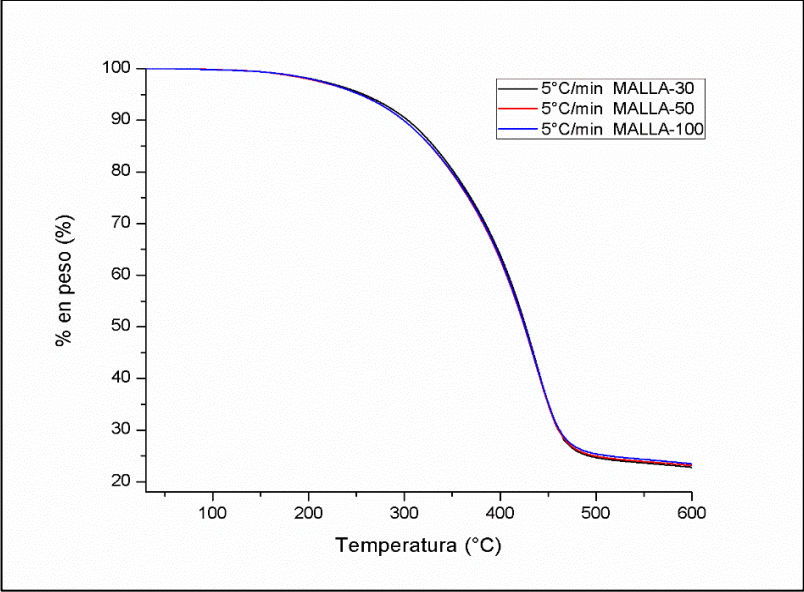


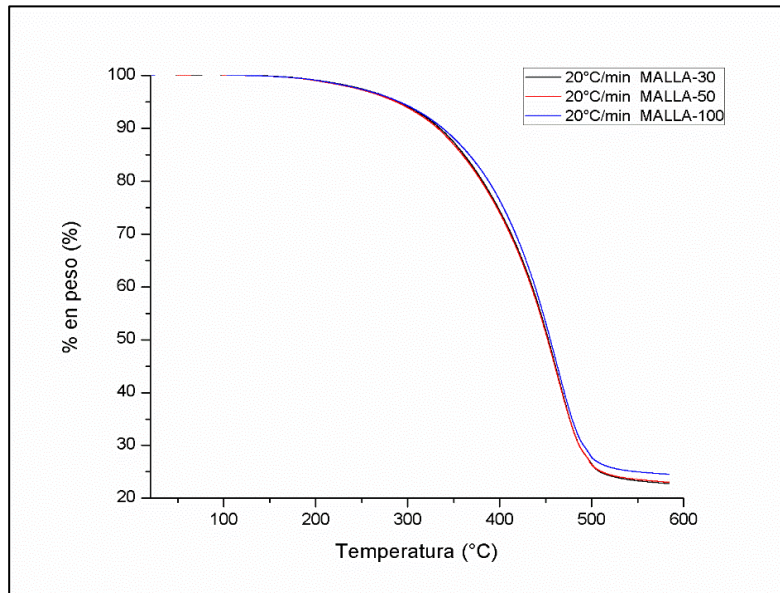
Figura 7. Termograma del asfalto en aire y nitrógeno.

### 11.1.2 Determinación del efecto del tamaño de partícula para el proceso de pirólisis

Los termogramas de las figuras 8 y 9, presenta la relación de temperatura contra porcentaje en peso de los diferentes tamaños de partícula, M30: 595 - 297  $\mu\text{m}$ , M50: 297 -150  $\mu\text{m}$  y M100:150  $\mu\text{m}$ -<, utilizando dos diferentes velocidades de calentamiento (5 y 20  $^{\circ}\text{C}$ ). El análisis de estos termogramas indica que, para el caso del asfalto, el tamaño de partícula no influye de manera significativa en el proceso de pirólisis. Por lo que se continuó trabajando con el material con partículas de tamaño entre 595 - 297  $\mu\text{m}$ . Este comportamiento era de esperarse, ya que las temperaturas de reblandecimiento y de fusión se encuentran por debajo de los 180 $^{\circ}\text{C}$ , por arriba de esta temperatura el asfalto ya no se encuentra particulado [66].



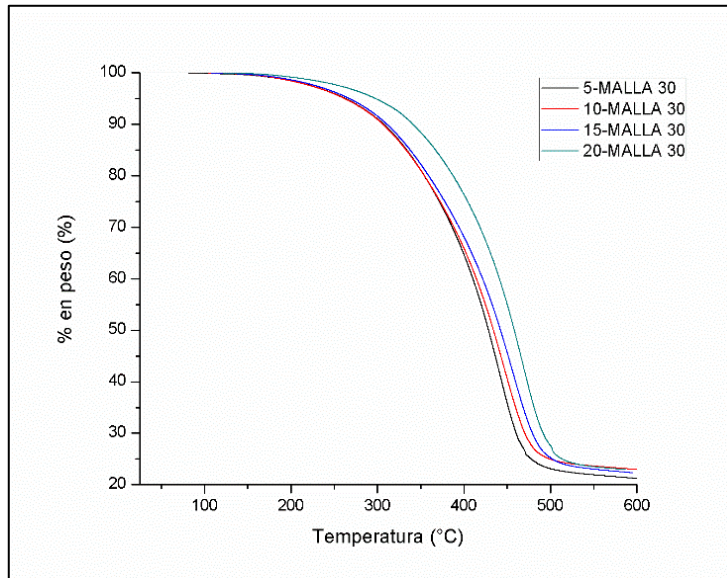
**Figura 8.** Termograma de asfalto con diferente tamaño de partícula, pirolizado a una velocidad de calentamiento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ .



**Figura 9.** Termograma de asfalto con diferente tamaño de partícula, pirolizado a una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

### 11.1.3 Velocidad de calentamiento

En el termograma de la *figura 10* (temperatura vs porcentaje en peso), se puede apreciar el efecto que tienen las diferentes velocidades de calentamiento, en la temperatura a la que inicia la descomposición térmica del asfalto. Una velocidad de calentamiento baja (5 °C/minuto), conlleva un proceso más lento, por lo que da tiempo para que el calor se transfiera de una manera homogénea, logrando que el compuesto se devolatilice a una menor temperatura. Por otro lado, en una velocidad de calentamiento más alta (20 °C/minuto) se requiere una mayor temperatura para lograr el mismo efecto. Esto puede ser explicado por lo que reporta Zhang y colaboradores [65].



**Figura 10.** Termograma del asfalto a diferente velocidad de calentamiento.

#### 11.1.4 Pretratamiento de 250°C en atmósfera de aire

Previo al proceso de pirólisis del asfalto/grafito, la muestra se somete a un pretratamiento en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en isoterma por 1 hora. Terminado el tiempo se continua el calentando hasta 600 °C con la misma velocidad de calentamiento (5 °C/min) cambiando la atmósfera a Nitrógeno (N<sub>2</sub>). Se ha demostrado que el oxígeno molecular es capaz de introducirse en la red de los hidrocarburos policíclicos del asfalto, por lo que, durante su tratamiento con aire, se forman grupos funcionales que contienen oxígeno, y las reacciones de reticulación (formación de red) entre estos grupos con oxígeno inducen una estabilidad en las moléculas volátiles hasta temperaturas donde pueden formarse enlaces C-C, conservándose una cantidad mayor de carbón, mejorando así el rendimiento de la pirólisis. Este fenómeno lo describen M. Azhar y su equipo de trabajo [67][68]. En los termograma de la *figura 11*, se realizó el comparativo del asfalto (*figura 11 A*) y el grafito (*figura 11 B*) con pretratamiento



y sin pretratamiento, presentando un aumento de casi el 4% en el rendimiento para ambos materiales.

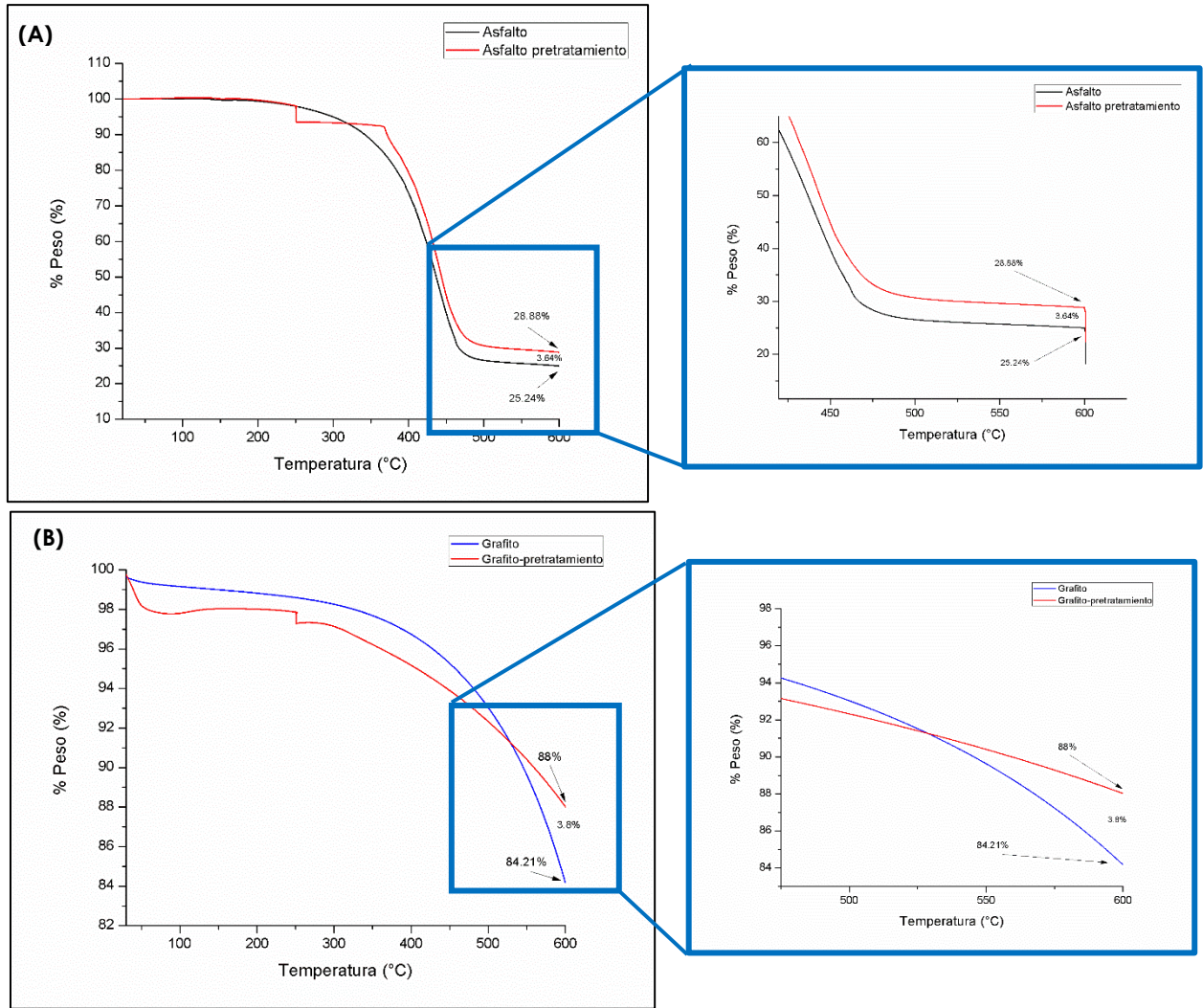


Figura 11. Termogramas comparativos de muestra (A) Asfalto (B) Grafito con pretratamiento y sin pretratamiento.

## 11.2 Análisis Elemental (CHNS-O)

De acuerdo con los resultados obtenidos por el análisis CHNS/O que se muestran en la *tabla 11*, se determinó la composición del asfalto. Se observa que los elementos de interés, carbono (81% wt), nitrógeno (0.4% wt) y azufre (3.8% wt), se encuentran en la materia prima de asfalto comercial. El porcentaje en peso en el que se encuentran estos elementos en el asfalto, son semejantes a lo reportado por S. Akbarzadeh y colaboradores [44]. Por lo que se concluyó que este material puede ser utilizada como precursor de material carbonoso auto-dopado con nitrógeno y azufre.

**Tabla 11.** Resultado de análisis elemental CHNS/O del asfalto.

	C %	N %	H %	S %	O %
Asfalto	81	0.4	8.9	3.8	5.8

Se realizaron tratamientos térmicos del asfalto en atmosfera inerte a diferentes temperaturas. De acuerdo con el termograma de la pirólisis del asfalto (figura 7), para alcanzar la pirólisis completa del material, este debe ser procesado por encima de los 550 °C. Por esta razón se seleccionaron cuatro diferentes temperaturas: 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C, con el objetivo de determinar en cuál de ellas se conservaba una mayor cantidad de heteroátomos (nitrógeno y azufre). Los resultados obtenidos del análisis elemental de las muestras se encuentran en la tabla 12. Se puede observar que, a la temperatura de 600 °C, ambos elementos de interés se encuentran presentes, nitrógeno (1.4% wt) y azufre (6.4% wt), en comparación con las otras temperaturas (700 °C, 800 °C y 900 °C) donde el nitrógeno no se detectó, por lo que se decidió que esta temperatura (600 °C) sería la óptima en el proceso de síntesis del soporte.

**Tabla 12.** Resultado de análisis elemental CHNS/O del asfalto pirolizado a diferentes temperaturas.

	C %	N %	H %	S %	O %
600 °C	82.2	1.4	2.8	6.4	7.3
700 °C	85.0	N.D.	1.4	4.7	8.9
800 °C	85.2	N.D.	1.1	5.7	8.0
900 °C	86.4	N.D.	0.1	5.9	7.6

Con la finalidad de obtener un soporte con menor cantidad de heteroátomos para determinar el efecto de éstos en este tipo de soporte, se preparó un material a una temperatura de 800 °C.

Una vez seleccionada las temperaturas de pirólisis, fijando la temperatura de 600 °C se variaron las velocidades de calentamiento a 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min y 20 °C/min, para analizar su efecto en la presencia de los heteroátomos. La tabla 13 presenta los resultados. Se puede observar que a 5° C/min se conserva la mayor cantidad de nitrógeno (1.7% wt), el azufre presentó valores semejantes en las cuatro muestras, para la S-AG600-5 se detectó en un 6.5%wt. Debido a la importancia de conservar la mayor cantidad de nitrógeno posible. La velocidad de calentamiento elegida fue de 5 °C/min.

**Tabla 13.** Resultados de análisis elemental CHNS/O del asfalto pirolizado a diferentes velocidades de calentamiento.

	C %	N %	H %	S %	O %
S-AG600-5	85.5	1.7	2.7	6.5	3.6
S-AG600-10	82.2	1.4	2.8	6.4	7.3
S-AG600-15	84.2	1.6	3.0	6.6	4.6
S-AG600-20	82.3	1.4	3.1	6.5	6.6

De acuerdo con los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico y análisis elemental, se lograron establecer las condiciones de síntesis del soporte, con un tamaño de partícula M30= 595 - 297 µm, a una temperatura de pirólisis de 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, aplicando un pretratamiento a 250 °C en atmósfera de aire, a un flujo de 100 ml/min,

conservando esa temperatura por 60 minutos, posteriormente se continua el calentamiento a 5 °C/ min, en nitrógeno (100 ml/min) hasta alcanzar la temperatura (600 °C) y mantener en isoterma por 120 min. Este mismo procedimiento se utilizó en la obtención del soporte a 800 °C.

Es importante resaltar, que los resultados de análisis elemental fueron de asfalto pirolizado en un analizador termogravimétrico, donde las condiciones de operación durante la reacción pirolítica son altamente controladas. Para corroborar que estos resultados fueran duplicables a una mayor escala, el tratamiento de pirólisis mencionado anteriormente, se realizó en el reactor de cuarzo a las dos diferentes temperaturas seleccionadas: 600 °C (S-AG600) y 800 °C (S-AG800). La *tabla 14* muestra los resultados en porcentaje en peso obtenidos de los elementos de interés presente en las muestras obtenidas.

Comparando los valores de los elementos de interés presentes en los materiales obtenidos (S-AG600 y S-AG800) y el asfalto sin pirolizar. Se observó que el carbono (C) es el elemento que se encuentra en mayor cantidad en todas las muestras, presentando valores superiores al 80%wt. En el caso del asfalto presentó un 81% wt, en tanto que en los soportes sintetizados S-AG600 y S-AG800 los valores detectados fueron de 85.5% y 85.3 % wt respectivamente. El hidrógeno (H) presentó una disminución significativa entre la muestra inicial de asfalto con un 8.9%wt en comparación de las muestras tratadas térmicamente, en las cuales se detectaron valores de 1.6% (S-AG600) y 1.5%(S-AG800). El nitrógeno (N), se encontró en la materia prima inicial con un 0.4% wt, después de ser procesado a 600 °C (muestra S-AG600) se cuantificó en un 1.5% wt, mientras que en el caso del S-AG800 presentó un valor de 0.5%wt. Esta disminución en el nitrógeno resulta suficiente para lograr estudiar el efecto de los heteroátomos en este tipo de soportes, de acuerdo al propósito antes mencionado para el cual se sintetizó este material (S-AG800). La disminución de la relación de H/C en las muestras sintetizadas, se relaciona con la ciclación y deshidrogenación que ocurre en la

estructura de los asfaltos iniciales. El aumento en la relación C/N en el caso de muestra S-AG600 se asocia a la estabilidad de este elemento a temperaturas cercanas a 600 °C y a que la pérdida de carbono se da desde temperaturas inferiores modificando la relación de estos dos elementos. El valor casi invariable de azufre (S) en relación con el carbono (C/S), señala que los átomos de este elemento se encuentran en posiciones térmicamente estables. Estos efectos coinciden con lo reporta Akmaz y colaboradores [48].

**Tabla 14.** Resultado de análisis elemental CHNS/O del asfalto pirolizado a 600 y 800 °C.

	C %	N %	H %	S %	O %
S-AG600	85.5	1.5	1.6	5.8	5.7
S-AG800	85.3	0.5	1.5	5.9	6.8

Para probar el desempeño del soporte sintetizado, se comparó con el soporte más utilizado para electrocatalizadores, el carbón Vulcan XC-72. Se confirmó su composición por medio de análisis elemental. Los resultados obtenidos se muestran en la *tabla 15*. Se comprueba que el Vulcan con el cual se trabajó, está compuesto principalmente de carbón con un contenido del 99.5%. Se detectó la presencia de azufre en un 0.5%, similar al valor observado en la muestra S-AG800 de 0.5%, sin detectarse la presencia de nitrógeno (N).

**Tabla 15.** Resultado de análisis elemental CHNS/O del Vulcan XC-72.

	C %	N %	H %	S %
Vulcan XC-72	99.5	N.D.	N.D.	0.5

### 11.3 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).

Se trabajó con rutenio (Ru) como fase activa de los electrocatalizadores para lograr una carga del 15% wt del mismo. Fue adicionado a los soportes S-AG600, S-AG800 y al carbón Vulcan, para ser probados posteriormente. Se utilizó Cloruro de Rutenio III ( $\text{RuCl}_3$ ) como precursor y borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor, de acuerdo con el procedimiento ya mencionado. Mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) se comprobó la presencia del Rutenio en los soportes. Los resultados se muestran en la *tabla 16*.

**Tabla 16.** Resultado de análisis ICP-OES de los electrocatalizadores.

	Ru %
S-AG600Ru	14
S-AG800Ru	12
VulcanRu	11

Se logró detectar la presencia de rutenio (Ru) en los tres electrocatalizadores. El S-AG600Ru con un 14%, el S-AG800Ru presentó 12% y el Vulcan un 11%. La carga del rutenio (Ru) en los tres soportes resulta dentro de lo esperado y aceptable de acuerdo a la carga teórica (15% wt) y el error experimental.

### 11.4 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas obtenidos se analizaron mediante el software de datos X'Pert HighScore Plus. Además, se utilizó el software X Powder 2004 Pro para determinar el tamaño de cristal por el método de Scherrer. Las figuras 12, 13 y 14 presentan los difractogramas de las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu

respectivamente. En los tres casos se pueden observar los picos de difracción  $2\theta = 38.2, 42.0$  y  $43.8^\circ$  que se asignan a los planos (100), (002) y (101), estas señales son características del rutenio hexagonal [69].

Además se observa en todos los materiales una señal en valores de  $2\theta = 25^\circ$ , este pico presenta una amplitud media en los tres difractogramas, esto puede atribuirse a la superposición de las señales de dos tipos de carbono, por un lado, la señal correspondiente a carbono amorfo (pico más abierto) y por otro lado, la presencia de carbón grafitico semicristalino en el plano 002, para el cual la anchura de pico debe ser menor [70]. Además, el carbón grafitico semicristalino debe mostrar una segunda señal a  $2\theta = 44^\circ$ . Sin embargo, esta segunda señal no es fácilmente distinguible debido a su coincidencia con las señales del rutenio hexagonal (Ru). Con lo mencionado anteriormente se puede identificar la presencia de carbono amorfo con pequeñas regiones cristalinas las muestras S-AG600Ru (figura 12) y S-AG800Ru (figura 13) de acuerdo con lo reportado por Liu y colaboradores [71][72]. En el caso del difractograma del VulcanRu (Figura 14) presenta características muy similares a los otros dos materiales (S-AG600 Y S-AG800) además de coincidir con los resultados del estudio a un material similar realizado por Santiago y colaboradores [73].

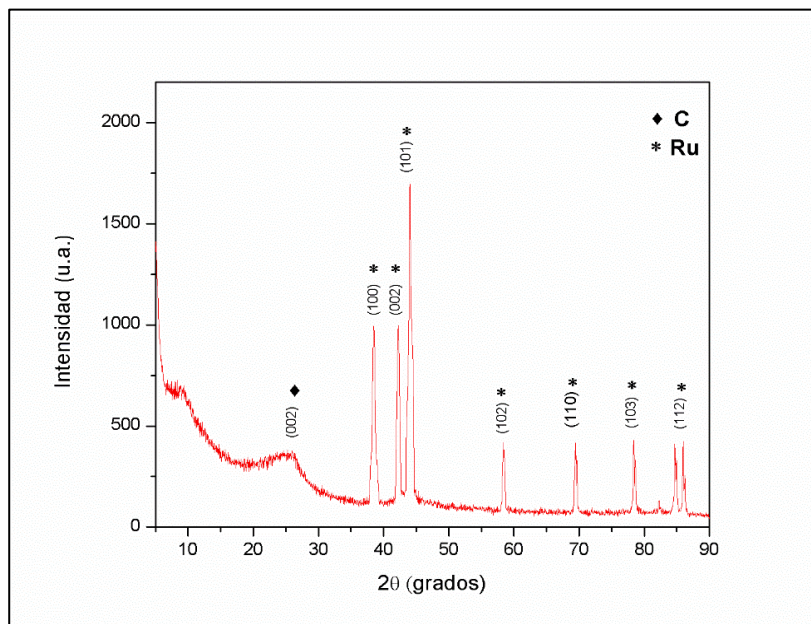


Figura 12. Difractograma de S-AG600Ru.

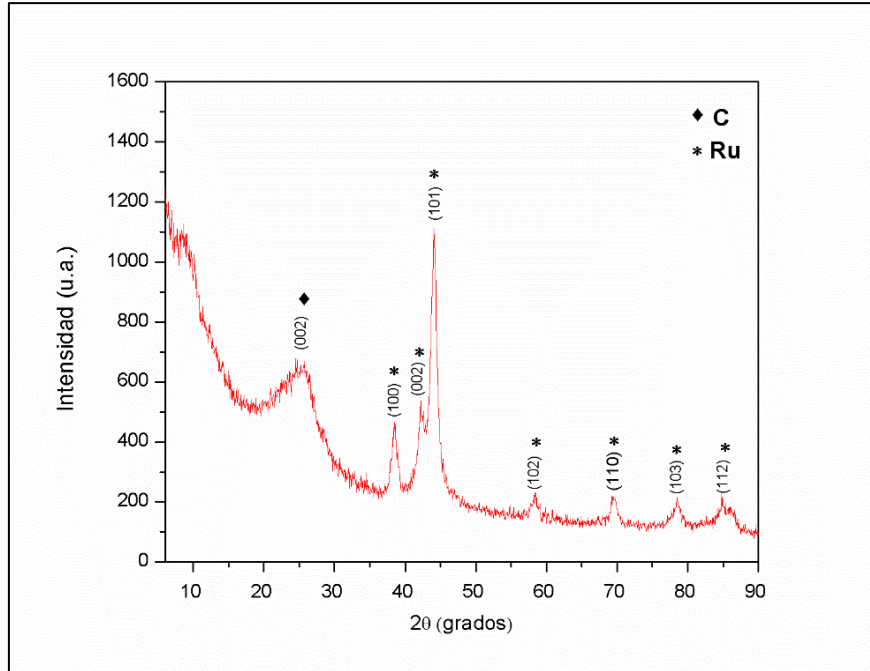


Figura 13. Difractograma del S-AG800Ru.

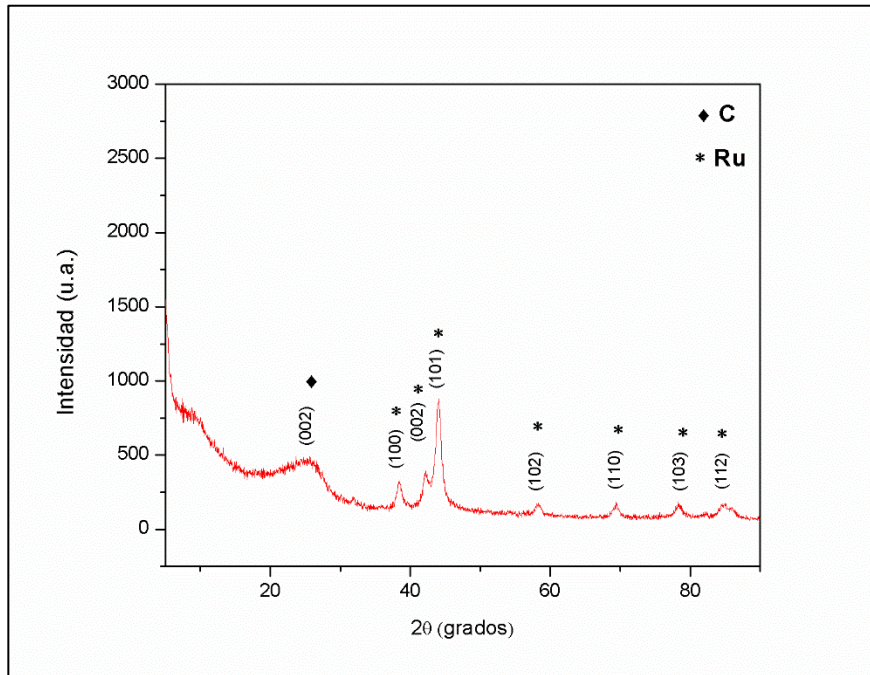


Figura 14. Difractograma del VulcanRu.



Las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu presentan un tamaño de cristal de 20, 11 y 9 nm respectivamente (tabla 17). La diferencia en el tamaño de cristal de las muestras se puede esperar al comprar la anchura de los picos de los difractogramas. El S-AG600Ru (figura 12) presenta picos de menor amplitud, en comparación con la muestra S-AG800Ru (figura 13) y VulcanRu (figura 14), ya que la amplitud del pico es inversamente proporcional al tamaño de cristal. Los valores de tamaño de cristal son aproximados a los reportados para otros electrocatalizadores que utilizan rutenio (Ru) como fase activa [74]. La diferencia en el tamaño del cristal de rutenio entre las muestras, puede estar relacionado a pequeños incrementos en la temperatura durante el proceso de reducción del mismo.

**Tabla 17.** *Tamaño de cristal de las muestras por XDR.*

	Tamaño de Cristal (nm)
S-AG600Ru	20
S-AG800Ru	11
VulcanRu	9

### **11.5 Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y medición de área (Área BET).**

Se presentan las isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> obtenidas de los tres electrocatalizadores S-AG600Ru (figura 15), S-AG800Ru (figura 16) y VulcanRu (figura 17), con la finalidad de determinar el área superficial específica y el tamaño de poro. Estas propiedades resultan importantes para los fenómenos de superficie como lo es la electrocatálisis.

Se puede observar que las muestras S-AG600Ru y S-AG800Ru corresponden de acuerdo con la clasificación de la IUPAC a isoterma tipo IV. Estas isotermas son comunes en materiales sólidos mesoporosos (tamaño de poro entre: 2-50 nm), donde predomina la adsorción multicapa. Este tipo de isoterma es similar al tipo II, con la diferencia que el tipo IV presenta histéresis. La histéresis que ambos electrocatalizadores presentan se puede clasificar como tipo H4 [75]. La cual está relacionada con los procesos de adsorción y desorción del gas por condensación capilar en los mesoporos (siendo común en materiales de carbón) y a las propiedades percolativas del sólido [76][77][78][79]. Una situación que se observa en las dos isotermas es que no presentan el cierre completo de su histéresis a presiones bajas ( $P/P_0 < 0.4$ ). Este comportamiento se puede explicar por lo señalado por Lapham y su grupo de trabajo [80], quienes correlacionan a la terminación de la condensación capilar, como mecanismo de desorción, que provoca que la caída sea de magnitud insuficiente para juntar la isoterma de adsorción con la de desorción.

La figura 17 muestra la isoterma para la muestra de VulcanRu, al igual que las dos muestras mencionadas, la isoterma corresponde al tipo IV (sólidos mesoporosos). Esto coincide con lo reportado por Antxustegi y colaboradores [81].

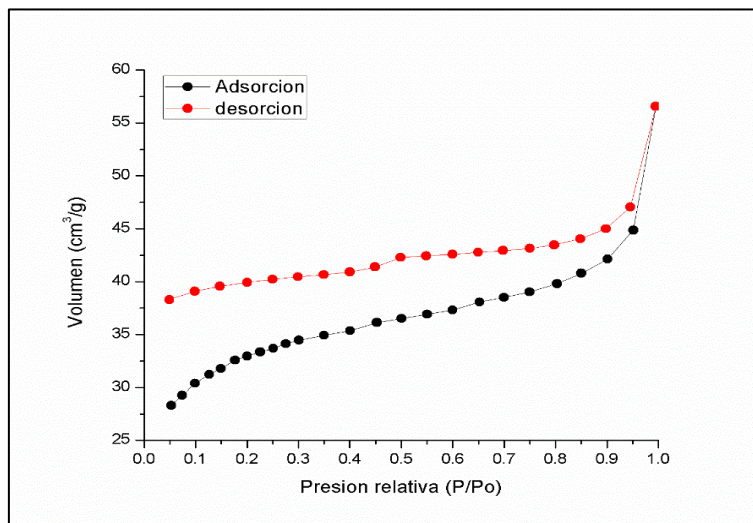
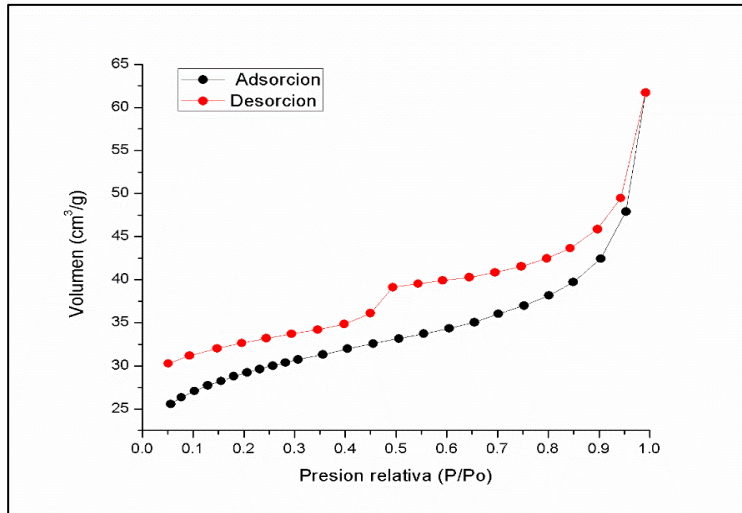
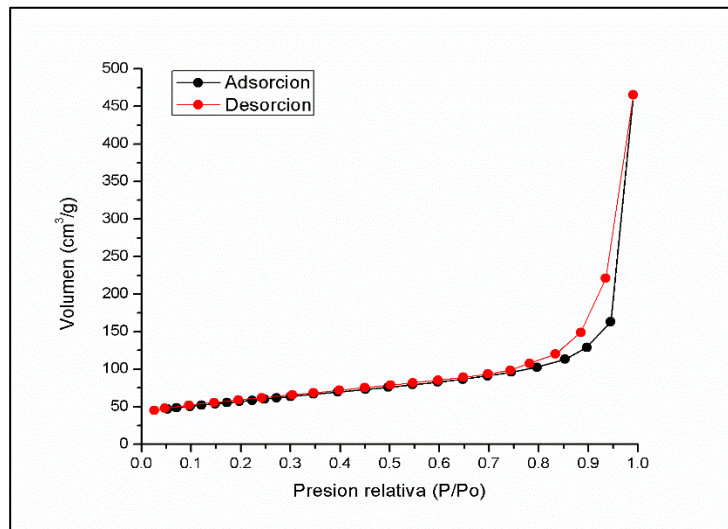


Figura 15. *Isoterma de adsorción/ desorción S-AG600Ru.*



**Figura 16.** *Isotherma de adsorción/desorción S-AG 800Ru.*



**Figura 17.** *Isotherma de adsorción/desorción VulcaRu.*

El material S-AG600Ru presentó un área superficial de 120 m<sup>2</sup>/g, mientras que la muestra S-AG800Ru presenta un valor de 106 m<sup>2</sup>/g y 200 m<sup>2</sup>/g para el VulcanRu. Los resultados se muestran en la tabla 18. Estos valores de área superficial concuerdan con los encontrados en la bibliografía [82][83][84]. El VulcanRu presenta el mayor valor de área superficial en comparación con los electrocatalizadores soportados en asfalto/grafito. En el caso de los electrocatalizadores áreas superficiales alrededor de los 200 m<sup>2</sup>/g resultan

adecuadas, ya que, para el transporte de las cargas, áreas superficiales muy altas pueden dificultar el transporte de las mismas. Así mismo, tomando en cuenta que el área superficial específica del catalizador comercial de referencia Pt<sub>20%</sub>/C (Etek) que reportan es de 100 m<sup>2</sup>/g y que las áreas superficiales resultantes de los materiales sintetizados se encuentran cercanas a este valor, se puede considerar que estos materiales presentan áreas adecuadas para ser evaluados como electrocatalizadores. La tabla 18 también proporciona información sobre el volumen y el diámetro de poro de cada material, la muestra S-AG600Ru presenta un volumen de poro de 0.10 cm<sup>3</sup>/g y un diámetro de poro de 6.7 nm, en el caso del S-AG800Ru, el volumen de poro es de 0.10 cm<sup>3</sup>/g, mientras que el diámetro tiene un valor de 7.2 nm, por último, el VulcanRu, posee el mayor volumen de poro con 0.7 cm<sup>3</sup>/g, así como el mayor valor de diámetro 14.8 nm. De acuerdo con el tipo de isothermas, los valores de área superficial, el volumen y diámetro de poro se puede concluir que los electrocatalizadores presentan mesoporos, con un tamaño del mismo de entre 2 y 50 nm [79].

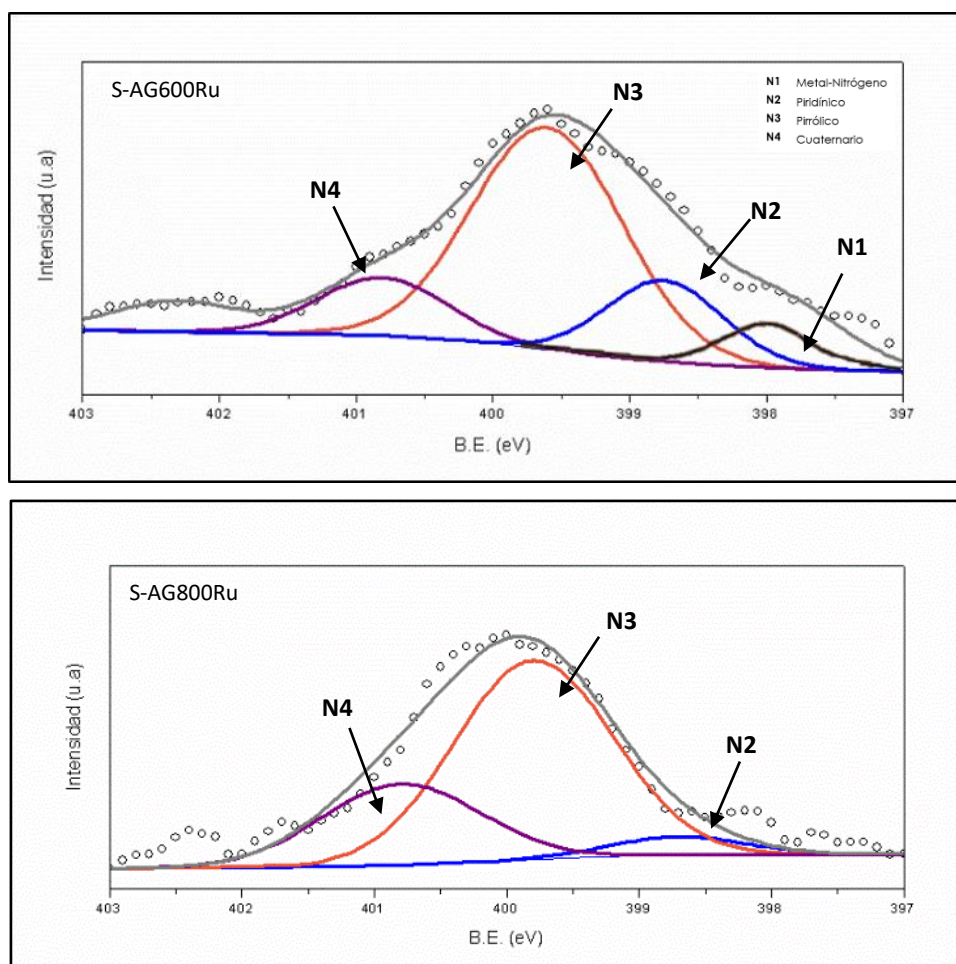
**Tabla 18.** Características texturales de las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu.

	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
S-AG600Ru	120	0.10	6.7
S-AG800Ru	106	0.10	7.2
VulcanRu	200	0.70	14.8

## 11.6 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia de rayos X (XPS) se usó para determinar la cantidad y tipo de especies de azufre (S), nitrógeno (N) y rutenio (Ru) en la superficie de los electrocatalizadores sintetizados.

La figura 18 muestra los espectros de XPS de los electrocatalizadores S-AG600Ru y S-AG800Ru en los cuales fue posible detectar las diferentes formas del nitrógeno. La primera señal a ~397 eV (N1), corresponde a la energía de la interacción de nitrógeno con un metal. Este tipo de nitrógeno solo se detectó en la muestra S-AG600Ru. El nitrógeno piridínico (N2) cuya señal se detecta a ~398.6 eV, el nitrógeno pirrólico (N2), con señal ~400.1 eV. En la literatura la señal a 401.5 eV se asigna para diferentes formas de nitrógeno cuaternario incluido nitrógeno gráfico [85][86][87].



**Figura 18.** Espectroscopía de rayos X de las muestras sintetizadas. Se presentan los enlaces de nitrógeno: N1 (piridínico), N2 (pirrólico) y N3 (cuaternario).

Los porcentajes atómicos relativos (%at) para cada tipo de enlace en lo que se presenta el nitrógeno(N), se pueden ver en la tabla 19. Ambas muestras en las que se logró detectar S-AG600Ru y S-AG800Ru, presentan en su mayoría enlaces de tipo pirrólicos con un 62.2 y 78.1% respectivamente. La cantidad de enlaces piridínicos es aproximado en ambas muestras, 16.5% para el S-AG600Ru, mientras que en el S-AG800Ru es de 13.7%. Al igual que el nitrógeno cuaternario con un 12.7% en la muestra tratada a 600 °C, mientras que la muestra tratada a 800 °C presenta un 8.2%. Por último, el nitrógeno en interacción con el metal (N1), el cual se detectó principalmente en la muestra S-AG600Ru presentó un porcentaje de 8.6%at.

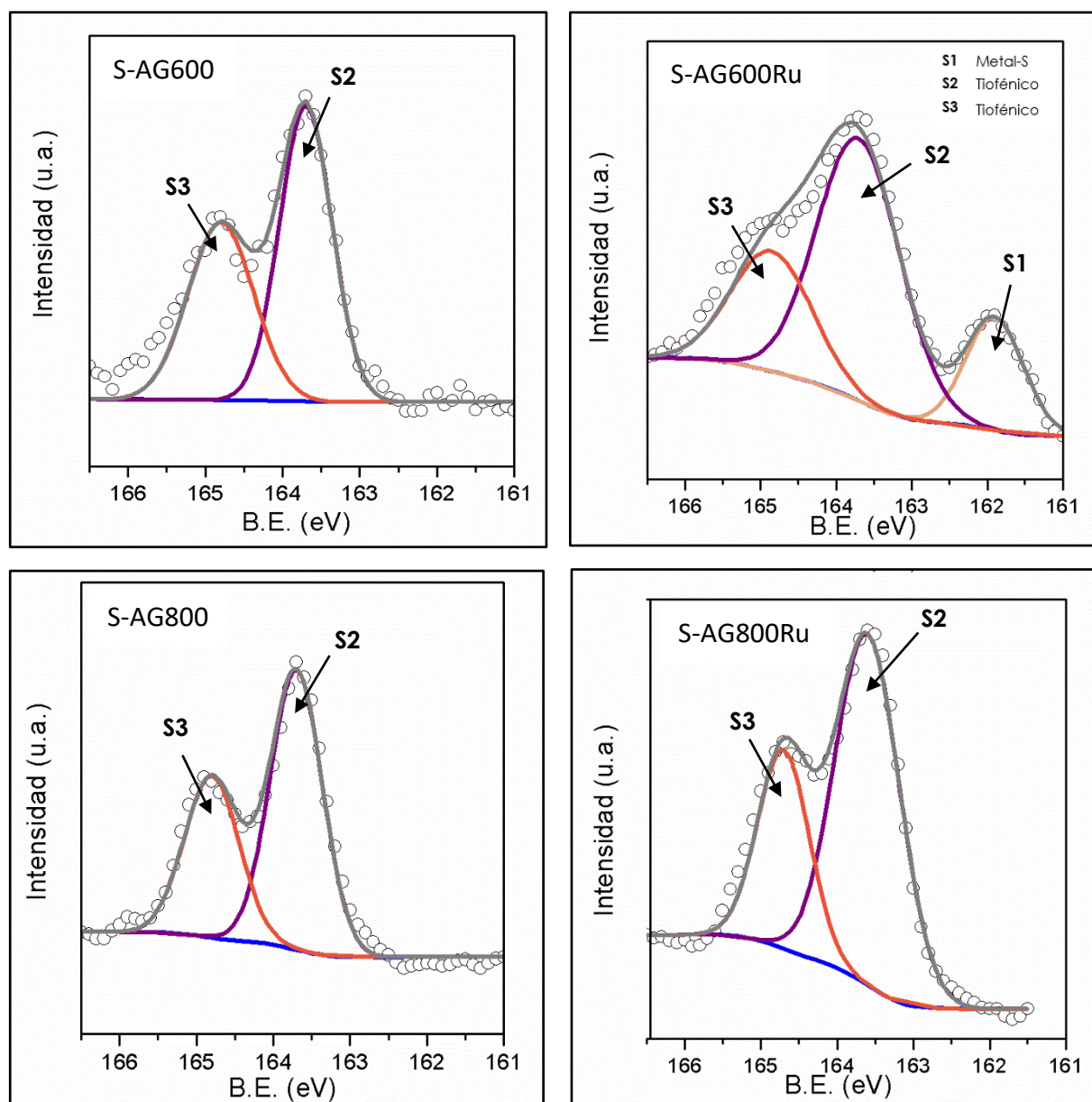
**Tabla 19.** Energía de enlace y los porcentajes de cada tipo de enlace del nitrógeno.

Muestra	Energía de enlace (eV)			
	Concentración atómica relativa (%)			
	N1 Metal-N	N2 Piridínico	N3 Pirrólico	N4 Cuaternario
S-AG600Ru	397 8.6	398.6 16.5	400.1 62.2	401.5 12.7
S-AG800Ru	397 N.D.	398.6 13.7	400.1 78.1	401.5 8.2

De acuerdo con los resultados observados, el nitrógeno piridínico y pirrólico son de esperarse ya que forman parte de la estructura de los asfaltenos. La presencia de nitrógeno cuaternario se atribuye a la descomposición de las moléculas durante el proceso de pirolizado. Y la señal de metal-nitrógeno corresponde a la interacción del rutenio (Ru) con el nitrógeno (N).

Por otro lado, la presencia de azufre en los XPS se detectó en las cuatro muestras esperadas (figura 19). Todas las muestras presentan las señales a 163.6 eV y 165.2 eV aproximadamente, las cuales se asocian al enlace del azufre (S) con carbono

(C) de los tiofenos, de acuerdo con la literatura [19][88][89]. La muestra S-AG600Ru presenta una señal de azufre adicional a los 161.5 eV, esta corresponde a la unión de metal con azufre [90], lo que indica que el Rutenio (Ru) y el azufre (S) presentes en la muestra están interactuando.



**Figura 19.** Espectroscopia de rayos X de las muestras sintetizadas. Se presentan los enlaces de azufre (S).

La tabla 20 muestra los porcentajes atómicos relativos de los tipos de enlace del azufre (S) encontrados. Las tres muestras presentan valores semejantes de la primera señal asociada a enlaces tiofénicos (163.6 eV), sus valores van desde 57-69% aproximadamente, mientras que la señal de confirmación de los mismos a 165.2 eV va de un 25-43%. Por otro lado, la interacción detectada de rutenio (Ru) con azufre (S) a 161.5 eV, detectada en la muestra S-AG600Ru, presentó un valor de 17%at.

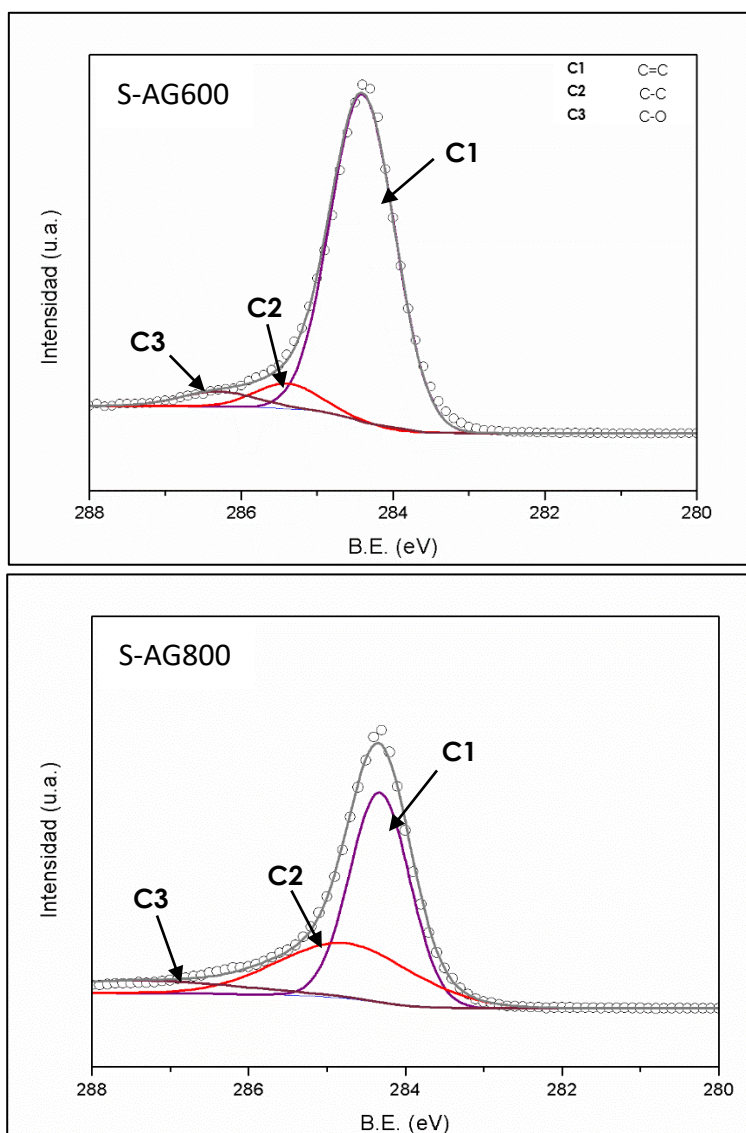
**Tabla 20.** *Energía de enlace y los porcentajes de cada tipo de enlace del azufre.*

Muestra	Energía de enlace (eV)		
	Concentración atómica relativa (%)		
	S1 Metal - S	S2 Tiofénico	S3 Tiofénico
S-AG600	161.5 N.D	163.6 57.1	165.2 42.9
S-AG600Ru	161.5 17	163.6 57.7	165.2 25.3
S-AG800	161.5 N.D	163.6 62.3	165.2 37.7
S-AG800Ru	161.5 N.D	163.6 68.8	165.2 31.2

Los tiofenos forman parte de la estructura de los asfaltenos, por lo cual su presencia en las muestras era de esperarse. En el caso del enlace de rutenio (Ru)-azufre (S), permite asumir que estos dos elementos presentaron afinidad bajo las condiciones de síntesis utilizadas.



La identificación de los distintos tipos de enlaces de rutenio (Ru) y carbono (C), presentes en la superficies de los electrocatalizadores sintetizados, mediante el uso de la técnica de XPS, resultó compleja debido a que una de las señales características del Rutenio metálico (Ru) se traslapa con las señales del carbono (C), lo que dificulta distinguir y cuantificar estos dos elementos [90]. Sin embargo, los materiales obtenidos están constituidos mayormente por carbono(C) proveniente del asfalto y el grafito pirolizados, por lo que la presencia de esta señal en todas las muestras, permite atribuirla principalmente a los enlaces de carbono. La figura 20 muestra los espectros de XPS de los materiales S-AG600 y S-AG800, los cuales no contienen rutenio (Ru). Se puede observar la señal de energía de enlace principal a los 284.7 eV (C1), que corresponde a la unión entre carbonos  $sp^2$  (C=C) de tipo gráfico. La segunda señal que se aprecia en los espectros se encuentra a los 285.3 eV (C2) aproximadamente, este valor de energía de enlace se relaciona con la presencia de enlaces sencillos carbono, carbono (C-C), a última señal a 286.6 eV (C3) se asocia con enlaces C-O de acuerdo con la bibliografía [91][92]. La concentración atómica relativa de los diferentes tipos de enlaces de carbono (C) (tabla 21), exhibe que ambas muestras presentan una mayor cantidad de dobles enlaces de carbono (C)  $sp^2$ , siendo de 80.5% y 68% de enlaces C=C y de 19.5% y 32% de enlaces C-C para S-AG600 y S-AG800 respectivamente.



**Figura 20.** Espectroscopía de rayos X de las muestras sintetizadas. Se presentan los enlaces de carbono (C).

**Tabla 21.** Energía de enlace y los porcentajes de cada tipo de enlace de carbono (C).

Muestra	Energía de enlace (eV)		
	Concentración atómica relativa (%)		
	C1 C=C	C2 C-C	C3 C-O
S-AG600	284.7	285.3	286.6
	88.4	6.8	4.8
S-AG800	284.7	285.3	286.6
	55.8	33.1	11.1

En cuanto a las muestras con rutenio S-AG600Ru, S- AG 800 Ru y VulcanRu (figura 21), presentan las mismas señales de carbono que las muestras S-AG600 y S-AG800 a 284.7 eV (C=C), 285.3 eV (C-C) y 286.6 eV (C-O). De acuerdo con el análisis, las muestras S-AG600Ru, S- AG 800 Ru y VulcanRu presentan un 40.7%, 57.7% y 53.9% at de enlaces C=C, 12.8%, 10.2% y 17.6% at de C-C, y un 11.7%, 10.4% y 5.4% at de enlaces de carbono con oxígeno, respectivamente (tabla 22). También se observa en los espectros de las tres muestras (figura 21), señales relacionadas con la presencia de rutenio (Ru). La energía de enlace de 280.7 eV junto con la señal a la misma energía de enlace de C=C ~284 eV, se asocian a la presencia de rutenio metálico. Por otro lado, las señales a 281 y 282.5 eV se asocian con el enlace del rutenio (Ru) y oxígeno (O), formando óxido de rutenio (RuO<sub>2</sub>) [57]. La formación de este óxido podría deberse, al contacto del rutenio (Ru) metálico con el oxígeno contenido en la misma muestra y al contacto con el oxígeno del ambiente bajo condiciones que favorecieron la reacción. La cantidad de enlaces de cada tipo que se cuantificaron en los espectros de XPS de las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu se encuentran en la tabla 22. La muestra S-AG600Ru muestra valores mayores de ambos enlaces con un 23.3%at de rutenio metálico y 11.5 % at de enlace rutenio y oxígeno, mientras que la muestra S-AG800Ru presenta una concentración atómica relativa de rutenio metálico de 18.7% con un 3.6% de óxido de rutenio. Y por último el VulcanRu presentó un 14.8 %at de Ru metálico y un 8.3% at de enlace Rutenio-Oxígeno.

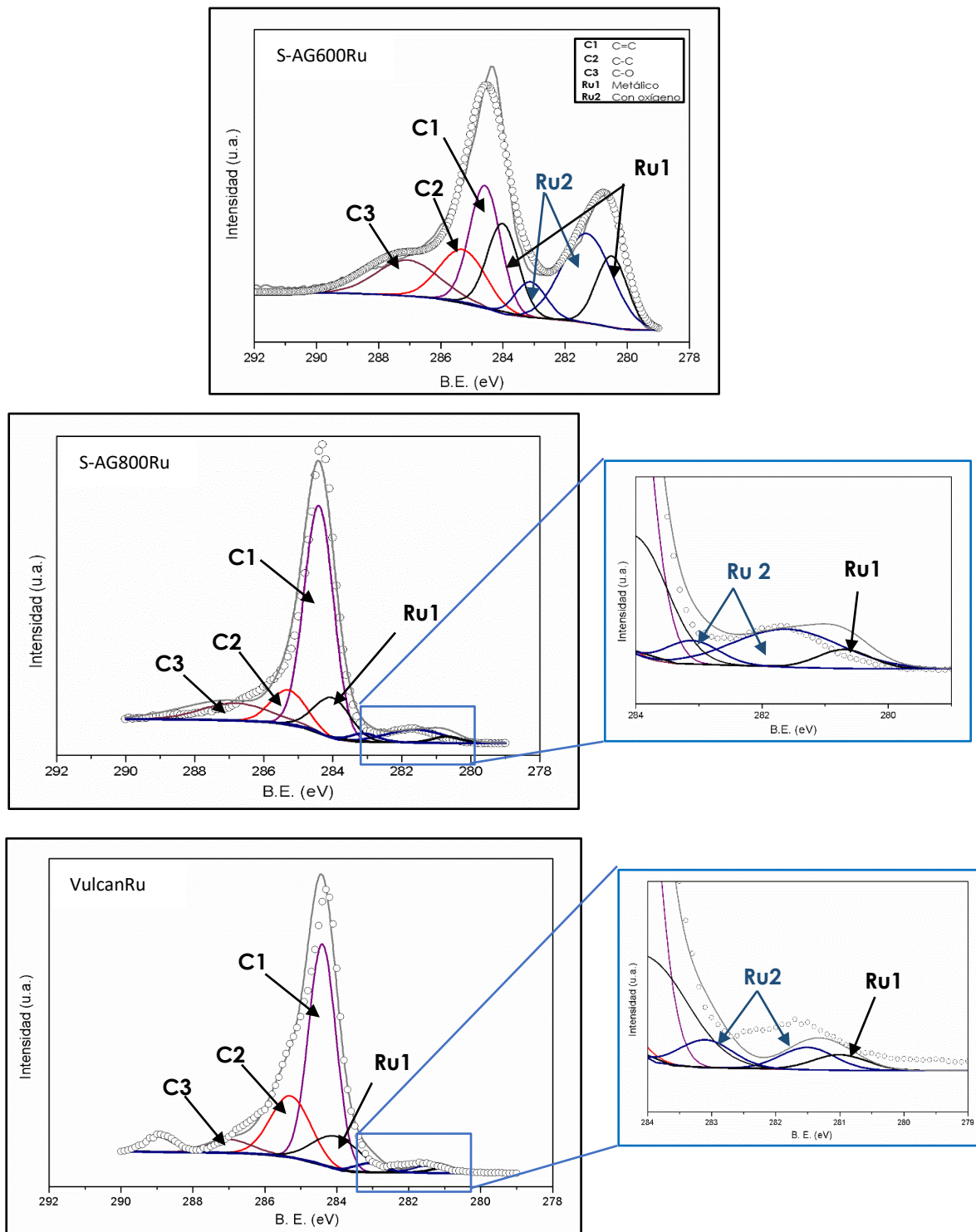


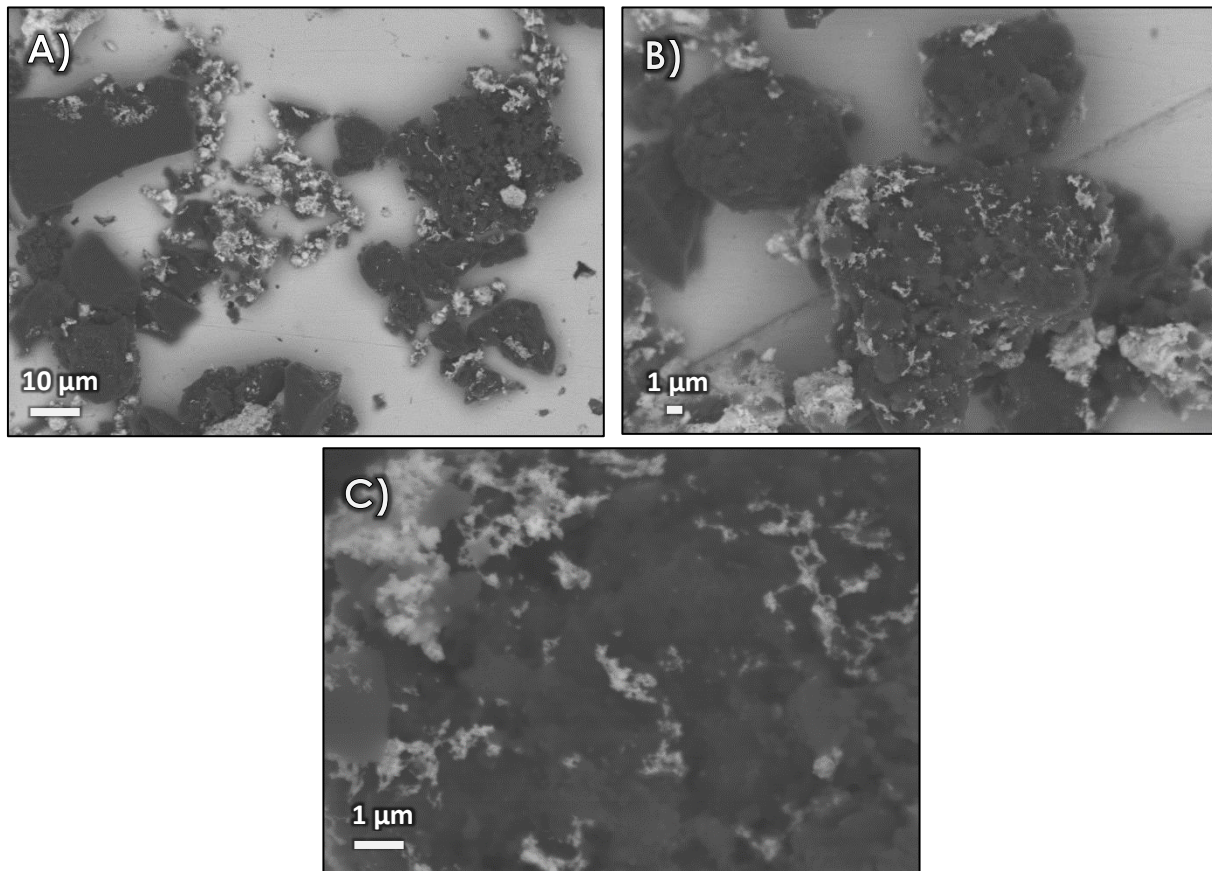
Figura 21. Espectroscopía de rayos X de las muestras sintetizadas. Se presentan los enlaces de rutenio (Ru).

**Tabla 22.** Energía de enlace y los porcentajes de cada tipo de enlace de carbono (C) y rutenio (Ru).

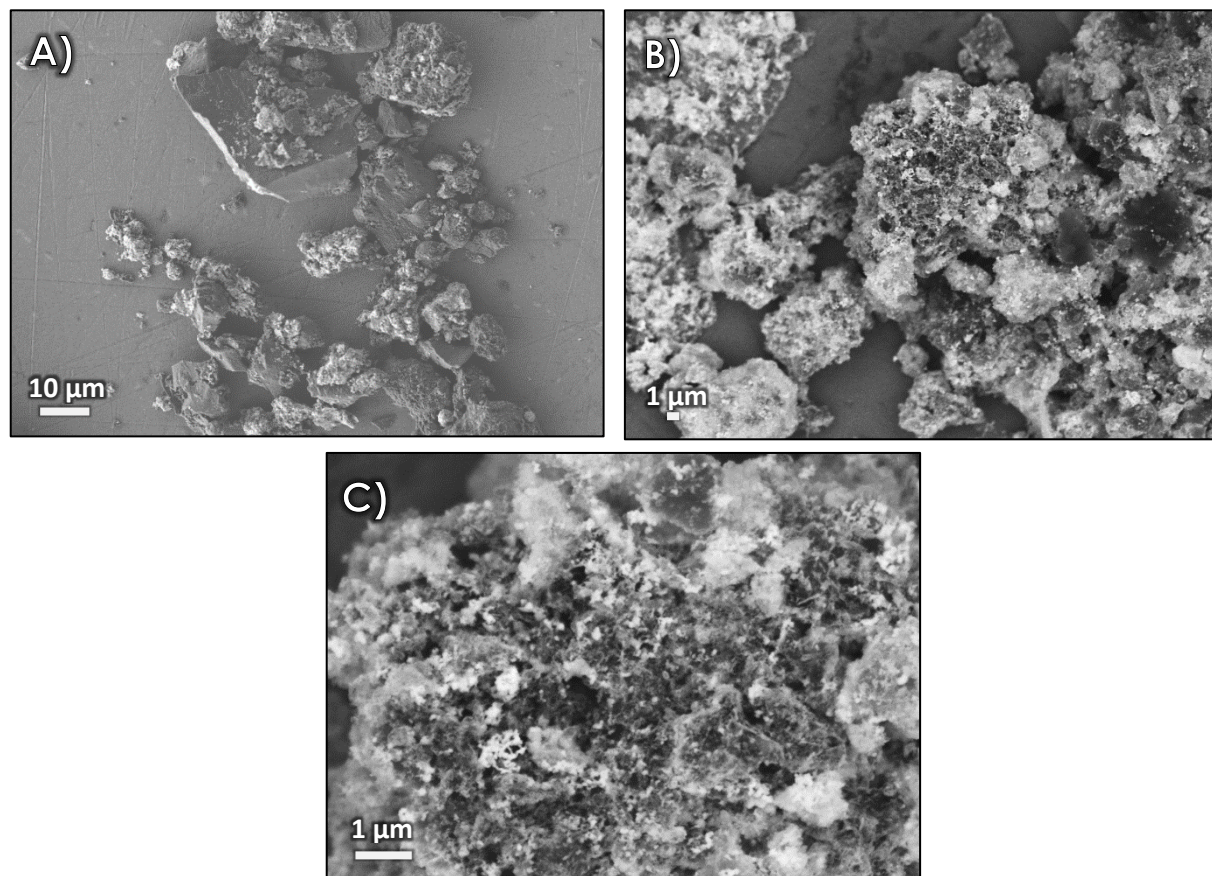
Muestra	Energía de enlace (eV)				
	Concentración atómica relativa (%)				
	Ru1 Metálico	Ru2 Con Oxígeno	C C=C	C C-C	C C-O
S-AG600Ru	280.7/284 23.3	281/ 282.5 11.5	284.7 40.7	285.3 12.8	286.6 11.7
S-AG800Ru	280.7/284 18.7	281/ 282.5 3.6	284.7 57.1	285.3 10.2	286.6 10.4
VulcanRu	280.7/284 14.8	281/ 282.5 8.3	284.7 53.9	285.3 17.6	286.6 5.4

## 11.7 Microscopía Electrónica de barrido (SEM).

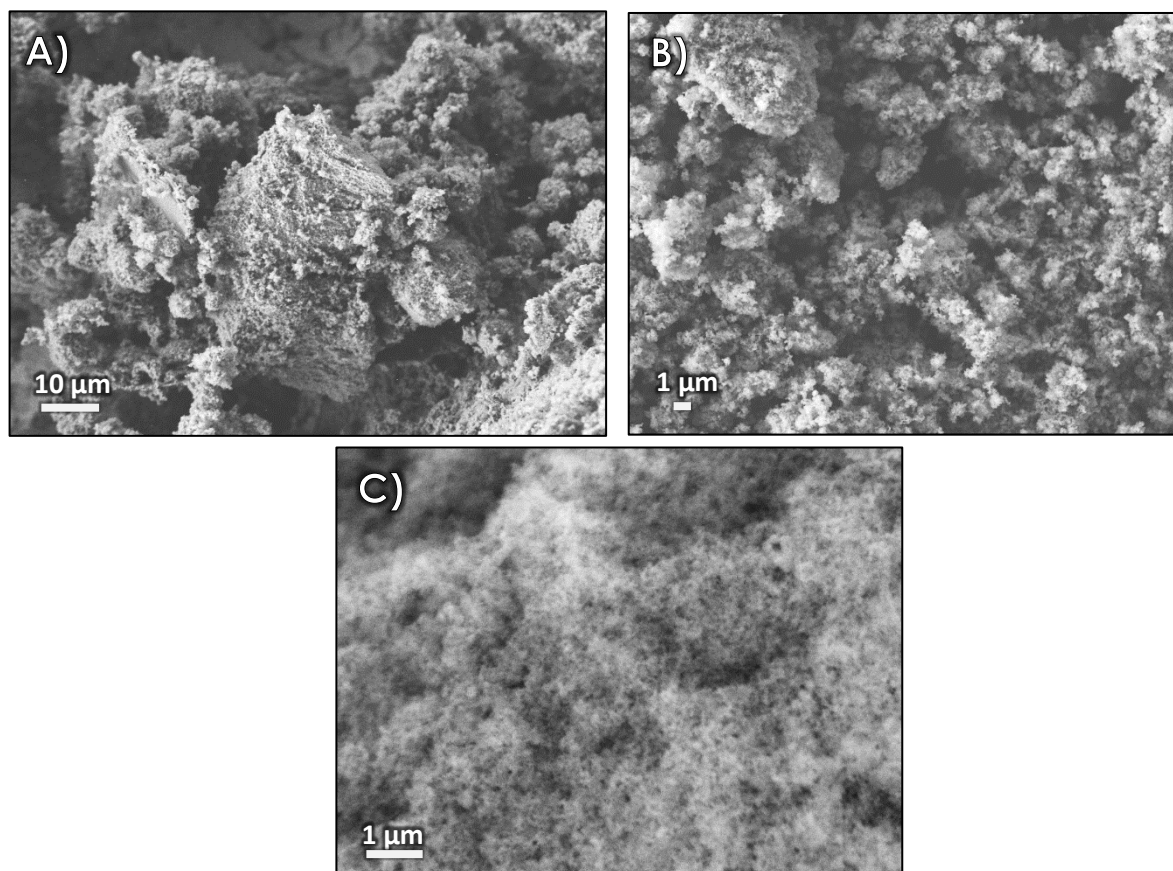
Para observar la morfología y verificar la dispersión de los elementos presentes en los electrocatalizadores S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu, se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM). Se emplearon distancias de trabajo de: 1,000, 3,000 y 10,000 aumentos. Las micrografías obtenidas se muestran en las figuras 22, 23 y 24, respectivamente. Se puede observar en las Figuras 22 y 23 la presencia de tres tipos de morfologías: grandes aglomerados irregulares que se atribuyen a partículas de grafito recubiertas de asfalto pirolizado; partículas grandes irregulares de diferentes tamaños, entre 20 y 10  $\mu\text{m}$ , que se asocian al asfalto pirolizado que se segregó del grafito durante la pirolisis y cúmulos de nanopartículas de varios tamaños que se pueden atribuir al rutenio. En la Figura 24 se observa una morfología de aglomerados de nanopartículas que se presume corresponda al carbón en forma de negro de humo del Vulcan. Bajo estas condiciones no se distingue la morfología del rutenio, que debe de estar principalmente en la superficie de estos agregados de carbón.



**Figura 22.** Micrografías de electrocatalizador S-AG600Ru a diferentes aumentos: A) 1,000, B) 3,000 y C) 10,000.



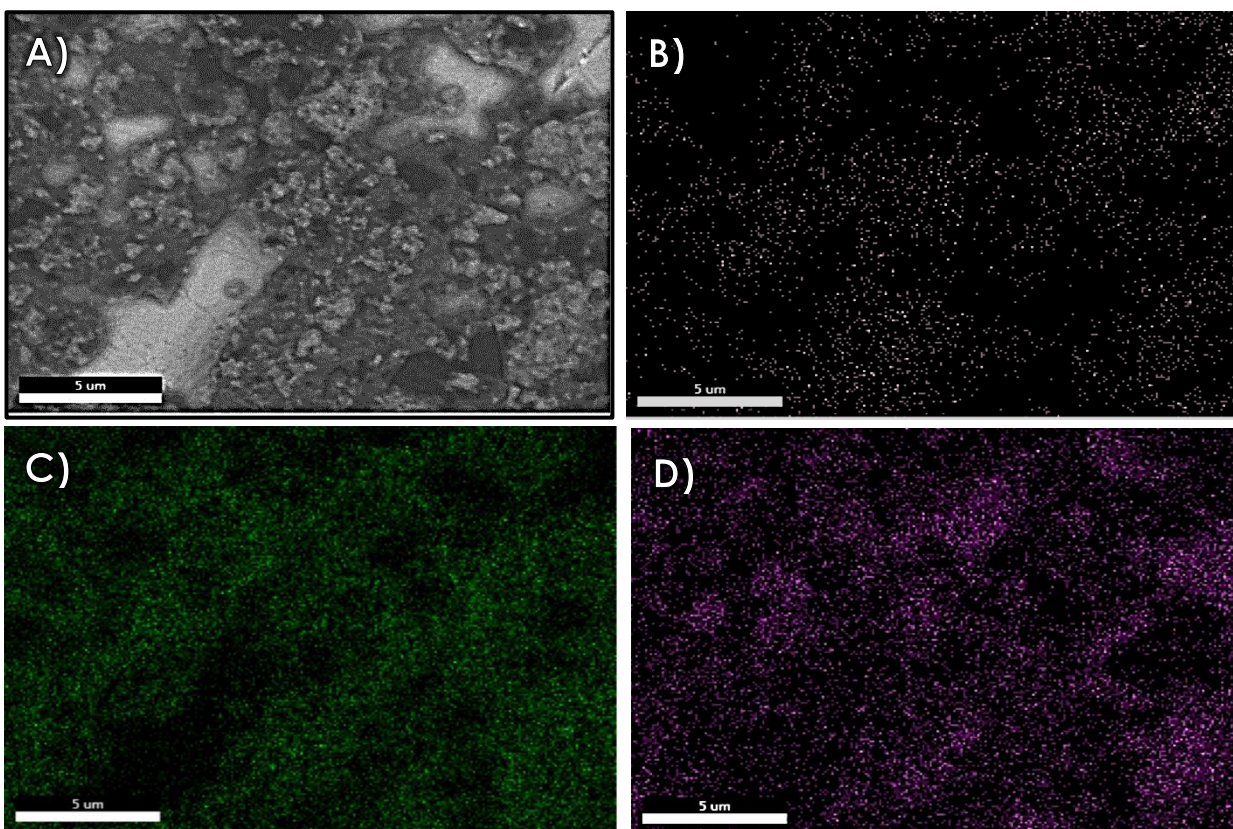
**Figura 23.** Micrografías de electrocatalizador S-AG800Ru a diferentes aumentos: A) 1,000, B) 3,000 y C) 10,000.



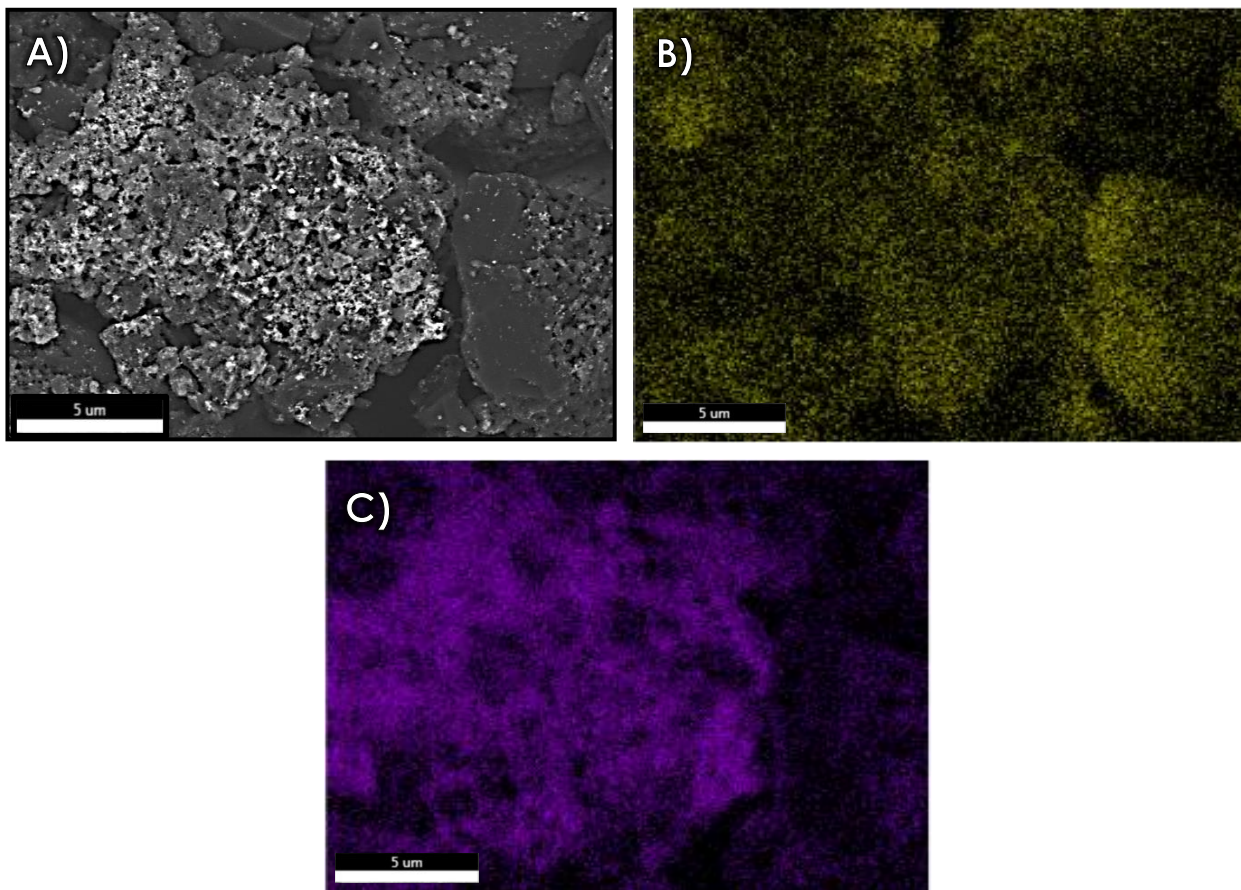
**Figura 24.** Micrografías de electrocatalizador VulcanRu a diferentes aumentos: A) 1,000, B) 3,000 y C) 10,000.

### 11.7.1 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Los mapeos realizados a las muestras (figuras 25, 26 y 27) permiten verificar la dispersión de los elementos de interés. La figura 25 corresponde al electrocatalizador S-AG600Ru, donde se puede observar una dispersión homogénea de los elementos importantes para este estudio, entre estos: el nitrógeno (figura 25 B), el azufre (figura 25 C) y el rutenio (figura 25 D). Para la muestra S-AG800Ru (figura 26), se logra ver la presencia de azufre (figura 26 B) y de rutenio (figura 26 C), ambos con una dispersión uniforme en el material. Finalmente, el VulcanRu (figura 27), al igual que en las dos muestras anteriores el rutenio se encuentra homogéneamente distribuido en el soporte de carbono (figura 27 B).

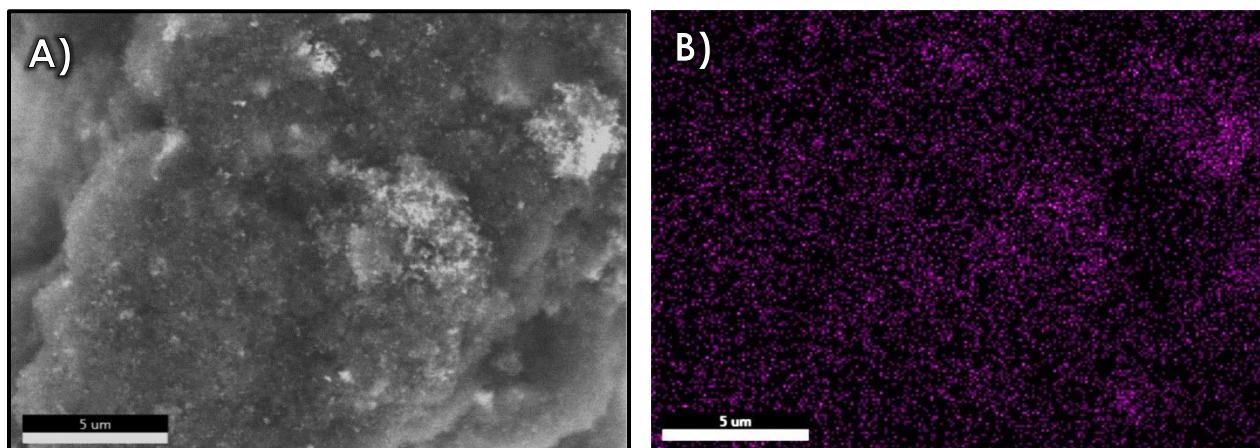


**Figura 25.** Mapeos del electrocatalizador: A) S-AG600Ru, B) Nitrógeno, C) Azufre y D) Rutenio.



**Figura 26.** Mapeos del electrocatalizador: A) S-AG800Ru, B) Azufre y C) Rutenio.





**Figura 27.** Mapeos del electrocatalizador: A) VulcanRu, B) Rutenio.

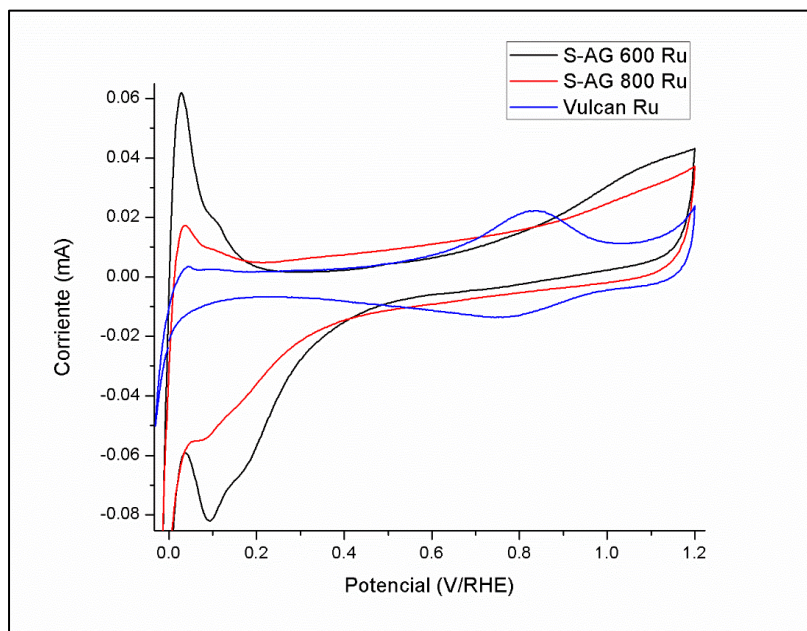
Estos resultados de EDS están en concordancia con los resultados obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para los tres electrocatalizadores sintetizados S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu, corroborando la presencia de los átomos de interés nitrógeno (N), azufre (S) y rutenio (Ru).

## 11.8 Evaluación Electroquímica

### 11.8.1 Voltamperometría Cíclica (CV)

La técnica de voltamperometría cíclica (CV), se basa en la intensidad de corriente obtenida a partir de un potencial aplicado al material, el cual se encuentra depositado en el electrodo de trabajo. Permite la activación del material, su limpieza, determinar su propiedad capacitiva, visualizar las reacciones que ocurren en la superficie del material y determinar los valores de potencial en lo que la reacción de reducción de oxígeno (ORR) tiene lugar. La figura 28 muestra las ciclovoltamperometrias de las tres muestras sintetizadas, S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu en medio ácido con  $\text{HClO}_4$  en solución 0.1 M,

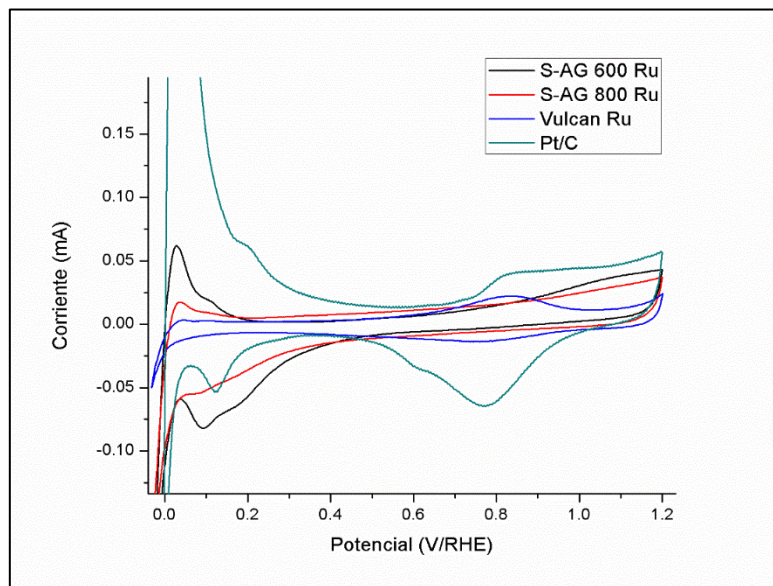
saturado de  $N_2$ . Las curvas de voltamperometría cíclica se realizaron a una velocidad de barrido de 20 mV/s en una ventana de potencial de -0.03 — 1.2 V vs RHE.



**Figura 28.** Comparativo de las Voltametría cíclicas de muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu. A una velocidad de barrido de 20 mV/s en  $HClO_4$  0.1 M, saturado con  $N_2$ .

En la figura 29 se muestran los perfiles electroquímicos de los tres materiales sintetizados y comparado contra un electrocatalizador comercial Pt/C, bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Medio ácido,  $HClO_4$  en solución 0.1 M, saturado de  $N_2$ , bajo una velocidad de barrido de 20 mV/s en una ventana de potencial de -0.03 — 1.2 V vs RHE. En la primera región de los voltamperogramas que va de -0.3 hasta 0.3 V vs RHE aproximadamente, se muestra que el platino (Pt/C) presenta los picos de oxidación más altos y abiertos, con potenciales más positivos en la región de desorción de  $H_2$ . El electrocatalizador S-AG600Ru, presenta la segunda señal con valores más positivos en la región de desorción del  $H_2$ , sin embargo, ésta es considerablemente de menor altura y amplitud en comparación con el Pt/C. En

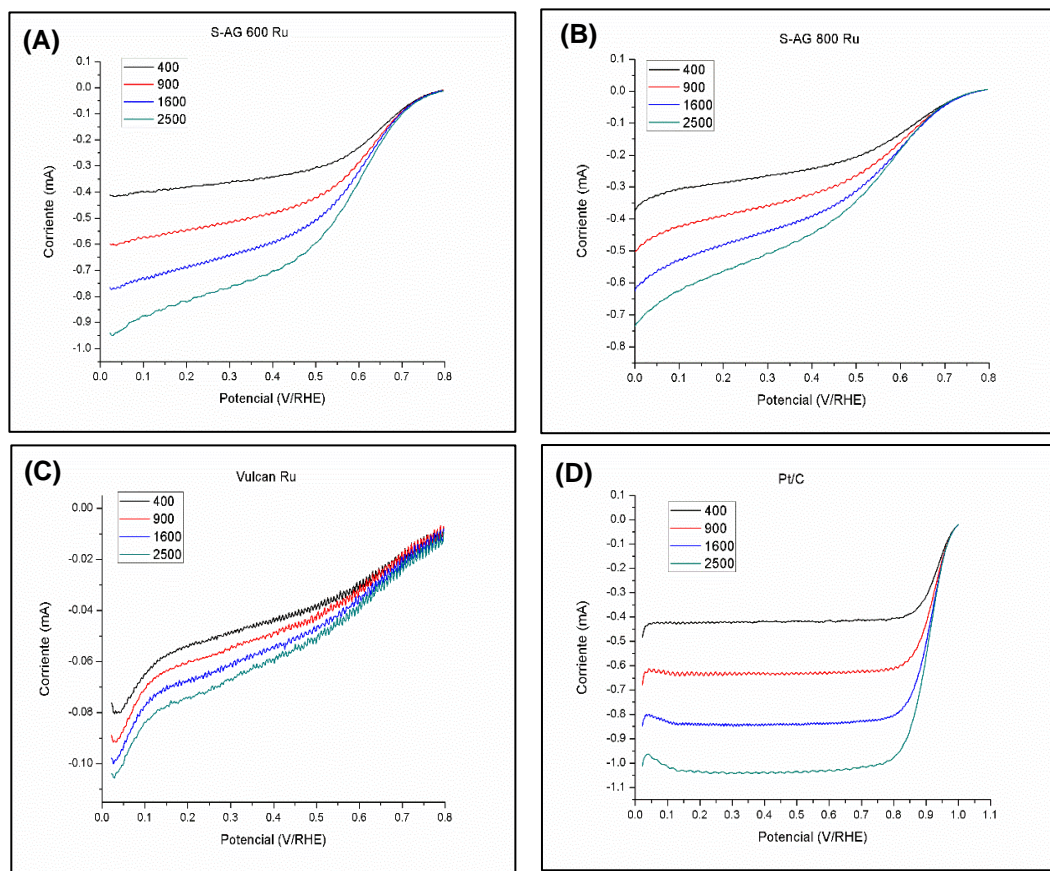
lo que corresponde a la región de la doble capa capacitiva entre los valores de potencial que van de los 0.3 a  $\sim 0.65$  V/ RHE, se observa en todas las muestras un comportamiento similar, comprobando lo mencionado en la literatura sobre esta propiedad que presentan los materiales de carbono [93]. Por los resultados de capacitancia observados en todas las muestras, se puede concluir que los heteroátomos no afectan la propiedad capacitiva del carbono proveniente del asfalto/grafito. El electrocatalizador comercial Pt/C presenta, la señal de oxidación y de reducción de  $\sim 0.8$  V/RHE, estos valores son aproximados a los reportados en la bibliografía [94]. El VulcanRu, muestra el pico de oxidación a un potencial semejante al del Pt/C  $\sim 0.8$  V/RHE, mientras que el pico de reducción se observa aproximadamente a 0.83 V/RHE. Las muestras S-AG600Ru y S-AG800Ru, aparentemente no muestran señales significativas para la oxidación y la reducción bajo las condiciones a las que se realizaron los voltamperogramas cíclicos.



**Figura 29.** Comparativo de las Voltametría cíclicas de los electrocatalizadores S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C comercial. A una velocidad de barrido de 20 mV/s en HClO<sub>4</sub> 0.1 M, saturado con N<sub>2</sub>

## 11.8.2 Voltamperometría Lineal de Barrido (LV)

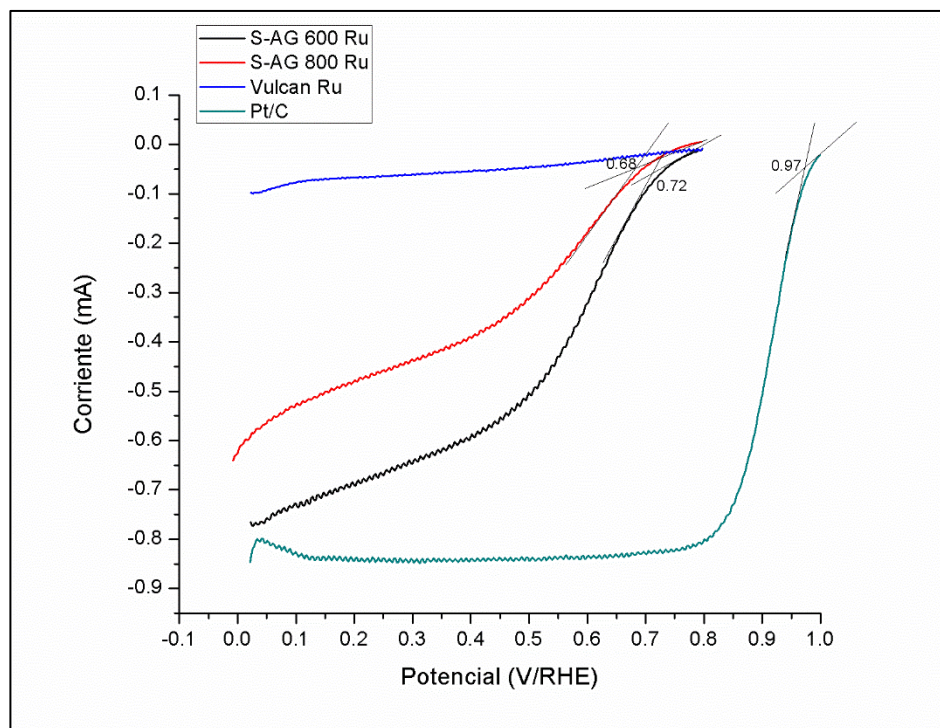
Para analizar la actividad para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), aspectos relacionados con la cinética de reacción y determinar la ruta de reacción favorecida por el electrocatalizador (ruta de 4 o 2 e<sup>-</sup>) de las muestras sintetizadas, se empleó la técnica de Electrodo Disco Rotatorio (RDE). Estas pruebas fueron realizadas en medio ácido, en una solución de HClO<sub>4</sub> 0.1 M, el electrólito se saturó de oxígeno (O<sub>2</sub>) por 30 minutos antes de ser utilizado, a una temperatura de 25°C aproximadamente durante todo el proceso. Se emplearon velocidades de rotación para el electrodo de 400, 600, 1600 y 2500 rpm. La figura 30 presenta la comparación de las curvas de polarización de los cuatro materiales evaluados electroquímicamente a las cuatro diferentes velocidades de rotación utilizadas. Todos los materiales generan mayor intensidad de corriente al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, lo que coincide con lo esperado ya que existe una relación entre la ORR y el aumento en la difusión del O<sub>2</sub>. Se puede observar (figura 30) que el valor más alto de corriente generada a la mayor velocidad de rotación de 2500 rpm corresponde al Pt/C (figura 30 D), con un valor superando -1.0 mA, le sigue el S-AG600Ru (figura 30 A) generando una corriente aproximada de -0.9 mA a 2500 rpm y finalmente el S-AG800Ru (figura 27 B) alcanzando valores de ~ -0.7 mA en la máxima velocidad de rotación (2500 rpm). Por otro lado, el VulcanRu (figura 30 C) es el material que presenta los menores valores de corriente generada a las diferentes velocidades de rotación, en comparación con los demás materiales (figura 30 A, B y D), siendo la menor de las señales a 400 rpm de menos -0.06 mA y la mayor a -0.09 mA para 2500 rpm. Sus curvas de polarización presentan señales más inestables y la separación entre las curvas a diferentes velocidades de rotación es menor que las que presentan los demás materiales.



**Figura 30.** Voltametrías lineales de los electrocatalizadores S-AG600Ru (A), S-AG800Ru (B) y VulcanRu (C) y Pt/C (D) saturado con  $O_2$  a velocidades de rotación de 400, 900, 1600 Y 2500 rpm. A una velocidad de barrido de 20 mV/s en  $HClO_4$  0.1 M.

La figura 31 muestra una comparación de las curvas de polarización de los materiales S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C (Etek) a una velocidad de rotación de 1600 rpm. El electrocatalizador Pt/C (Etek), al presentar menor sobrepotencial, el barrido se realizó desde 1.0 hasta 0 V/RHE. Mientras que los materiales S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu fueron probados en valores de potencial de 0.8 a -0.01 V/RHE, esto debido a que estos electrocatalizadores presentan sobrepotencial mayores para la ORR en comparación al Pt/C. Para determinar el inicio de la caída en cada material (onset point) se trazaron dos rectas para lograr identificar el cambio de pendiente en la curva de reducción de  $O_2$ . Estos valores y las corrientes máximas alcanzadas por los cuatro materiales se encuentran en la tabla 23. El Pt/C inicia la caída aproximadamente a 0.97

V/RHE, alcanzando una corriente máxima de 0.85 mA. El siguiente material en presentar cambio de pendiente es el S-AG600Ru, que presenta su caída  $\sim 0.72$  V/RHE generando una corriente máxima de 0.78 mA. Mientras que el S-AG800Ru presenta un valor de  $\sim 0.68$  V/RHE y una corriente de 0.59 mA. El electrocatalizador con menor respuesta fue el VulcanRu, su caída inicia alrededor de  $\sim 0.64$  V/RHE, sin embargo, genera una corriente máxima menor a los 0.1 mA. La comparación de las corrientes máximas de todos los materiales es posible ya que las condiciones de experimentación se replicaron para cada muestra.



**Figura 31.** Comparativo de las Voltametría lineales de los electrocatalizadores S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C comercial. A una velocidad de barrido de 20 mV/s en  $\text{HClO}_4$  0.1 M, saturado con  $\text{O}_2$ .

**Tabla 23.** Valores del inicio de la ORR y la corriente máxima alcanzada por cada electrocatalizador.

	Caída (V)	Corriente máxima (A)
S-AG600Ru	0.72	-0.78
S-AG800Ru	0.68	-0.59
VulcanRu	0.64	-0.095
Pt/C	0.97	-0.85

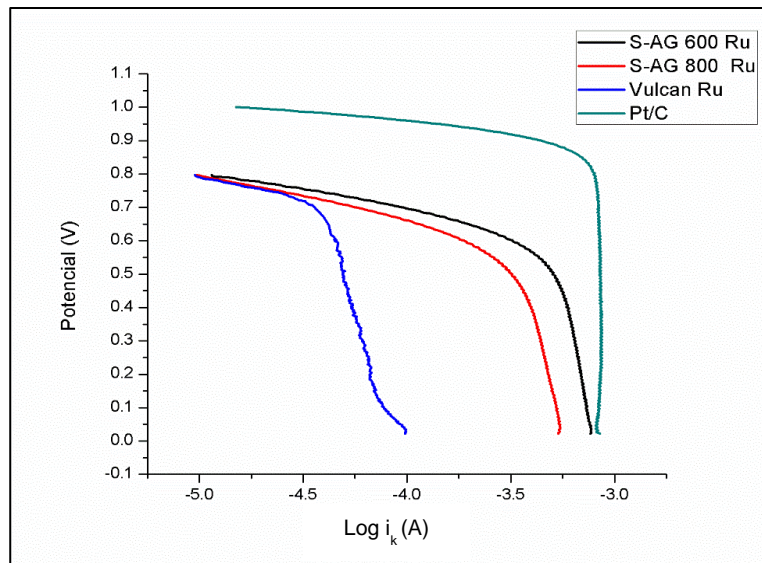
La diferencia en los resultados de voltamperometría lineal (LV) entre los electrocatalizadores soportados en carbón dopado con heteroátomos (S-AG600Ru y S-AG800Ru) y el VulcanRu, sugieren una inestabilidad de la fase activa de rutenio (Ru), cuando no hay interacción con los heteroátomos. De acuerdo a lo encontrado en la literatura para electrocatalizadores de rutenio (Ru), generalmente este metal se acompaña de un calcogenuro (Se, S o Te) que le proporciona estabilidad [95], el más reportado es el Selenio (Se) [39][96][97]. De acuerdo con los resultados observados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), en la muestra S-AG600Ru, se detectó una interacción entre el rutenio (Ru) y el azufre (S), siendo este electrocatalizador el que presentó mejores resultados entre las muestras sintetizadas. Se puede considerar que esta interacción Ru-S le proporciona estabilidad al metal, presentando un efecto beneficioso para la ORR.

La figura 32 muestra la gráfica del logaritmo base 10 de la corriente cinética ( $i_k$ ) contra potencial. Las corrientes cinéticas se calcularon utilizando la ecuación (6):

$$i_k = \frac{i_l * i}{i_l - i} \quad (6)$$

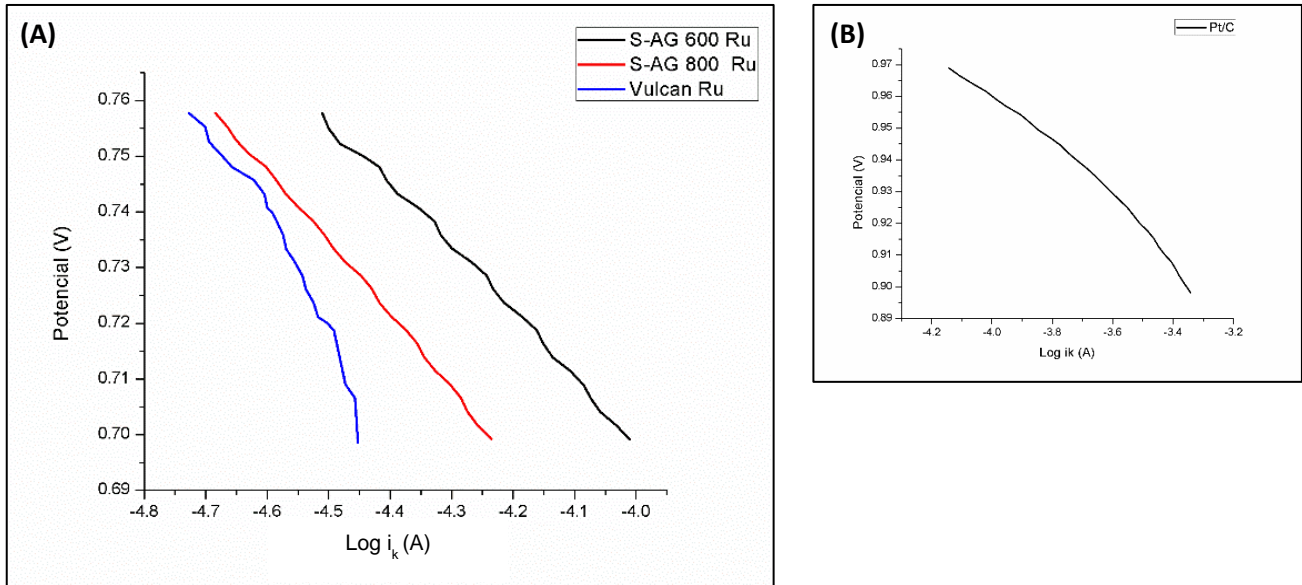
Donde,  $i$  es la medida de la corriente,  $i_l$  es el corriente límite e  $i_k$  corresponde a la corriente cinética. En esta gráfica se puede observar que los materiales S-AG600Ru y S-AG800Ru presentan comportamientos semejantes, con valores

aproximados entre sí. La caída de ambos se presenta en valores más negativos de potencial que el electrocatalizador comercial (Pt/C), mientras que el VulcanRu presenta un comportamiento no consistente con los otros tres materiales, corroborando con esto que el VulcanRu está presentando dificultades para generar corriente de manera adecuada bajo las condiciones de prueba del electrodo disco rotatorio para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Los materiales de rutenio (Ru) inician su caída en 0.75 V/RHE, lo que coincide con lo encontrado en la literatura [98]. Por esta razón se consideró el rango de  $0.75 < E < 0.69$  V para las gráficas de Tafel que se presenta en la figura 33, en esta gráfica se pueden observar que los materiales S-AG600Ru y S-AG800Ru presentan pendientes positivas (figura 33 A), mientras que el VulcanRu no presenta una pendiente tan distinguible (figura 33 A). En el caso del material Pt/C (figura 33 B) este fenómeno se presenta en potencial superiores a 0.8 V [29], debido a que el sobrepotencial para el Pt/C es menor que el de los materiales con rutenio (S-AG600Ru , S-AG800Ru y VulcanRu).



**Figura 32.** Gráfica del Logaritmo natural de la corriente cinética contra potencial aplicado a las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C.





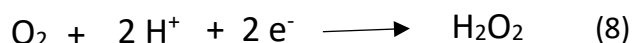
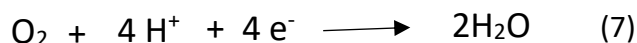
**Figura 33.** Gráfica de Tafel de los tres materiales S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu (A) y Pt/C (B).

La tabla 24 contiene los valores de corrientes cinéticas normalizadas, a valores de potencial distintos correspondientes a 0.75 y 0.70 V para los materiales de rutenio (Ru) y de 0.95 y 0.90 V para el electrocatalizador comercial (Etek). Estos valores corresponden a la región en la que la corriente generada es resultado solamente de la transferencia de electrones. Para el caso del S-AG600Ru estos corresponden a 8.98 mA/mg Ru para un potencial de 0.75 V y de 23.23 mA/mg Ru a 0.70 V. Esta muestra presentó mejores resultados que los otros dos electrocatalizadores con rutenio (Ru) (S-AG800Ru y VulcanRu). El material S-AG800Ru, presentó valores de 5.87 mA/mg Ru y de 13.80 mA/mg Ru para los potenciales correspondientes de 0.7 y 0.75 V. La diferencia entre los valores de corrientes cinética ( $i_k$ ) que alcanza el S-AG600Ru es de casi 10 mA/mg mayor al del S-AG800Ru al potencial de 0.70 V. El VulcanRu presentó valores inferiores a los otros materiales con 3.34 mA/mg Ru a 0.75 V y 5.89 mA/mg Ru a 0.7 V. El Pt/C presentó valores de 35.5 mA/mg Pt y 101.5 mA/m para los potenciales de 0.95 y 0.90 V.

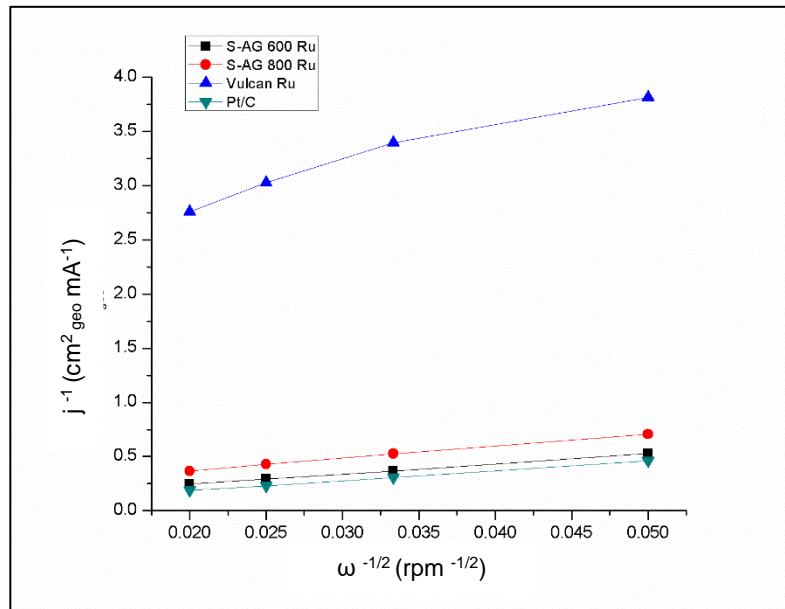
**Tabla 24.** Valores de corriente cinética ( $i_k$ ) que se produce por la transferencia electrónica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), en valores de potenciales de 0.75 V y 0.7 V para materiales de Ru y de 0.95 y 0.90 V para el Pt/C. De acuerdo con el contenido teórico de la fase activa en el electrodo de trabajo.

Muestra	Potencial (V)	Corriente cinética (mA/mg metal)	Potencial (V)	Corriente cinética (mA/mg metal)
S-AG600Ru	0.75	8.98	0.7	23.23
S-AG800Ru	0.75	5.87	0.7	13.80
VulcanRu	0.75	3.34	0.7	5.89
Pt/C	0.95	35.50	0.90	101.5

La gráfica de Koutecky-Levitch de los cuatro electrocatalizadores (figura 34) expresa la relación del inverso de la corriente límite ( $1/i_l$ ) contra el inverso de la raíz cuadrada del promedio de rotación ( $1/\omega^{1/2}$ ). El valor del inverso de la pendiente de la recta que se forma por la regresión lineal de los valores considerados, permite estimar la manera en la que el electrocatalizador interacciona y favorece un tipo de reacción en el cátodo, esta reacción puede ser lo que se conoce como reacción de cuatro electrones ( $4e^-$ ) o de dos electrones ( $2e^-$ ), las ecuaciones 7 ( $4e^-$ ) y 8 ( $2e^-$ ) muestran estos dos diferentes tipos de reacción. La implicación de cuál de las reacciones se está favoreciendo durante el proceso, determina si el producto final de reacción en la celda de combustible, es agua ( $H_2O$ ) o peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Lo deseable es que se produzca la menor cantidad posible de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), ya que este perjudica la durabilidad de la celda.



Como se mencionó anteriormente, para determinar si la reacción en los materiales evaluados es de cuatro o dos electrones, se consideran los valores del inverso de la pendiente de las rectas de la gráfica de Koutecky-Levitch (figura 34), que se conoce como la constante de Koutecky–Levitch ( $B_0$ ), los valores obtenidos se encuentran en la tabla 25. Se toma como referencia el valor reportado en la literatura para Pt/C  $B_0 = 12.13 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  para considerar que la reacción es de cuatro electrones [94][99]. El Pt/C evaluado, presentó un valor de la constante de K-L igual a  $11.03 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ , el cual es aproximado al reportado en la literatura, confirmando que este electrocatalizador favorece la reacción de  $4e^-$ . Para el caso de S-AG600Ru presenta un valor de la constante  $B_0 = 10.7 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ , por lo que se puede decir que al igual que el Pt/C ayuda a la reacción deseada de  $4e^-$ . Para el S-AG800Ru la constante es de  $8.8 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  y el VulcanRu de  $5.3 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ , ambos materiales se encuentran por debajo del valor de referencia, especialmente el VulcanRu que confirma la baja efectividad de este material para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Esto sugiere que estos materiales no favorecen de manera a la reacción de cuatro electrones.



**Figura 34.** Gráfica de Koutecky-Levitch de las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru y VulcanRu.

**Tabla 25.** Valores de la constante de Koutecky-Levitch para las muestras S-AG600Ru, S-AG800Ru, VulcanRu y Pt/C.

Muestra	$B_0$ (mA/cm <sup>2</sup> rpm <sup>-1/2</sup> )
S-AG600Ru	10.7 X10 <sup>-2</sup>
S-AG800Ru	8.8 X10 <sup>-2</sup>
VulcanRu	5.3 X10 <sup>-2</sup>
Pt/C	11.02 X10 <sup>-2</sup>

Los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica permiten observar que en comparación con las otras muestras (S-AG800Ru y VulcanRu), el electrocatalizador S-AG600Ru, genera una apropiada intensidad de corriente, además de favorecer la reacción deseable de 4e<sup>-</sup> para la ORR. Esto permite afirmar que la presencia de heteroátomos en el soporte de carbón, si influye en el desempeño del electrocatalizador. Como se había mencionado anteriormente el azufre (S) proporciona estabilidad a la fase activa, mientras que el nitrógeno principalmente el de tipo piridínico y cuaternario, que se encuentran en la muestra, confirmando por XPS, aumentan la cantidad de electrones disponibles, permitiendo acelerar la reacción de reducción de Oxígeno (ORR) por la ruta de 4e<sup>-</sup>. Este comportamiento del nitrógeno concuerda con lo mencionado por Wu y su grupo de trabajo [100]. Además del aumento de sitios activos al contar con la presencia simultánea del metal de transición (Ru), carbón (C) y nitrógeno (N) de acuerdo con Popov y colaboradores [34].

## 12. Conclusiones

- Se logró sintetizar un soporte base carbono utilizando asfalto/grafito como materia prima. Se determinaron los parámetros óptimos de proceso: tamaño de partícula M30= 595 - 297  $\mu\text{m}$ , a una temperatura de pirólisis de 600  $^{\circ}\text{C}$ , una velocidad de calentamiento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , aplicando un pretratamiento a 250  $^{\circ}\text{C}$  con aire por 60 min y en nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de pirólisis, en isoterma por 120 min.
- La pirólisis realizada a 600  $^{\circ}\text{C}$  genera un soporte con un contenido adecuado de nitrógeno y azufre (N=1.5 %wt, S=5.8 %wt). El soporte obtenido a 800  $^{\circ}\text{C}$  (S-AG800) utilizado para comparar el efecto del nitrógeno en el comportamiento electroquímico del material.
- Se obtuvieron tres electrocatalizadores de Rutenio(Ru) como fase activa, empleando  $\text{RuCl}_3$  como precursor, utilizando los soportes sintetizados y carbón Vulcan como referencia. Alcanzando el rutenio metálico en fase hexagonal.
- Los valores de área superficial del S-AG600Ru es de 120  $\text{m}^2/\text{g}$ , para el S-AG800Ru de 106  $\text{m}^2/\text{g}$ , las cuales son semejantes al electrocatalizador comercial Pt/C ETEK (100  $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- Las propiedades texturales de los electrocatalizadores con soporte S-AG presentaron el mismo tipo de porosidad (mesoporosos) así como morfología semejante, la cual estaba constituida por grandes aglomerados irregulares de partículas de grafito, partículas grandes irregulares de carbón pirolizado y cúmulos de nano partículas de rutenio (Ru) dispersos sobre toda la superficie de los materiales.

- El comportamiento electroquímico de los materiales estudiados, se puede resumir mediante la corriente cinética medida bajo las mismas condiciones y comparado con respecto al soporte comercial (Vulcan XC-72). Para un potencial de 0.75 V la corriente que entrega el S-AG800Ru es 1.75 veces mayor con respecto a la que entregó el VulcanRu a esa misma condición, y para el S-AG600Ru fue 2.7 mayor con respecto al VulcanRu. Mientras que a un potencial de 0.7 V fue 2.34 veces mayor para el S-AG800Ru y para el S-AG600Ru 3.9 veces mayor con respecto al VulcanRu.
- El valor de la constante de Koutecky-Levitch para el S-AG600Ru ( $10.7 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2 \text{ rpm}^{-1/2}$ ) es muy similar a la del Pt/C ( $11.02 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2 \text{ rpm}^{-1/2}$ ) siendo ambas cercanas al valor ideal concluyendo que ambos electrocatalizadores favorecen la reacción de  $4e^-$ .
- El azufre (S) presente en los soportes sintetizados proporciona estabilidad a la fase activa, mientras que el nitrógeno aumenta la cantidad de electrones disponibles, permitiendo acelerar la reacción de reducción de Oxígeno (ORR).
- El asfalto combinado con grafito pirolizado a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , genera un soporte de carbón con un contenido adecuado de azufre y nitrógeno que interaccionan con el rutenio (Ru), para conformar un electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), bajo condiciones ácidas, el cual presenta un alto potencial de aplicación en el cátodo de celdas de combustible tipo PEM.

### 13. Recomendaciones

- Desarrollar un sistema de pirólisis para evitar la aglomeración de partículas.
- Caracterizar la conductividad eléctrica del asfalto pirolizado.
- Variar la carga de la fase activa.
- Caracterizar los electrocatalizadores por la técnica de Raman.
- Buscar materias primas con mayor contenido de nitrógeno.
- Revisar la resistencia a la corrosión.
- Evaluar este soporte con otras fases activas (Pt, Pd, Ru/Se) y bajo otros medios.

## 14. Referencias

- [1] Höök M, Tang X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review. *Energy Policy* 2013;52:797–809. doi:10.1016/j.enpol.2012.10.046.
- [2] Kampa M, Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environ Pollut* 2008;151:362–7. doi:10.1016/j.envpol.2007.06.012.
- [3] Secretariat R. Renewables 2017 global status report 2017. 2017.
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change. 2014. doi:10.1017/CBO9781107415416.
- [5] Hidrógeno EL, Futuro CDEL. ELHIDRÓGENO, COMBUSTIBLE DEL FUTURO LUIS. *Hawaii Med J* 1968;27:468–9. doi:10.1016/S0360-3199(98)00115-3.
- [6] Winter CJ. Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:1–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.063.
- [7] Orr FM, Stanford U De, Ramakrishnan TS, Roulet C, Stout E. El hidrógeno: ¿Un futuro portador energético? n.d.:34–47.
- [8] Kreuter W, Hofmann H. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *Int J Hydrogen Energy* 1998;23:661–6. doi:10.1016/S0360-3199(97)00109-2.
- [9] Grimes PG. Historical Pathways for Fuel Cells The New Electric Century 2000.
- [10] Guaitolini SVM, Fardin JF. Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features, and Applications. *Adv Renew Energies Power Technol* 2018;2:123–50. doi:10.1016/B978-0-12-813185-5.00013-9.
- [11] Andújar JM, Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:2309–22. doi:10.1016/j.rser.2009.03.015.
- [12] Sharaf OZ, Orhan MF. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;32:810–53. doi:10.1016/j.rser.2014.01.012.
- [13] Mekhilef S, Saidur R, Safari A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:981–9. doi:10.1016/j.rser.2011.09.020.
- [14] Alaswad A, Baroutaji A, Achour H, Carton J, Al Makky A, Olabi AG. Developments in fuel cell technologies in the transport sector. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:16499–508. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.164.
- [15] F. V. Rodriguez Varela, O. Solorza Feria and EHP. Celdas de combustible. Canada: 2010.
- [16] Services ET. Handbook, F. C. Albuquerque, NM: 2004.
- [17] Salva JA, Iranzo A, Rosa F, Tapia E, Lopez E, Isorna F. Optimization of a PEM fuel cell operating conditions: Obtaining the maximum performance polarization curve. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:19713–23. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.136.
- [18] N. M. Markovic, T. J. Schmidt VS and PNR. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic



- Surfaces: A Selective Review. *Fuel Cells* 2001;96:263–7. doi:10.10021615-6854.
- [19] Sun Y, Wu J, Tian J, Jin C, Yang R. Sulfur-doped carbon spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 2015;178:806–12. doi:10.1016/j.electacta.2015.08.059.
- [20] Bokach D, ten Hoopen S, Muthuswamy N, Buan MEM, Rønning M. Nitrogen-doped carbon nanofiber catalyst for ORR in PEM fuel cell stack: Performance, durability and market application aspects. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:17616–30. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.137.
- [21] Auer E, Freund A, Pietsch J, Tacke T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts n.d.
- [22] Sharma S, Pollet BG. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review. *J Power Sources* 2012;208:96–119. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.
- [23] Dicks AL. The role of carbon in fuel cells. *J Power Sources* 2006;156:128–41. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.054.
- [24] Yan Z, He G, Shen PK, Luo Z, Xie J, Chen M. MoC-graphite composite as a Pt electrocatalyst support for highly active methanol oxidation and oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A* 2014;2:4014–22. doi:10.1039/c3ta14251e.
- [25] Shioyama H, Yamada Y, Ueda A, Kobayashi T. Graphite intercalation compounds as PEMFC electrocatalyst supports 2005. doi:10.1016/j.carbon.2005.04.019.
- [26] Kim JY, Oh T-K, Shin Y, Bonnett J, Weil KS. A novel non-platinum group electrocatalyst for PEM fuel cell application. *Int J Hydrogen Energy* 2010. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.016.
- [27] Maldonado S, Stevenson KJ. Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes. *J Phys Chem B* 2005;109:4707–16. doi:10.1021/jp044442z.
- [28] Awan Z, Zahoor A, Christy M, Hwang YJ, Lim YR, Kim P, et al. Improved electrocatalytic activity of carbon materials by nitrogen doping Evaluation of electrocatalytic properties of various nanostructured manganese oxides for nonaqueous lithium-air batteries View project Improved electrocatalytic activity of carbon m. *Appl Catal B Environ* 2014;147:633–41. doi:10.1016/j.apcatb.2013.09.043.
- [29] Merzougui B, Bukola S, Zaffou R. Further Understanding of Nitrogen-Doped Carbon Catalytic Property towards Oxygen Reduction Reaction (ORR). *Mater Today Proc* 2016;3:691–5. doi:10.1016/j.matpr.2016.01.113.
- [30] Farzaneh A, Saghatoleslami N, Goharshadi EK, Gharibi H, Ahmadzadeh H. 3-D mesoporous nitrogen-doped reduced graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline fuel cells: Role of  $\pi$  and lone pair electrons. *Electrochim Acta* 2016;222:608–18. doi:10.1016/j.electacta.2016.11.015.
- [31] Alonso-Lemus IL, Rodriguez-Varela FJ, Figueroa-Torres MZ, Sanchez-Castro ME, Hernandez-Ramírez A, Lardizabal-Gutierrez D, et al. Novel self-nitrogen-doped porous carbon from waste leather as highly active metal-free electrocatalyst for the ORR. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:23409–16. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.033.
- [32] Hu W, Yoshida N, Hirota Y, Tanaka S, Nishiyama N. Solvothermal co-gelation synthesis of N-doped

- three-dimensional open macro/mesoporous carbon as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochem Commun* 2017;75:9–12. doi:10.1016/j.elecom.2016.12.006.
- [33] Byambasuren U, Jeon Y, Altansukh D, Ji Y, Shul Y-G. One-step synthesis of dual-transition metal substitution on ionic liquid based N-doped mesoporous carbon for oxygen reduction reaction. *Carbon Lett* 2016;17:53–64. doi:10.5714/CL.2016.17.1.053.
- [34] Popov BN, Li X, Liu G, Lee J-W. Power source research at USC: Development of advanced electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:1794–802. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2009.12.050.
- [35] Choi J-Y, Hsu R, Chen Z. Nanoporous Carbon-Supported Fe/Co-N Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cells n.d. doi:10.1149/1.3502342.
- [36] Lim KH, Kim H. Nitrogen-doped carbon catalysts derived from ionic liquids in the presence of transition metals for the oxygen reduction reaction. *Applied Catal B, Environ* 2014;158–159:355–60. doi:10.1016/j.apcatb.2014.04.038.
- [37] Lee J-W, Popov BN. Ruthenium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction—a review n.d. doi:10.1007/s10008-007-0307-3.
- [38] Durón S, Rivera-Noriega R, Nkeng P, Poillerat G, Solorza-Feria O. Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. *J Electroanal Chem* 2004;566:281–9. doi:10.1016/J.JELECHEM.2003.11.065.
- [39] González-Huerta RG, Chávez-Carvayar JA, Solorza-Feria O. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources* 2006;153:11–7. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2005.03.188.
- [40] Liu G, Li X, Ganesan P, Popov BN. Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells. *Electrochim Acta* 2010;55:2853–8. doi:10.1016/j.electacta.2009.12.055.
- [41] Delgado JG. *Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación. Mérida-Venezuela.:* 2006.
- [42] Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana MS. *Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils.* 2010.
- [43] Langevin D, Argillier JF. Interfacial behavior of asphaltenes. *Adv Colloid Interface Sci* 2016;233:83–93. doi:10.1016/j.cis.2015.10.005.
- [44] Akbarzadeh Ahmed Hammami Abdel Kharrat Dan Zhang Edmonton K, Stephan Allenson C, Creek Shah Kabir J, Jamaluddin Kuala Lumpur A, Alan Marshall Ryan P Rodgers MG, Mullins Houston OC, et al. *Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial.* n.d.
- [45] Jorge Ancheyta, Fernando Trejo MSR. *Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils.* 2009.
- [46] Kapadia PR, Kallos MS, Gates ID. A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Process Technol* 2015;131:270–89. doi:10.1016/j.fuproc.2014.11.027.
- [47] Mahapatra N, Kurian V, Wang B, Martens F, Gupta R. Pyrolysis of asphaltenes in an atmospheric entrained flow reactor: A study on char characterization. *Fuel* 2015;152:29–37. doi:10.1016/j.fuel.2015.02.086.

- [48] Akmaz S, Gurkaynak MA, Yasar M. The effect of temperature on the molecular structure of Raman asphaltenes during pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012;96:139–45. doi:10.1016/j.jaap.2012.03.015.
- [49] Barneto AG, Carmona JA, Garrido MJF. Thermogravimetric assessment of thermal degradation in asphaltenes. *Thermochim Acta* 2016;627–629:1–8. doi:10.1016/j.tca.2016.02.004.
- [50] Williams PT. Pyrolysis-thermogravimetric tyres and tyre components analysis of 1995;14:1277–83.
- [51] Brown HC, Brown CA. A Simple Preparation of Highly Active Platinum Metal Catalysts for Catalytic Hydrogenation. *J Am Chem Soc* 1962;84:1494–5. doi:10.1021/ja00867a035.
- [52] Mishra DK, Dabbawala AA, Hwang J-S. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol. *J Mol Catal A Chem* 2013;376:63–70. doi:10.1016/J.MOLCATA.2013.04.011.
- [53] Sánchez de Rojas MI, De Luxán MP, Frías M. La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. *Mater Construcción* 1986;36:31–46. doi:10.3989/mc.1986.v36.i202.896.
- [54] Cornelis R, Nordberg M. 2007\_Cornelis\_Chapter-2-General-Chemistry-Sampling-Analytical-Methods-and-Speciation-\_Handbook-on-the-Toxicology-of-Metals-Third-Edition-\_.pdf 2007.
- [55] Louër D. Powder X-Ray diffraction. 2010.
- [56] Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2001;187–188:3–9. doi:10.1016/S0927-7757(01)00612-4.
- [57] Sobol PE, Chastain J. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy n.d.
- [58] Barlolo P, Pe L, Polit I, Unidad N, Apartado A, Apartado E. El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X 1998;44:9–23.
- [59] Reimer L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. 2000.
- [60] Spanish F, Faraldos M. Técnicas de análisis y caracterización de Técnicas de análisis y caracterización de MaTeriales Marisol Faraldos 2014.
- [61] Harris DC, Analysis QC. Cyclic voltammetry 1995:4–6. doi:10.1002/anie.201004874.
- [62] Boswell J. Instrumental Methods in Electrochemistry. 2007. doi:10.1016/0302-4598(86)85047-4.
- [63] Garsany Y, Baturina OA, Kocha SS, Swider-lyons KE. Experimental methods for quantifying the activity of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Anal Chem* 1825;82:1–29.
- [64] Tao Xu XH. Pyrolysis Properties and Kinetic Model of an Asphalt Binder Containing a Flame Retardant. *J Appl Polym Sci* 2010;116:2658–67. doi:10.1002/app.32841.
- [65] Zhang Q, Li Q, Zhang L, Fang Y, Wang Z. Experimental and kinetic investigation of the pyrolysis, combustion, and gasification of deoiled asphalt. *J Therm Anal Calorim* 2014;115:1929–38. doi:10.1007/s10973-013-3370-2.
- [66] Behavior of Individual Pulverized Asphaltenes in a Tube Furnace under Inert Atmosphere by Satarupa Dhir 2015.

- [67] Uddin MA, Shinozaki Y, Furusawa N, Yamada T, Yamaji Y, Sasaoka E. Preparation of activated carbon from asphalt and heavy oil fly ash and coal fly ash by pyrolysis 2006. doi:10.1016/j.jaap.2006.09.004.
- [68] Metzinger T, Hüttinger KJ. Investigations on the cross-linking of binder pitch matrix of carbon bodies with molecular oxygen — Part I. Chemistry of reactions between pitch and oxygen. Carbon N Y 1997;35:885–92. doi:10.1016/S0008-6223(97)00038-9.
- [69] Liu L, Kim H, Lee J-W, Popov BN. Development of Ruthenium-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. J Electrochem Soc 2007;123–8. doi:10.1149/1.2402108.
- [70] Li W, Liang C, Zhou W, Qiu J, Zhou Z. Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for.pdf 2003:6292–9.
- [71] Liu Q, Zhang H, Zhong H, Zhang S, Chen S. Electrochimica Acta N-doped graphene / carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction. Electrochim Acta 2012;81:313–20. doi:10.1016/j.electacta.2012.07.022.
- [72] Liu XY, Huang M, Ma HL, Zhang ZQ, Gao JM, Zhu YL, et al. Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. Molecules 2010;15:7188–96. doi:10.3390/molecules15107188.
- [73] Santiago EI, Paganin VA, do Carmo M, Gonzalez ER, Ticianelli EA. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. J Electroanal Chem 2005;575:53–60. doi:10.1016/j.jelechem.2004.09.003.
- [74] Durón S, Rivera-Noriega R, Nkeng P, Poillerat G, Solorza-Feria O. Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. J Electroanal Chem 2004;566:281–9. doi:10.1016/J.JELECHEM.2003.11.065.
- [75] Üner O, Bayrak Y. The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from Arundo donax. Microporous Mesoporous Mater 2018;268:225–34. doi:10.1016/j.micromeso.2018.04.037.
- [76] Lira-Zúñiga S, Sáez-Navarrete C, Rodríguez-Córdova L, Herrera-Zeppelin L, Herrera-Urbina R. CO<sub>2</sub> adsorption on agricultural biomass combustion ashes. Maderas Cienc Y Tecnol 2016;18:607–16. doi:10.4067/S0718-221X2016005000053.
- [77] Chiou CT. Fundamentals of the Adsorption Theory. Partit Adsorpt Org Contam Environ Syst 2003:39–52. doi:10.1002/0471264326.ch4.
- [78] Ben Yahia M, Ben Torkia Y, Knani S, Hachicha MA, Khalfaoui M, Ben Lamine A. Models for type VI adsorption isotherms from a statistical mechanical formulation. Adsorpt Sci Technol 2013;31:341–57. doi:10.1260/0263-6174.31.4.341.
- [79] Mesoporosos S. Adsorción en Sólidos Mesoporosos. 3.1 1909:19–51.
- [80] Lapham DP, Lapham JL. Gas adsorption on commercial magnesium stearate: Effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics. Int J Pharm 2017;530:364–76. doi:10.1016/j.ijpharm.2017.08.003.
- [81] Antxustegi MM, Pierna AR, Ruiz N. Chemical activation of Vulcan® XC72R to be used as support for NiNbPtRu catalysts in PEM fuel cells. Int J Hydrogen Energy 2014;39:3978–83.

- doi:10.1016/j.ijhydene.2013.04.061.
- [82] Gonza JA. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells 2010;35:9934–42. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.004.
- [83] Guo J, Sun G, Wang Q, Wang G, Zhou Z, Tang S, et al. Carbon nanofibers supported Pt – Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells 2006;44:152–7. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.047.
- [84] Takasu Y, Kawaguchi T, Sugimoto W, Murakami Y. Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt-Ru particles as catalysts for methanol oxidation. *Electrochim Acta* 2003;48:3861–8. doi:10.1016/S0013-4686(03)00521-8.
- [85] Shankhamala Kundu, Wei Xia, Wilma Busser, Michael Becker, Diedrich A. Schmidt MH and MM. The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study. *ChemPhysChem* 2010;11:3201–13. doi:10.1002/cphc.201000488.
- [86] Online VA, Wang X, Wang J, Wang D, Dou S, Wu J, et al. One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction† 2014:4839–42. doi:10.1039/c4cc00440j.
- [87] Qu K, Zheng Y, Dai S, Qiao SZ. Graphene oxide-polydopamine derived N, S-codoped carbon nanosheets as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution. *Nano Energy* 2016;19:373–81. doi:10.1016/j.nanoen.2015.11.027.
- [88] Wang H. Sulfur and nitrogen co-doped carbon nanotubes for enhancing electrochemical oxygen reduction activity in acidic and alkaline media 2014. doi:10.1039/c3ta12647a.
- [89] K. Laajalehto, I. Kartio PN. XPS study of clean metal sulfide surfaces 1994;4332:1–5.
- [90] Morgan DJ. Resolving ruthenium : XPS studies of common ruthenium materials 2015:1072–9. doi:10.1002/sia.5852.
- [91] Ahmed MH, Byrne JA, McLaughlin JAD, Elhissi A, Ahmed W. Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC. *Appl Surf Sci* 2013;273:507–14. doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.070.
- [92] Jalali Dil E, Favis BD. Localization of micro and nano- silica particles in a high interfacial tension poly(lactic acid)/low density polyethylene system. *Polymer (Guildf)* 2015;77:156–66. doi:10.1016/j.polymer.2015.08.063.
- [93] Zhang LL, Zhao XS. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev* 2009;38:2520–31. doi:10.1039/b813846j.
- [94] Tellez-Cruz MM, Padilla-Islas MA, Godínez-Salomón JF, Lartundo-Rojas L, Solorza-Feria O. Y-OH-decorated-Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:23318–28. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.063.
- [95] Alonso-Vante N, Malakhov I V., Nikitenko SG, Savinova ER, Kochubey DI. The structure analysis of the active centers of Ru-containing electrocatalysts for the oxygen reduction. An in situ EXAFS study. *Electrochim Acta* 2002;47:3807–14. doi:10.1016/S0013-4686(02)00351-1.
- [96] Yang LR, Tsai DS, Chao YS, Chung WH, Wilkinson DP. Enhance the oxygen reduction activity of

- ruthenium selenide pyrite catalyst with nitrogen-doped carbon. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:7381–90. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.113.
- [97] Ezeta A, Arce EM, Solorza O, González RG, Dorantes H. Effect of the leaching of Ru-Se-Fe and Ru-Mo-Fe obtained by mechanical alloying on electrocatalytical behavior for the oxygen reduction reaction 2009;483:429–31. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.115.
- [98] Alonso-Vante N, Tributsch H, Solorza-Feria O. Kinetics studies of oxygen reduction in acid medium on novel semiconducting transition metal chalcogenides. *Electrochim Acta* 1995;40:567–76. doi:10.1016/0013-4686(94)00377-D.
- [99] Schmidt TJ. Oxygen reduction on a high-surface area Pt / Vulcan carbon catalyst : A thin-film rotating ring-disk electrode study Oxygen reduction on a high-surface area Pt / Vulcan carbon catalyst : a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Res Gate* 2014;495:134–45. doi:10.1016/S0022-0728(00)00407-1.
- [100] Wu Z, Song M, Wang J, Liu X. Recent progress in nitrogen-doped metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Catalysts* 2018;8:1–17. doi:10.3390/catal8050196.