



**GOBIERNO DE
MÉXICO**



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Ingeniería de defectos aplicada a nanoestructuras de carbono mediante dopaje con heteroátomos de N y S para su uso como cátodos en baterías Zn-Aire

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Omar Alexis De la Fuente Valerio

ASESOR:

Lorena Álvarez Contreras

COASESOR:

Eduardo García Béjar

CHIHUAHUA, CHIH.

AGOSTO, 2022



Resumen

En la actualidad la búsqueda por materiales económicos, amigables con el ambiente y funcionales para su aplicación como electrodos de aire de las baterías Zn-aire (ZABs) es uno de los temas de gran interés, principalmente debido a la creciente demanda energética a nivel global y la necesidad de generar baterías a través de materiales que permitan su producción a mayor escala. En general, las ZABs están formadas por un ánodo de Zn metálico, un electrolito que puede ser acuoso o no acuoso y un electrodo de aire a base de carbón, el cual puede contener al electrocatalizador, típicamente a base de metales nobles como el platino y el iridio. En los últimos tiempos se ha tenido mucho interés en desarrollar alternativas que reemplacen el uso de metales nobles, se pueden encontrar reportes de materiales base carbón dopado con heteroátomos metálicos y no metálicos como el nitrógeno, azufre y fósforo, o bien óxidos metálicos, hidróxidos dobles laminares, entre otros. En el presente documento se presenta la metodología desarrollada para la obtención de los nanotubos de carbono, y del material compuesto (nanotubos de carbono-grafeno) dopados con N y S, con el objetivo de aumentar la actividad electrocatalítica del material. Los dopajes con nitrógeno se realizaron haciendo uso de urea, y dicianidamida como agentes dopantes, mientras que, para los dopajes de nitrógeno y azufre, se usó tiocianato de amonio, tiourea, y mezclas de tiocianato de amonio con urea y tiourea con urea. Los materiales resultantes del dopaje fueron sometidos a una serie de caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas con la finalidad de conocer las propiedades de estos, posteriormente se compararán sus actividades en una batería Zn-Aire prototipo. De los resultados se observó la actividad catalítica hacia la reacción de reducción del oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) del material mejoró en gran medida, siendo la mezcla de precursores con contenido de N y S los que brindaron los valores más cercanos a un catalizador de referencia con una tendencia a la ORR por vía $4e^-$ como lo es para el Pt/C.

Palabras clave

Electrodo de aire, Compósito, dopaje, electrocatálisis, nanotubos de carbono, grafeno.

Abstract

Currently, the search for economical, environmentally friendly and functional materials for their application as air electrodes for Zn-air batteries (ZABs) is one of the topics of great interest, mainly due to the growing global energy demand. and the need to generate batteries through materials that allow their production on a larger scale. In general, ZABs are made up of a metallic Zn anode, an electrolyte that can be aqueous or non-aqueous, and a carbon-based air electrode, which can contain the electrocatalyst, typically based on noble metals such as platinum and the iridium. In recent times there has been much interest in developing alternatives that replace the use of noble metals, reports of carbon-based materials doped with metallic and non-metallic heteroatoms such as nitrogen, sulfur and phosphorus, or metal oxides, double hydroxides can be found. laminate, among others. This document presents the methodology developed to obtain carbon nanotubes and composite material (carbon nanotubes-graphene) doped with N and S, with the aim of increasing the electrocatalytic activity of the material. Nitrogen doping was performed using urea and dicyandiamide as doping agents, while for nitrogen and sulfur doping, ammonium thiocyanate, thiourea, and mixtures of ammonium thiocyanate with urea and thiourea with urea were used. The materials resulting from doping were subjected to a series of physicochemical and electrochemical characterizations in order to know their properties, later their activities will be compared in a prototype Zn-Air battery. From the results, the catalytic activity towards the oxygen reduction reaction (ORR) of the material was greatly improved, being the mixture of precursors with N and S content the ones that provided the closest values to a reference catalyst and with a tendency of a $4e^-$ path as it is for the Pt/C.

Keywords

Air electrode, Composite, doping, electrocatalysis, carbon nanotubes, graphene.

Tabla de contenido

RESUMEN	III
PALABRAS CLAVE	III
ABSTRACT.....	IV
KEYWORDS.....	IV
LISTA DE TABLAS	XI
AGRADECIMIENTOS	XII
INTRODUCCIÓN	13
1. MARCO TEÓRICO.....	16
1.1 BATERÍAS ZN-AIRE	16
1.1.1 Ánodo de zinc	18
1.1.2 Electrolito.....	20
1.1.3 Electrodo de aire	21
1.2 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXIGENO (ORR).....	21
1.3 ELECTROCATALIZADORES PARA LA ORR	23
1.3.1 Metales nobles y sus aleaciones.....	23
1.3.2 Catalizadores no metálicos	24
1.4 NANOTUBOS DE CARBONO	24
1.5 GRAFENO.....	27
1.6 COMPÓSITOS NANOTUBOS DE CARBONO-GRAFENO.....	28
1.7 CATALIZADORES BASE CARBONO LIBRES DE METALES.....	30
JUSTIFICACIÓN	31
HIPÓTESIS.....	31
OBJETIVO GENERAL.....	31
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
2.1 SÍNTESIS DE MATERIALES.....	34

2.1.1 Síntesis de nanotubos de carbono	34
2.1.2 Síntesis de material compuesto (NTC-Grafeno)	35
2.1.3 Dopaje de materiales.....	35
2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	35
2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	36
2.3.1 Preparación de la tinta catalítica	36
2.3.2 Condiciones de medición electroquímica en media celda	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBÓN, GRAFENO Y COMPÓSITO NTC-G	39
3.1.1 Resultados RAMAN	39
3.1.2 Resultados BET	40
3.1.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.	41
3.1.4 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x	44
3.2 DOPANTES DE N EN COMPÓSITO DE NTC Y GRAFENO	45
3.2.1 Resultados RAMAN	45
3.2.2 Resultados BET	46
3.2.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido y de transmisión	47
3.2.4 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x	48
3.2.5 Resultados de caracterización electroquímica en media celda	49
3.3 DOPAJE DE N Y S EN COMPÓSITO NTC-G.....	50
3.3.1 Resultados RAMAN	50
3.3.2 Resultados BET	51
3.3.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido y de transmisión	52
3.3.4 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x	54
3.3.5 Resultados de pruebas de media celda.....	55
3.4 DOPAJE DE N Y S CON DOS PRECURSORES EN COMPÓSITO NTC-G.....	56
3.4.1 Resultados BET	56
3.4.2 Resultados de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.	57
3.4.3 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x	58
3.4.4 Resultados de pruebas de media celda.....	59

3.5 DOPAJE DE N Y S CON LA MEZCLA DE PRECURSORES EN DE NTC Y GRAFENO	60
3.5.1 Resultados BET	60
3.5.2 Resultados de microscopia electrónica de barrido y de transmisión.	62
3.5.3 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x	64
3.5.4 Resultados de pruebas de media celda.....	67
3.5.5 Pruebas en prototipo de batería Zn-aire	69
CONCLUSIONES	70
REFERENCIAS.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de la configuración de una batería Zn-aire y naturaleza comúnmente usada de sus componentes (arriba), esquema típico de una batería Zn-aire (abajo, izquierda), y esquema general de una batería Zn-aire flexible (abajo, derecha).....	17
Figura 2. Esquema representativo de las problemáticas de las baterías Zinc-aire.....	19
Figura 3. Lámina de grafeno enrollada formando un nanotubo de carbono.....	25
Figura 4. a) Esquema de la preparación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno inducidos por láser (NL-CNT) y b) Esquema de las configuraciones de dopaje de carbón con heteroátomos.....	26
Figura 5. Representación esquemática de diferentes tipos de átomos de N (grafítico, piridínico y N pirrólico) en grafeno y nanotubos de carbón dopados.....	28
Figura 6. Ilustración de ORR en (a) NCNT; (b) NG y (c) ORR en medio ácido y medio alcalino.....	29
Figura 7. Espectro RAMAN correspondiente a nanotubos de carbono, grafeno y compuesto.....	40
Figura 8. Curvas de adsorción-desorción BET del compuesto NTC-G, y Comparativo de Áreas superficiales BET (Nanotubos de carbono, Grafeno, Compósito NTC-G.....)	41
Figura 9. Imágenes SEM de Nanotubos de carbono, Grafeno, y compuesto NTC-G.....	42
Figura 10. Imágenes TEM de Nanotubos de carbono, y grafeno con determinación de distancias interplanares e interatómicas.....	43
Figura 11. Imágenes MET del material Compósito NTC-G.....	44
Figura 12. Espectro XPS C1s deconvolucionado del compuesto NTC-G.	45
Figura 13. Espectro RAMAN correspondiente a compuesto NTC-G, y compuesto dopado mediante precursores de N (diciandiamida, urea).	46
Figura 14. Área superficial BET para el compuesto dopado mediante precursores de N: (Diciandiamida, Urea).....	47
Figura 15. Imágenes TEM para el compuesto dopado mediante precursores de N: diciandiamida, y urea.....	48
Figura 16. Espectros XPS N1s deconvolucionados del compuesto dopado mediante precursores de N: Diciandiamida, y Urea.....	49

Figura 17. Voltamperogramas obtenidos mediante electrodo de disco rotatorio en medio alcalino del compósito dopado mediante precursores de N: Diciandiamida, y Urea. Grafico comparativo de la actividad RRO a 1600rpm.....	50
Figura 18. Espectro RAMAN correspondiente a compósito NTC-G, y compósito dopado mediante precursores de N y S (Tiourea, Tiocianato de amonio).	51
Figura 19. Área superficial BET para el compósito dopado mediante precursores de N y S: Tiourea, y Tiocianato de amonio.....	52
Figura 20. Imágenes SEM para el compósito dopado mediante precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Tiourea	52
Figura 21. Imágenes TEM para el compósito dopado mediante precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Urea	53
Figura 22. Espectros XPS N1s y S2p deconvolucionados del compósito dopado mediante precursores de N y S: Tiourea, y Tiocianato de amonio.....	54
Figura 23. Voltamperogramas obtenidos mediante electrodo de disco rotatorio en medio alcalino del compósito dopado mediante precursores de N y S: Tiourea, y Tiocianato de amonio. Tabla comparativa de la actividad ORR a 1600rpm.	55
Figura 24. Área superficial BET para el compósito dopado mediante múltiples precursores de N y S: Mezcla de tiocianato de amonio y urea, y mezcla de tiourea y urea.	56
Figura 25. Imágenes SEM del compósito dopado mediante múltiples precursores de N y S: Mezcla de tiocianato de amonio y urea, y mezcla de tiourea y urea.	57
Figura 26. Imágenes TEM del compósito dopado mediante múltiples precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Urea, Tiourea y Urea.....	58
Figura 27. Espectros XPS N1s y S2p deconvolucionados del compósito dopado mediante múltiples precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Urea, Tiourea y Urea	59
Figura 28. Voltamperogramas obtenidos mediante electrodo de disco rotatorio en medio alcalino del compósito dopado mediante múltiples precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Urea, Tiourea y Urea. Grafico comparativo de la actividad RRO a 1600rpm	60
Figura 29. Áreas superficiales BET de: Nanotubos de carbono dopados (TU-UR), Grafeno dopado (TU-UR), y Grafico comparativo respecto al Compósito dopado (TU-UR)	61
Figura 30. Imágenes SEM de: Nanotubos de carbono dopados (TU-UR), y Grafeno dopado (TU-UR).....	63

Figura 31. Imágenes TEM de: Nanotubos de carbono dopados (TU-UR), y Grafeno dopado (TU-UR).....	64
Figura 32. Espectros XPS N1s y S2p deconvolucionados de: Grafeno dopado (TU-UR), y Nanotubos de carbono dopados (TU-UR)	65
Figura 33. Voltamperogramas obtenidos mediante electrodo de disco rotatorio en medio alcalino de: Grafeno dopado (TU-UR), Nanotubos de carbono dopados (TU-UR). Grafico comparativo de la actividad ORR a 1600rpm.....	67
Figura 34. Curva de polarización y potencia, y curva de estabilidad para el compuesto dopado mediante la mezcla de precursores TU-UR	69
Figura 35. Perfil de O ₂ y N ₂ del material compuesto NTC-G	71
Figura 36. Perfiles de O ₂ y N ₂ del material compuesto NTC-G dopado mediante precursores de N (diciandiamida, urea)	71
Figura 37. Perfiles de O ₂ y N ₂ del material compuesto NTC-G dopado mediante precursores de N y S (tiourea, tiocianato de amonio).....	72
Figura 38. Perfiles de O ₂ y N ₂ del material compuesto NTC-G dopado mediante la mezcla de precursores de N y S (TA-UR, TU-UR).....	72
Figura 39. Perfiles de O ₂ y N ₂ de NTC y Grafeno dopados mediante la mezcla de precursores de N y S (TA-UR, TU-UR)	73

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de trabajos sobre electrodos basados en carbón con ingeniería de defectos...	30
Tabla 2. Resumen de los valores de área superficial BET.....	62
Tabla 3. Resumen de los porcentajes de contenido de N y S presentes en los materiales dopados, obtenida mediante XPS.....	66
Tabla 4. Tabla resumen de los valores obtenidos mediante las voltamperometrías lineales a 1600RPMs y mediante análisis Koutecky-Levich.....	68

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a mis padres, Rosa Valerio y Lauro De la Fuente, quienes siempre me han brindado su cariño, consejos, apoyo incondicional y han sido mi ejemplo a seguir durante toda mi vida.

A mis hermanos quienes me han aconsejado con sus experiencias de vida y me han apoyado siempre que los he necesitado.

A mi asesora de tesis la Dra. Lorena Álvarez por permitirme formar parte de su grupo de trabajo y darme las herramientas y un seguimiento constante en el desarrollo de la tesis.

A mi coasesor el Dr. Eduardo García por transmitirme su conocimiento acerca de las buenas prácticas de laboratorio. Agradezco sus consejos, su guía y su amistad. Sin su ayuda este proyecto no habría sido posible.

A mi comité evaluador el Dr. Francisco Espinosa, Dra. Anabel De la Cruz, Dr. José Bonilla y Dra. Minerva Guerra, por tomarse el tiempo de darle el seguimiento a mi proyecto, y enriquecerlo con sus valiosas observaciones.

A CONACYT por brindarme el apoyo económico y permitirme obtener el grado de maestría

A CIMAV por abrirme las puertas y permitirme realizar mis estudios de maestría.

Introducción

La demanda global de desarrollos para el almacenamiento de energía ambientalmente amigable y sostenible ha ido aumentando significativamente para reducir el impacto negativo al impacto derivado del consumo de combustibles fósiles [1]. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para buscar alternativas que aseguren el suministro de energía que sean sostenibles. Por lo tanto, los dispositivos electroquímicos como las celdas de combustible, y las baterías de metal-aire han llamado gran interés en la comunidad científica. Las baterías de metal-aire, en particular, han sido de gran interés debido a que en estos dispositivos no se requiere de pre-almacenamiento de oxígeno para su funcionamiento ya que el oxígeno puede tomarse del aire del ambiente. Las baterías de Zn-aire (ZABs, por sus siglas en inglés) presentan una alta densidad de energía teórica (1350 Wh kg^{-1} , tres o cuatro veces mayor que las baterías comerciales de iones de litio), no muestran toxicidad, tienen bajo costo y alta seguridad. Los desarrollo en ZABs son inicialmente baterías primarias (no recargables); sin embargo, se encontrado que utilizando electrocatalizadores bifuncionales se puede lograr la recargabilidad, con posibilidades de alcanzar diseños flexibles o sistemas recargables acoplados a energía solar. Si bien se han alcanzado buenos resultados en baterías secundarias, los ciclos de descarga dificultan seriamente la aplicación práctica de las ZAB debido a la cinética lenta del oxígeno en el proceso de transferencia de electrones en el cátodo de aire [2]. Para abordar estas limitaciones en los ZAB, es urgente desarrollar electrocatalizadores eficientes y de bajo costo con estabilidad de ciclo a largo plazo.

Hasta la fecha, los electrocatalizadores basados metales nobles como el Pt se han utilizado más ampliamente como electrocatalizadores de ORR, mientras que los electrocatalizadores IrO_2 y RuO_2 se han empleado para reacción de evolución del oxígeno (OER, por sus siglas en inglés) [3]. Sin embargo, debido a su alto costo, escasez y actividades electrocatalíticas no multifuncionales se busca evitar su uso. En este sentido, los electrocatalizadores bifuncionales de metales no preciosos como los basados en metal de transición y óxidos de metales de transición soportados en carbón y el carbón libre de metales han sido ampliamente reportados [3][4]. Una estrategia reportada para incrementar el desempeño de materiales basados en carbón libre de metales es realizando ingeniería de defectos a fin de modificar su

estructura electrónica, especialmente a través del dopaje con heteroátomos que incluye nitrógeno, azufre, fósforo y boro en la matriz de carbón.

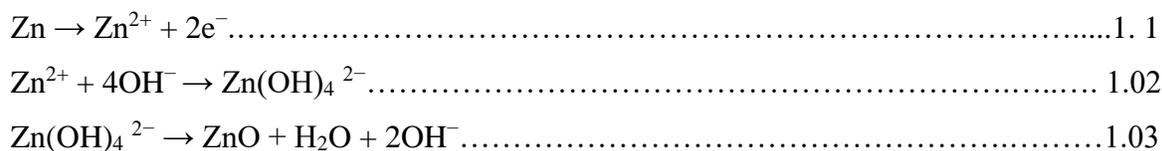
En este trabajo se presenta el estudio de la incorporación de nitrógeno y azufre dentro de la red de carbono en materiales como grafeno y nanotubos de carbono a través del uso de diferentes agentes de dopantes, así como su efecto en la actividad electrocatalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno para su aplicación en baterías Zn-Aire. La caracterización fisicoquímica se llevó a cabo mediante técnicas como XPS, SEM, TEM, espectroscopía Raman y área superficial BET. Concerniente a la evaluación electroquímica, esta fue realizada mediante voltamperometría lineal de disco rotatorio. Los resultados muestran una buena incorporación de los heteroátomos para todos los agentes utilizados, con una mayor presencia de nitrógeno piridínico y cuaternario para los materiales dopados con urea y tiourea, lo cual a su vez fue corroborado en la evaluación electroquímica, mostrando una actividad electroquímica superior cuanto mayor es la presencia de este tipo de nitrógeno. Finalmente, el material fue evaluado en un prototipo de batería Zn-Aire, exhibiendo densidades de corriente y potencia superiores a los desplegados por Pt/C.

Marco Teórico

1. Marco teórico

1.1 Baterías Zn-aire

Las baterías de zinc-aire se consideran dispositivos de almacenamiento de energía prometedores para futuras aplicaciones móviles y estacionarias con alta densidad de energía y abundantes recursos. Su introducción como batería secundaria se ve obstaculizada por problemas tanto en el ánodo como en el cátodo. Los esfuerzos de investigación se intensificaron durante las últimas dos décadas, centrándose principalmente en materiales catalizadores para el cátodo [6]. La batería está constituida por un electrodo impregnado con un material catalítico, el cual se encuentra en contacto con el aire del ambiente, además, este puede fungir como electrodo difusor, con la finalidad promover la constante difusión de oxígeno hacía el interior de la celda para llevar a cabo la reducción de oxígeno en la superficie del catalizador, todo esto en presencia de un electrolito que generalmente es alcalino. Idealmente durante este proceso el electrodo catalítico no se consume ni sufre ningún cambio, pues el catalizador esta comúnmente protegido por membranas separadoras, además, en la parte interior se encuentra el ánodo, el cual es típicamente una barra o lámina de Zinc, teniendo así que el interior de la celda es ocupado principalmente por el Zinc, la cual es una característica propia de este tipo de baterías (Figura 1) otorgándoles una alta densidad de energía teórica de 1356 Whkg^{-1} , esto es aproximadamente cinco veces mayor a la de las baterías de litio [7]. Durante la descarga los electrones son liberados del ánodo de Zn (reacción 1.1), mientras que los cationes de Zn^{2+} reaccionan con los iones hidroxilo (OH^-) formando un zincato ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ reacción 1.2) y finalmente el zincato se descompone en un polvo solido de óxido de Zn (ZnO reacción 1.3) [8]. Al mismo tiempo, el oxígeno difunde dentro del electro poroso de aire para llevar a cabo su reducción a iones hidróxido (Reacción de reducción de oxígeno RRO, por sus siglas en inglés), (reacción 1.4). Reacciones en el ánodo de Zinc durante la descarga.



Reacción en el electrodo de aire durante la descarga



Figura 1. Esquema general de la configuración de una batería Zn-aire y naturaleza comúnmente usada de sus componentes (arriba) [9], esquema típico de una batería Zn-aire (abajo, izquierda) [10], y esquema general de una batería Zn-aire flexible (abajo, derecha).

Sin embargo, dentro de los principales inconvenientes que presentan las ZABs, se encuentra la cinética lenta que exhibe en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) durante el proceso

de descarga, así como la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés) durante la carga, pues estas reacciones ocurren mediante procesos multielectrónicos complejos, de aquí la necesidad de emplear un electrocatalizador que acelere estos procesos. Para resolver esta problemática se han empleado diferentes materiales que desempeñen la función de electrocatalizadores, como son metales nobles y sus aleaciones, óxidos de metales de transición, calcogenuros, compuestos macrocíclicos, organometálicos, materiales dopados base carbón, entre otros [11]. Sin embargo, antes de continuar con el desarrollo de nuevos catalizadores es necesario conocer de manera más detallada las ZABs con la finalidad de entender de mejor manera tanto su funcionamiento como los retos a resolver para extender su uso como energía limpia.

1.1.1 Ánodo de zinc

Para llevar a cabo la función de donador de electrones en el proceso de descarga de las ZABs se usa normalmente zinc puro, el cual se puede encontrar en forma de un gel mezclado con polvo granulado de zinc. Sin embargo, el desempeño del ánodo se ve limitado por cuatro principales problemáticas (Figura 2) durante el proceso de carga y descarga:

- **Crecimiento dendrítico:** El polvo de ZnO producido en la reacción 1.3 que actúa como un aislante conduce a la formación de dendritas al momento de la carga, lo cual degrada el funcionamiento, incluso impidiendo la carga de estas, es por eso que se debe investigar el comportamiento del ion zincato para evitar este tipo de crecimiento, algunas investigaciones han concluido en que al añadir polietilenglicol al electrolito (100-10000 ppm) puede reducir la cinética de electrodeposición de Zn y evitar la formación de estas dendritas [12].
- **Cambios de forma:** El ánodo de zinc es sometido a cambios de forma, ya que, al momento de cargar la batería este pasa por un proceso de redistribución, lo cual genera una densificación del electrodo y una pérdida de capacidad de uso [12], [13]. Varios estudios sugieren que esta redistribución puede ser generada durante el proceso de descarga, ya que esta acentúa fallas debido al agotamiento del electrolito en el electrodo de Zn resultado en un eventual cambio de forma [14]. Además, modelos matemáticos de ánodos 2D empleados para analizar el efecto de la densidad de corriente y la precipitación y disolución del ZnO

muestran que el Zn se mueve del centro del electrodo hacia los bordes de este, lo cual indica que el cambio de forma puede ser causado por una reacción desigual [15].

- **Pasivación y resistencia interna:** La saturación de los iones zincato en el electrolito conduce su precipitación en forma de ZnO el cual bloquea poros del electrodo de aire [14]. Además, la nula conductividad del ZnO incrementa la resistencia interna del electrodo de zinc, lo cual conlleva a una pérdida de voltaje durante la descarga y un incremento en el voltaje necesario para llevar a cabo la carga [12].

- **Evolución de hidrógeno (REH):** La reacción de evolución de hidrógeno ocurre durante el proceso de corrosión del electrodo de zinc mediante la reacción 1.5. Esta reacción puede consumir completamente el ánodo de zinc durante el proceso de carga, lo cual indica que la carga no se puede llevar a cabo con un 100% de eficiencia coulombica [7].

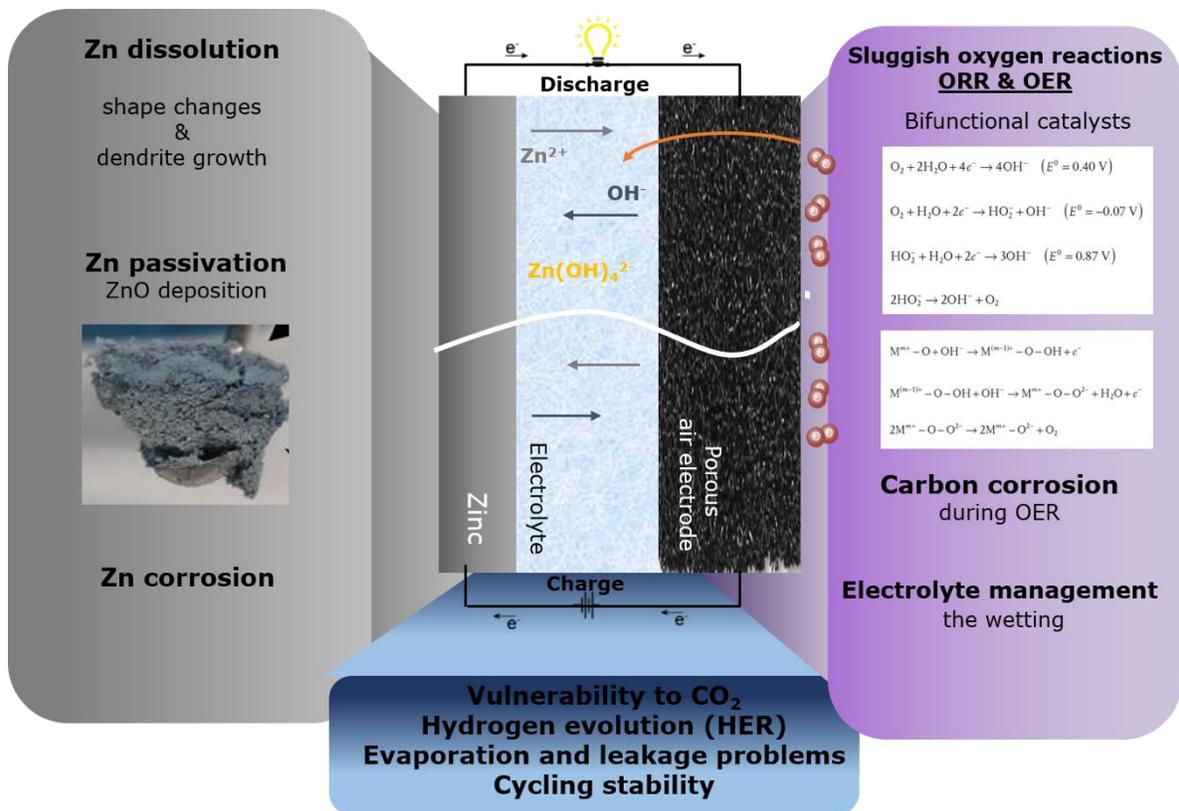


Figura 2. Esquema representativo de las problemáticas de las baterías Zinc-aire [16].

1.1.2 Electrolito

Electrolito acuoso: Las ZABs normalmente operan generalmente en un medio alcalino, como hidróxido de potasio (KOH, típicamente al 30wt% o 7M) o hidróxido de sodio (NaOH) [17]. El KOH es preferido sobre el NaOH debido a que posee una mejor conductividad iónica, mayor coeficiente de difusión del oxígeno, menor viscosidad y una mayor solubilidad de carbonatos (K_2CO_3 o $KHCO_3$) los cuales son generados por la reacción del electrolito con el CO_2 del aire, además, estos carbonatos pueden precipitar dentro de los poros de electrodo de aire, reduciendo así su conductividad y, por ende, su tiempo de vida [18], para contrarrestar este efecto se hace uso de diferentes aditivos, los cuales se encuentran disueltos en el electrolito. Otra inconveniencia que presenta el uso de un electrolito acuoso es la pérdida de agua debido a la estructura abierta del electrodo de aire, lo cual degrada la batería, disminuyendo así su desempeño, es por eso que se hace uso de agentes gelificantes que puedan inmovilizar el KOH con la capacidad de almacenar de 20 a 100 veces su peso [19].

- **Líquidos iónicos (LIs):** Los líquidos iónicos está compuestos exclusivamente de iones, especialmente de cationes orgánicos con temperaturas de fusiones inferiores o cercanas a $100^\circ C$. Estos poseen beneficios únicos como una amplia ventana electroquímica, alta conductividad y no inflamabilidad, tales beneficios los hacen una alternativa atractiva para ser empleados como electrolitos no acuosos en las ZABs [20]. Además, los electrolitos basados en LIs pueden evitar los alguno de los problemas antes mencionados, como son la pérdida de agua y la REH, sin embargo, su uso como electrolito para llevar a cabo la ORR y la OER se encuentra limitado, debido que a que el transporte de iones hidroxilo a través de estos es muy lenta [7].

- **Electrolitos de estado sólido:** Los electrolitos más comunes de este tipo son las membranas poliméricas, las cuales fueron introducidos para reemplazar a los electrolitos alcalinos en 1975 [21]. Sin embargo, su baja conductividad de $10^{-8} Sm^{-1}$ limita su aplicación en las ZABs. Sin embargo, poder emplear un electrolito de este tipo abre la posibilidad de tener baterías flexibles, además una gran diversidad de formas que se puedan adaptar cualquier necesidad.

1.1.3 Electrodo de aire

El electrodo de aire debe poseer una porosidad alta que permita caminos para que el oxígeno difunda de la atmósfera hacia dentro de la batería, además de fungir como substrato para el material electrocatalítico. Normalmente el electrodo de aire está compuesto por un difusor, el catalizador y colector de corriente [11]. El difusor consiste en un material de carbón y un ligante hidrofóbico como el politetrafluoroetileno, se debe hacer énfasis que la hidrofobicidad es indispensable para permitir que el aire permeé, pero que no lo haga el agua. El catalizador está compuesto por un material de carbón, un ligante y un material catalíticamente activo. Finalmente, como colector normalmente se utiliza una malla metálica que además de colector desempeña la función de soporte para el difusor. Finalmente, es preciso señalar que la parte más importante de este electrodo es el empleo de un catalizador bifuncional que permita llevar a cabo tanto la carga como la descarga de la batería, pues en el electrodo de aire ocurren reacciones en tres fases diferentes, el catalizador, el aire y el electrolito. Primeramente se abordarán las reacciones clave para este funcionamiento, la RRO y REO, examinando su mecanismo para posteriormente proponer materiales con actividad catalítica hacia ambos procesos que además de ser altamente activo, sean económicamente viables, amigables con el ambiente y alta disponibilidad [22].

1.2 Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

El principal inconveniente que presenta la reducción electrocatalítica del oxígeno es su cinética lenta, la cual es causada por diferentes factores, como son la adsorción del oxígeno molecular en la superficie del electrodo, ruptura del enlace O=O, remoción de óxidos, entre otros, por lo que investigar la cinética de la ORR es de gran interés, pues además lo antes mencionado, esta involucra muchas especies adsorbidas y muestra lo susceptible que es a fenómenos superficiales. Diferentes estudios se han llevado a cabo con la finalidad de estudiar el efecto de diferentes materiales, diferentes orientaciones cristalográficas, modificaciones superficiales y la influencia del electrolito que tiene en la cinética de la ORR [23]. La complejidad de la ORR involucra una fuerte dependencia del pH, fenómenos de

solvatación y polaridad del solvente (agua). Teniendo así que la ORR se puede llevar a cabo de maneras distintas en ambientes ácidos o alcalinos

Medio ácido



Medio alcalino



Debido a que en el presente trabajo es acerca de baterías de Zn-Aire en medio alcalino examinaremos a detalle cómo se lleva a cabo la ORR en este pH. En medio básico tenemos que este confiere una reducción en la energía de adsorción de los aniones [24], de acuerdo con la ecuación de Nernst, el potencial de trabajo se desplaza -59 mV equivalente a una adsorción débil de 0.059 eV para un anión monovalente por cada incremento de una unidad en pH. La reacción 1.7 puede de tipo asociativa y disociativa. Teniendo así la asociativa como [25]:



Donde el asterisco representa un sitio de quimisorción en la superficie del catalizador. Alternativamente, en la ecuación 1.10 el OOH puede ser liberado de la superficie para formar el anión OOH⁻



En el mecanismo disociativo, la molécula de O₂ se disocia desde un inicio en dos átomos de oxígeno y sigue el mismo proceso desde las reacciones 1.11 y 1.12 Como se comentó inicialmente, la ORR es un proceso altamente sensible a los fenómenos superficiales, es por lo que está fuertemente vinculado a la superficie del electrocatalizador, sin embargo, la naturaleza alcalina del medio permite que se promueva una transferencia electrónica de esfera externa con cierta independencia de la superficie, y esta independencia permite que sea posible usar una gran variedad de metales preciosos y no preciosos. Además, un medio alcalino es menos corrosivo para el uso de metales no nobles sumado a que la cinética de la RRO es más rápida que en medio ácido.

1.3 Electrocatalizadores para la ORR

Los electrocatalizadores constituyen una de las partes más importantes para que una ZAB tenga un desempeño adecuado. A lo largo del desarrollo científico se han reportados materiales de diferente naturaleza que puedan llevar a cabo dicha tarea como lo son los catalizadores basados en metales nobles y sus aleaciones, o los materiales no metálicos.

1.3.1 Metales nobles y sus aleaciones

Los materiales base Pt han sido extensamente estudiados como electrocatalizadores en la ORR debido a que es un catalizador muy eficiente para esta reacción, así como para reacción de evolución de hidrógeno (REH), esto en términos de actividad, selectividad y estabilidad en celdas de combustible y electrolizadores alcalinos [26], [27]. Sin embargo, debido a su alto costo y poca disponibilidad, no ha sido posible aplicarlo de manera extensiva en ZABs y celdas de combustible [28]. Estas son las razones principales que han motivado a diferentes investigaciones que permitan disminuir la cantidad de platino utilizado, por ejemplo, mediante el uso de nanopartículas, aleaciones y estructuras tipo core/shell, es posible tener áreas electroactivas superiores con una menor cantidad de Pt, además de incrementar su durabilidad, esto mediante formas, tamaños y microestructuras controladas [26]. Además del Pt, hay otros metales nobles que presentan similar actividad catalítica pero de menor costo, tal es el caso de la plata, paladio y sus aleaciones [29].

1.3.2 Catalizadores no metálicos

Tanto los catalizadores metálicos como los híbridos representan costos de manufactura para las ZABs [30], es por eso que una alternativa a este tipo de catalizadores se han desarrollado materiales libres de metales, algunos de este tipo de materiales son los polímeros conductores y materiales base carbón como nanotubos de carbono y grafeno, sin embargo, por sí solos este tipo de materiales no tiene cualidades electrocatalítica, ese necesario introducir defectos, dopajes [31] o funcionalización mediante diferentes tratamientos térmicos o químicos que les permitan poseer dicha cualidad.

1.4 Nanotubos de carbono

La estructura de los nanotubos de carbono pertenece a la familia de fullerenos (Alotropos del carbón), su arquitectura de carbonos enlazados en configuración sp^2 y la presencia de cierto grupo de defectos topológicos, permite una estructura única de capa cerrada a partir de láminas planas de grafito (Figura 3). Estas son generalmente categorizadas como nanotubos de carbono de pared simple, las cuales consisten en una sola lamina de grafeno enrollada en forma tubular, o nanotubos de carbono multipared, conteniendo múltiples tubos concéntricos sobre un eje en común. Los nanotubos de carbono multipared presentan múltiples morfologías dependiendo de su método de síntesis [32].

Los nanotubos de carbono son nanomateriales con una amplia gama de potencial aplicaciones, debido a su buena estabilidad química y sus técnicas bien establecidas de funcionalización de superficie. Estos han mostrado tener una actividad favorable hacia la reacción de reducción de oxígeno y pueden convertirse en una alternativa viable para sustituir electrocatalizadores basados en metales nobles. Entre las razones principales por lo que resulta un material muy prometedor para utilizarse como electrodo de aire en las baterías Zn-aire son: grandes áreas superficiales específicas, buena conductividad, bajo costo, abundante estructura porosa, entre otras.

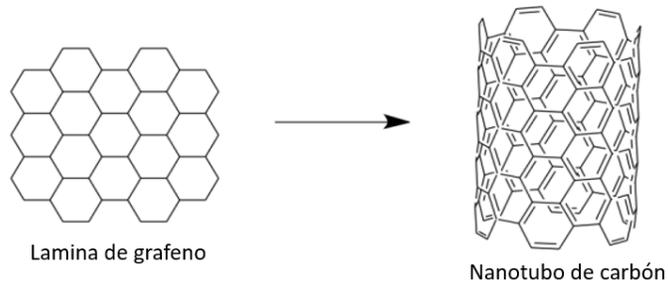


Figura 3. Lámina de grafeno enrollada formando un nanotubo de carbono [27]

Se ha demostrado que los nanotubos de carbono dopado con nitrógeno poseen propiedades catalíticas hacia de reducción de oxígeno ORR [4]. Adicionalmente, se han reportado materiales de carbono libre de metales con dopaje utilizando heteroátomos como N, P, B, O, S y F (Figura 4), e incluso el carbono dopante del metal de transición traza (Co), manteniendo sus propiedades fisicoquímicas y con excelente actividad y propiedades eléctricas; sintonizar la estructura electrónica y atómica coordinación de la matriz de carbono. Lo anterior es debido a que la inclusión de heteroátomos permite sintonizar la estructura electrónica y convierte a estos materiales en alternativas prometedoras y efectivas para sustituir a los catalizadores basados en Pt para electrocatálisis de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en baterías metal-aire y pilas de combustible. Además, el dopaje con nitrógeno tiene un efecto positivo en el aumento de la actividad electrocatalítica ORR debido al efecto dipolo, en el que la densidad electrónica de los átomos de carbono adyacentes al átomo de nitrógeno disminuye, favoreciendo la quimisorción disociativa [33].

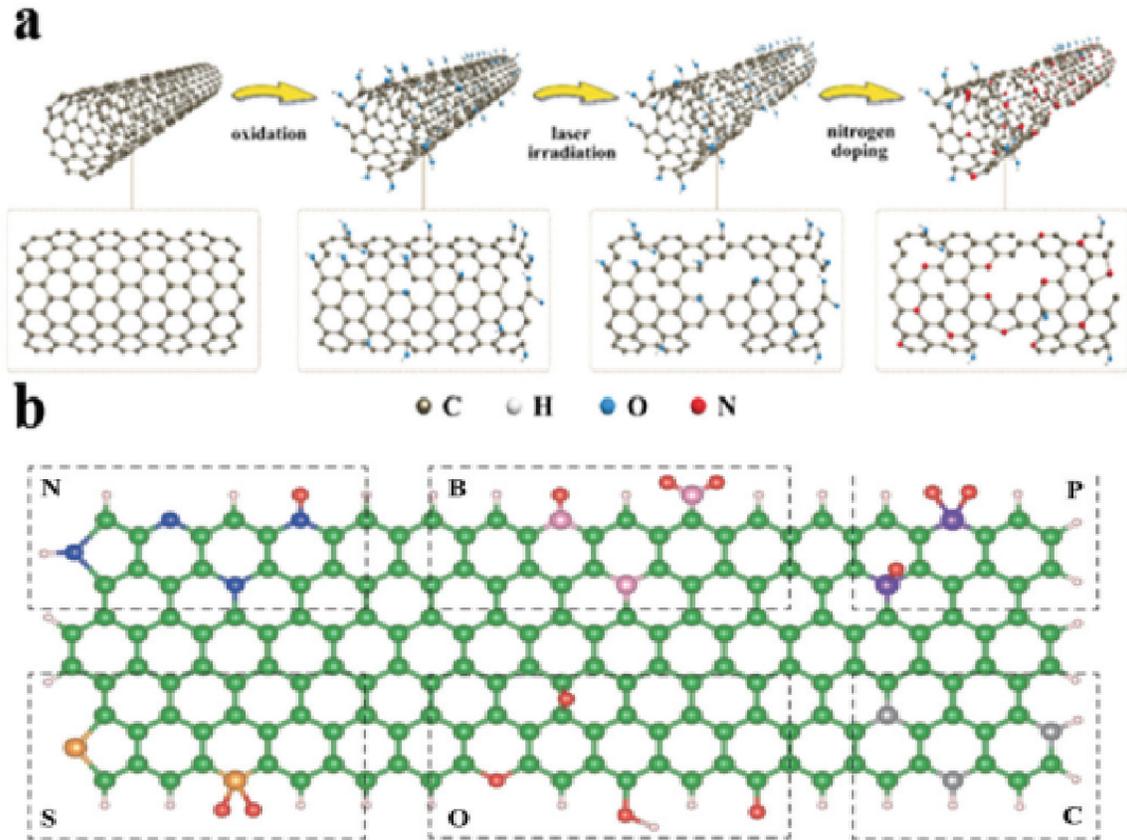


Figura 4. a) Esquema de la preparación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno inducidos por láser (NL-CNT) y b) Esquema de las configuraciones de dopaje de carbón con heteroátomos [18].

Por otro lado, la ingeniería de defectos juega un papel muy importante, en este sentido, además de la incorporación de heteroátomos en la estructura del carbón involucra la presencia de otras irregularidades o defectos en la estructura como lo son las vacancias. Los nanomateriales con defectos a base de carbón han atraído mucha atención recientemente porque pueden alterar y optimizar la energía de adsorción de especies intermedias, y modular la estructura electrónica y propiedades de superficie/interfaz para promover actividad de ORR [33].

1.5 Grafeno

El Grafeno es un material con estructura bi-dimensional (2D); su espesor puede ser el de un solo átomo, por lo que tiene un gran potencial en la nanotecnología. La primera síntesis se basó en un método simple de exfoliación mediante cinta adhesiva para obtener una monocapa de espaciada de manera homogénea de átomos de carbono en forma de panal. [34].

Los materiales basados en grafeno exhiben rasgos muy favorables; incluso en pequeñas cantidades de grafeno se presenta alta resistencia mecánica y estabilidad térmica (conductividad térmica en un rango de 3000-5000 WmK^{-1} , mientras que la tensión a la fractura de 42 Nm^{-1}). La adición de grafeno en pequeñas cantidades afecta las propiedades del producto final; por lo tanto, el grafeno es utilizado como material para electrodo o como material compuesto para mejorar las propiedades catalíticas. La actividad del grafeno pristino no es alta comparada con electrodos comerciales basados en platino comercial [35].

Es posible incrementar la actividad catalítica mediante el uso de derivados del grafeno, como lo es el grafeno dopado mediante heteroátomos, los cuales mejoran la actividad del material tanto en la reacción de reducción de oxígeno como en la reacción de evolución de oxígeno, logrando equiparar a la actividad de electrodos con materiales comerciales (e.g., Pt/C) [36]. Las especies que se han reportado para los materiales de base carbón dopados con N se representan en la Figura 5, se muestran tres configuraciones comunes de unión de los átomos de N en el grafeno, incluidos los pirrólicos, piridínicos y grafíticos (o cuaternarios) [37]. Los átomos de N piridínico están ubicados en los bordes de los planos de grafeno, y cada átomo de N está unido a dos átomos de C y dona un electrón π al sistema π . En el caso de los átomos de N pirrólico, son incorporado en los anillos heterocíclicos y cada átomo de N está unido a dos átomos de C, contribuyendo con dos π -electrones al sistema π . El N grafítico (o cuaternario) se refiere a los átomos de N que reemplazan átomos de carbono en el plano del grafeno. Dichos átomos de N dopados pueden cambiar el estado de densidad local alrededor del nivel de Fermi de carbonos grafíticos dopados con N, lo que puede desempeñar un papel vital en la adaptación de las propiedades electrónicas y la mejora de su rendimiento ORR[38].

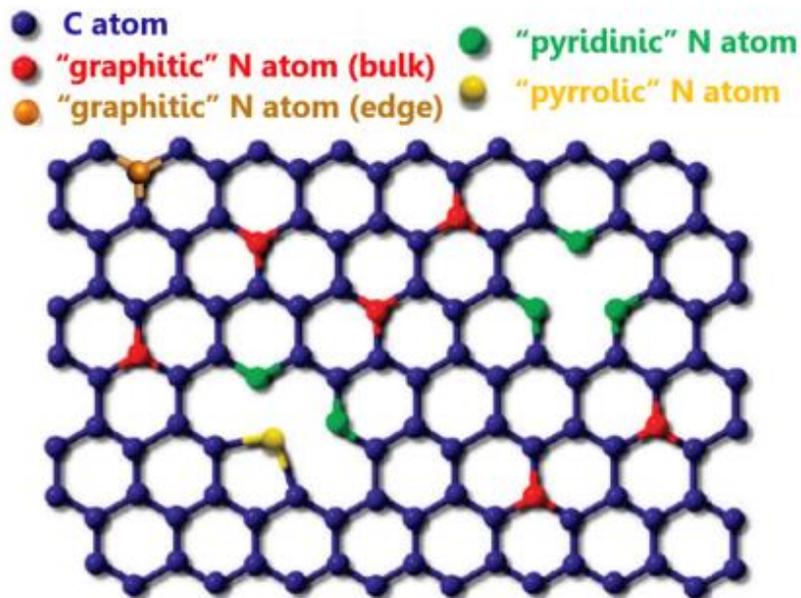


Figura 5. Representación esquemática de diferentes tipos de átomos de N (grafítico, piridínico y N pirrólico) en grafeno y nanotubos de carbono dopados [39].

1.6 Compósitos Nanotubos de carbono-Grafeno

Como se ha visto en secciones anteriores, los materiales de carbono dopados con nitrógeno, incluyendo los nanotubos de carbono y el grafeno dopados con nitrógeno, han atraído una atención cada vez mayor para la ORR en baterías de metal-aire y aplicaciones de celdas de combustible, debido a sus propiedades como una excelente conductividad electrónica, transferencia de $4e^-$, excelente propiedades térmicas y mecánicas, gran área de superficie específica (SSA) [40], [41]. Curiosamente, cuando los heteroátomos son incorporados en el esqueleto carbonoso, el rendimiento de ORR se puede mejorar en gran medida mediante modulando efectivamente la energía de quimisorción de O_2 , los sitios catalíticos y el mecanismo de reacción ($2e^-/4e^-$) de catalizadores (Figura 6) [42]. Entre varios dopantes posibles, los materiales de carbono dopados con N están atrayendo mucha más atención debido a su excelente rendimiento electrocatalítico, bajo costo, excelente estabilidad y respeto por el medio ambiente, creando así una nueva generación de catalizadores libres de metales para ORR. Además, cuando el nitrógeno con valencia excesiva se introduce en el plano grafítico, se pueden obtener más electrones π [39]. Esta característica, junto con la importante diferencia en la electronegatividad de N y C, conduce a muchas propiedades

únicas a los carbones gráfiticos, incluido el aumento concentración de portadores de tipo n, alta energía superficial, función de trabajo reducida, así como sintonizable polarización [43]–[45]. Lo cual se ve potenciado cuando se utilizan como un material compuesto para su aplicación en baterías de Zn-aire.

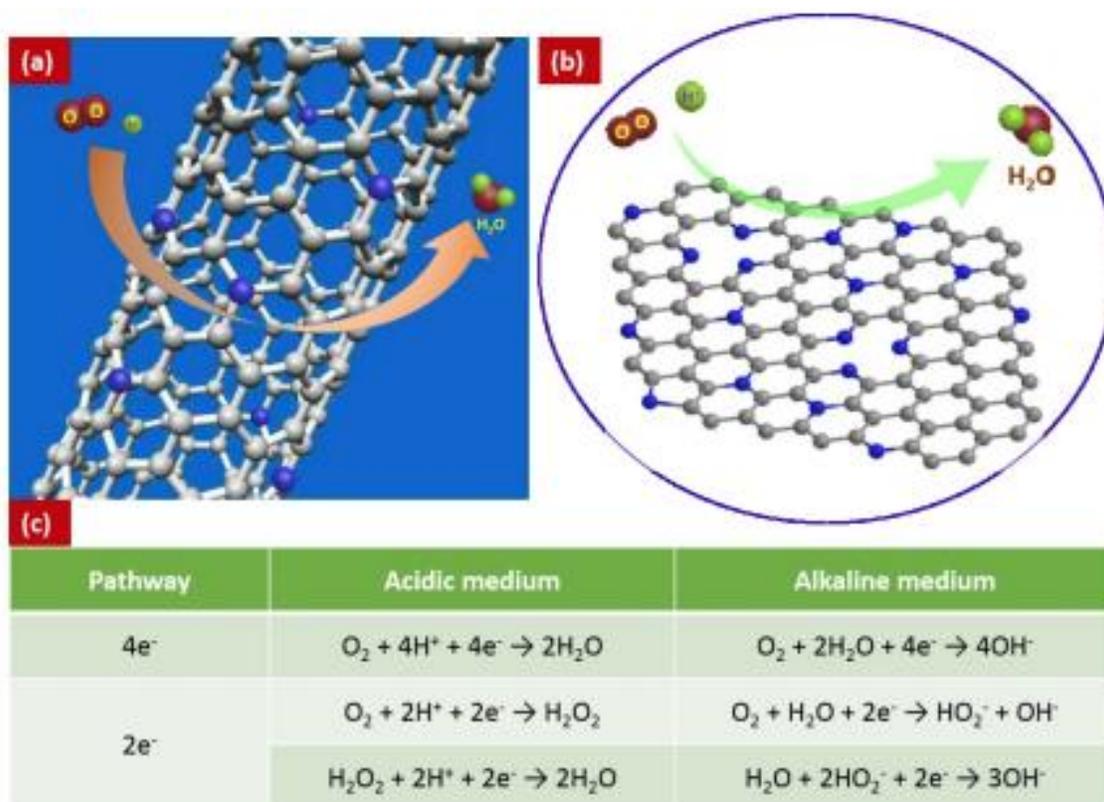


Figura 6. Ilustración de ORR en (a) NCNT; (b) NG y (c) ORR en medio ácido y medio alcalino [46].

Como una estructura de capa bidimensional de carbono hibridado sp², el grafeno se aglomera fácilmente y se vuelve a apilar en grafito; por lo tanto, cuando se utiliza como catalizador, puede resultar en una disminución de la actividad. Una combinación de CNT y grafeno puede ser una solución eficaz manera de resolver este problema [47]. El grupo de Dai ha demostrado que los compósitos de CNT-grafeno pueden exhiben una excelente actividad y estabilidad frente a ORR tanto en electrolitos ácidos como básicos. Por lo tanto, recientemente se han realizado esfuerzos para hibridar estas dos estructuras de carbono para obtener un efecto de sinergia para mejorar aún más su rendimiento catalítico [48].

1.7 Catalizadores base carbono libres de metales

En general, aunque se encuentran varios reportes en la literatura sobre materiales compósito nanotubos de carbón y grafeno, existen pocos trabajos donde se realiza un estudio profundo de la ingeniería de defecto a través del dopaje con heteroátomos y su efecto en el desempeño como catalizador base carbón libre de metales nobles. Sin embargo, algunos de los trabajos encontrados en la literatura se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de trabajos sobre electrodos basados en carbón con ingeniería de defectos

Catalizador	Material	$E_{1/2}(V)$	Ref
N,S-G	Laminas de grafeno dopadas con nitrógeno y azufre	0.87	C. G. Hu, L. M. Dai (2018)
N, P-G	Carbono dopado con nitrógeno y fósforo	0.86	R. Li, Z. D. Wei, X. L. Gou (2017)
B, N-C	Carbono rico en defectos dopado con boro y nitrógeno	0.84	T. Sun, J. Wang, C. T. Qiu (2019)
N-C	Nanopartículas de carbono dopadas con nitrógeno	0.79	Q. C. Wang, Y. P. Lei, Y. G. Zhu (2019)
N-DG	Grafeno con defectos dopado con nitrógeno	0.77	C. Tang, H. F. Wang, X. Chen (2017)
DG	Grafeno 2D con defectos	0.76	Y. F. Jiang, L. J. Yang, T. Sun (2016)

Justificación

Las baterías Zn-aire poseen un bajo costo de producción, y alta densidad energética, sin embargo, aún no son aplicables a nivel industrial, ya que las reacciones químicas involucradas en ellas a pesar de ser espontáneas, poseen una cinética lenta que requiere ser catalizada. Por lo tanto, el desarrollo de un catalizador base carbón capaz de sustituir a los catalizadores actuales basados en metales preciosos para la ORR permitirá la reducción de costos y una posible escalabilidad industrial de las baterías Zn-aire.

Hipótesis

El uso de nanoestructuras de NTC-Grafeno dopadas con heteroátomos de N y S permitirán la obtención de un electrodo de aire con buena actividad electrocatalítica en la ORR cercana a la del Pt/C ($E_{1/2}=0.84V$) y con la posibilidad de ser implementadas en baterías Zn-Aire.

Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar electrodos de aire basados en nanotubos de carbono y grafeno dopados con heteroátomos de N y S para aplicaciones en baterías Zn-aire

Objetivos específicos

1. Síntesis de NTC por el método CVD.
2. Obtener compuesto de NTC-Grafeno en una relación 1:1.
3. Desarrollar un método dopaje de NTC-Grafeno usando diferentes agentes: Urea, Tiourea, Diciandiamida, Tiocianato de amonio.
4. Caracterizar fisicoquímicamente los materiales mediante SEM, TEM, Raman, XPS y BET.
5. Caracterizar electroquímicamente los materiales mediante voltamperometría cíclica, y voltamperometría lineal de disco rotatorio.

6. Evaluar el electrodo de carbono en un prototipo de batería Zn-Aire con la finalidad de conocer su viabilidad en aplicaciones prácticas utilizando un catalizador conocido por el grupo como referencia.

Materiales y métodos

2. Materiales y métodos

En esta sección se incluye la información relacionada con la síntesis de los nanotubos de carbón, su integración con grafeno para la formación del compuesto NTC-G, los parámetros para realizar los diferentes dopajes, así como las condiciones de operación y características de los equipos con los cuales se realizó la caracterización.

2.1 Síntesis de materiales

2.1.1 Síntesis de nanotubos de carbono

La síntesis de los nanotubos de carbono se realizó mediante CVD siguiendo la metodología reportada en la literatura [49]. Dicha metodología consiste en disolver 0.75g de ferroceno (98%, Aldrich) en 25 ml de tolueno anhidro (99.8% Aldrich). La solución se coloca en una jeringa de 25 ml, la cual a su vez se pone en una bomba de infusión.

En un sistema CVD, la cámara (tubo de cuarzo) es precalentada a 800°C manteniendo una atmósfera interna mediante la inyección de un flujo de Argón (99.99%, Praxair) de 1 litro/minuto, la solución antes descrita se inyecta dentro de una precámara, la cual se encuentra a 180 °C, en dicha cámara la solución es arrastrada hacia el interior del horno mediante el flujo de Argón del reactor a 1 ml/minuto durante 20 minutos. Terminado el tiempo de inyección, el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente.

La limpieza y funcionalización se hace mediante reflujo, utilizando como base lo descrito en la literatura [50]. Para ello se preparan 250 ml de una solución 15M de HNO₃ (70%, Aldrich), la cual es agregada a un matraz bola de 500 ml conteniendo 1g de nanotubos de carbono. El sistema se somete a reflujo por 12 h a 130°C mientras se mantiene una agitación magnética de 200 rpm. Una vez termina el tiempo, se lava los nanotubos hasta alcanzar pH 7, se deja secar por 12 h a 60°C.

2.1.2 Síntesis de material compósito (NTC-Grafeno)

La síntesis del compósito se realizó haciendo modificaciones a lo reportado en la literatura [51], [52]. En un matraz bola de 100 ml se agregan 0.5 g de grafeno y 0.5 g de nanotubos, se colocan en 46 ml de una solución de H_2SO_4 (98%, Aldrich) y H_3PO_4 (85%, Aldrich), en una relación 3:1. Posteriormente, se agitan magnéticamente por 20 minutos en un baño de hielo, pasado el tiempo, se agregan 0.5 g de KMnO_4 (97%, Aldrich) y se agita por otros 20 minutos más. Después de ese tiempo, se calienta a 40°C y se mantiene por 20h. Terminada la etapa anterior, se agregan 300 ml de agua destilada, 5 ml de H_2O_2 (30%, Aldrich) y 50 ml de HCl concentrado. Después de 2 horas de agitación, el precipitado resultante es lavado con agua destilada hasta alcanzar pH 7. Finalmente, el compósito se seca a 60°C por 12 horas.

2.1.3 Dopaje de materiales

El dopaje del compósito se realizó con base en lo reportado en la literatura [53], [54]. En un vaso de precipitado de 250 ml se colocan 120 mg del compósito de carbono, el cual a su vez se dispersa mediante agitación ultrasónica en 100 ml de etanol (96%, Aldrich) y 18 mg de PVP (40000 wt, Aldrich), posteriormente, se agregan 2.4g de agente dopante, mientras se mantiene la agitación por 2 horas más. Una vez ha transcurrido dicho tiempo, el producto se seca por 24 h a 60°C . El material seco, se extrae del vaso de precipitado y se homogeniza mediante mortero. El polvo resultante se somete a un tratamiento térmico, el cual se realiza a 800°C por 1 hora, utilizando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ mientras se mantiene una atmósfera inerte, la cual consiste en un flujo constante de nitrógeno (Praxair 5.0) de 100 ml/minuto.

2.2 Caracterización Físicoquímica

Con la finalidad de estudiar las propiedades químicas y estructurales de los materiales se caracterizaron mediante microscopia electrónica de transmisión (MET), y microscopia electrónica de barrido (MEB). Para esta caracterización se usó un MET JEOL JEM 2200FS+CS operado a 100kV y un MEB JEOL JSM-7401F respectivamente. El análisis de

área superficial BET empleando un equipo Quantachrome®S–BET Autosorb iQ2. Las caracterizaciones de RAMAN se realizaron en un equipo Horiba HR con un láser de 523nm, y un objetivo de 50x. Los análisis XPS se realizaron en un equipo Escalab 250Xi (Thermofisher).

2.3 Caracterización Electroquímica

Esta sección resume las condiciones establecidas en la caracterización electroquímica de los materiales por las diversas técnicas y etapas de evaluación de los materiales desarrollados en este trabajo.

2.3.1 Preparación de la tinta catalítica

Se depositó el catalizador en el electrodo de trabajo a través de tintas catalíticas; estas tintas se prepararon con alcohol isopropílico como agente dispersante, y Nafion como agente aglutinante. Las tintas catalíticas se prepararon usando 3 mg de catalizador, 300 μL de alcohol isopropílico y 45 μL de Nafion. El depósito consistió en aplicar 5 capas de 3 μL sobre el electrodo de trabajo para una carga de catalizador de 0.6643 mg/cm^2 .

2.3.2 Condiciones de medición electroquímica en media celda

La caracterización electroquímica y evaluación electrocatalítica se llevó a cabo en un potenciostato/galvanostato AMETEK® VersaSTAT 3. Para este propósito se usó un montaje de tres electrodos. La configuración consistió en el uso de un electrodo de Hg/HgO (KOH 4.24M) como referencia, una barra de grafito como electrodo auxiliar, como electrodo de trabajo se empleó un electrodo disco rotatorio de carbón vítreo (Pine®, 0.1963 cm^2), y como electrolito soporte una solución 0.1M de KOH. Para la obtención de los perfiles electroquímicos de los materiales se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica. Los voltamperogramas se obtuvieron utilizando una ventana de potencial de -0.135 a 1.465 V vs. ERH (Electrodo reversible de hidrogeno) y una velocidad de barrido de 20mVs^{-1} , el número de ciclos fue de 5, manteniendo una atmosfera inerte de nitrógeno. La actividad electrocatalítica para la RRO se estudió mediante el uso de la técnica de electrodo de disco

rotatorio variando las velocidades de barrido (400, 600, 900, 1200, 1600, 2000 y 2500 rpm) en una ventana de potencial de 1.065 a -0.035 V vs. ERH a una velocidad de barrido de 5mVs^{-1} en una solución rica en oxígeno.

Resultados y discusión

3. Resultados y discusión

En esta sección se exponen los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas (RAMAN, BET, MEB, MET, XPS) y electroquímicas (Pruebas de media celda y pruebas en prototipo de batería), comenzado por la discusión de resultados de los componentes del material compuesto NTC-G, seguido de los dopajes sobre el compósito con agentes precursores de nitrógeno, posteriormente los dopajes con precursores de N y S, y una mezcla de precursores.

3.1 Resultados de la caracterización de nanotubos de carbón, grafeno y compósito NTC-G

3.1.1 Resultados RAMAN

Los espectros Raman de los NTC, el Grafeno y el compósito NTC-G se muestra en la Figura 7. En ellos se encuentra presente la banda D (ubicada en $\sim 1300\text{cm}^{-1}$) la cual es identificada como la banda de desorden debido a la presencia de defectos en el material (Vacancias, defectos topológicos, impurezas, etc.). Dado que la banda D es un indicativo de defectos, se puede obtener información acerca del número de defectos presentes en el material al hacer una relación con respecto a la banda G que se relaciona con la energía de los enlaces sp^2 y se asigna a las estructuras gráficas normales. Es entonces que en materiales con estructuras gráficas menos ordenadas se suelen generar picos a 1360 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} que se conocen como las bandas D y D' respectivamente las cuales se asocian a las estructuras defectuosas del grafito [55]. Analizando la relación de intensidad de los picos D/G es posible observar que el material compósito presenta una mayor cantidad de defectos respecto a los NTC y el grafeno, ya que los valores de la relación son superiores.

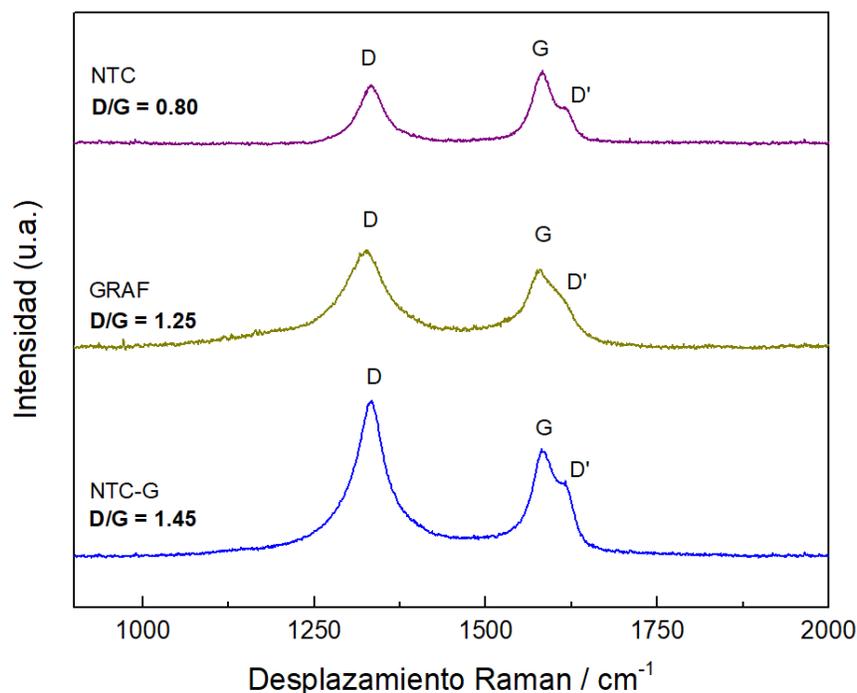


Figura 7. Espectro RAMAN correspondiente a nanotubos de carbono, grafeno y compuesto

El incremento de intensidad de la banda desorden respecto a la banda G se debe al proceso oxidativo al que se someten los nanotubos de carbono y el grafeno, formando interacciones químicas como grupos funcionales centrados en oxígeno.

3.1.2 Resultados BET

Con la finalidad de determinar las propiedades texturales de los materiales puros, el análisis por adsorción de nitrógeno BET se llevó a cabo para los nanotubos de carbono, el grafeno, y el compuesto NTC-G (Figura 8). La isoterma de adsorción-desorción del material compuesto NTC-G mostró un comportamiento típico de una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis del tipo H3, ciclo característico por la presencia de poros del tipo laminar. El material compuesto presento un valor de área superficial específica de (345.88m²/g) con un valor intermedio como resultado de su composición que involucra el 50% de (107.33m²/g) y 50% del grafeno (649.51 m²/g), lo cual era lo esperado y permite inferir que no se obstruyen las superficies de cada componente.

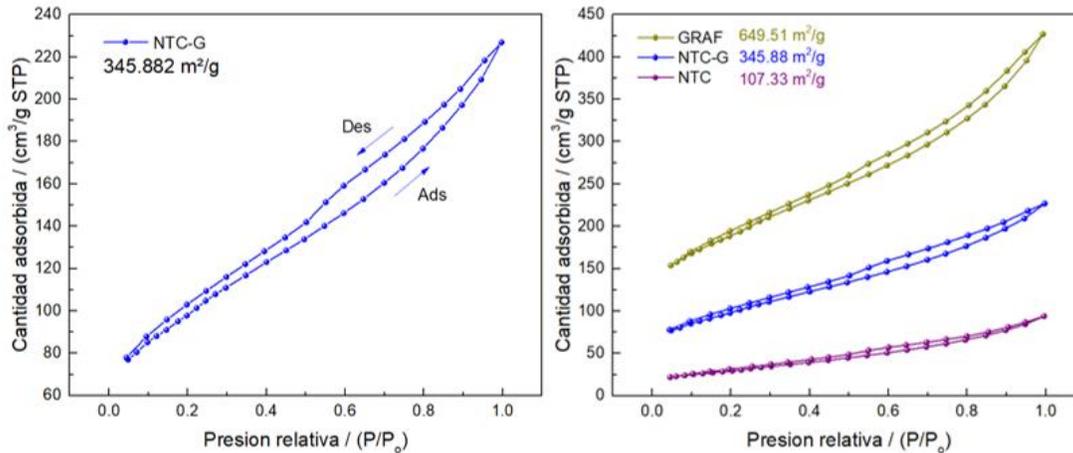


Figura 8. Curvas de adsorción-desorción BET del compuesto NTC-G, y Comparativo de Áreas superficiales BET (Nanotubos de carbono, Grafeno, Compósito NTC-G).

3.1.3 Resultados de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

La Figura 9 muestra las micrografías obtenidas por SEM de los nanotubos de carbono, el grafeno y el material compuesto que integra ambos materiales (NTC-G). Debido al tratamiento de limpieza, los nanotubos de carbono se muestran aparentemente libres de partículas de precursor, lo cual indica que su proceso de remoción del precursor fue exitoso, también se observa una estructura tipo tejida formada por el entrelazamiento físico entre múltiples nanotubos de carbono. El grafeno por otro lado se encuentra en una presentación en forma de nanoplaquetas, por ello el material se observa distribuido de manera mayormente homogénea a lo largo de la superficie de estudio. En el caso de las imágenes del material compuesto NTC-G es posible ver una integración mayormente homogénea de los nanotubos de carbono en una matriz de grafeno.

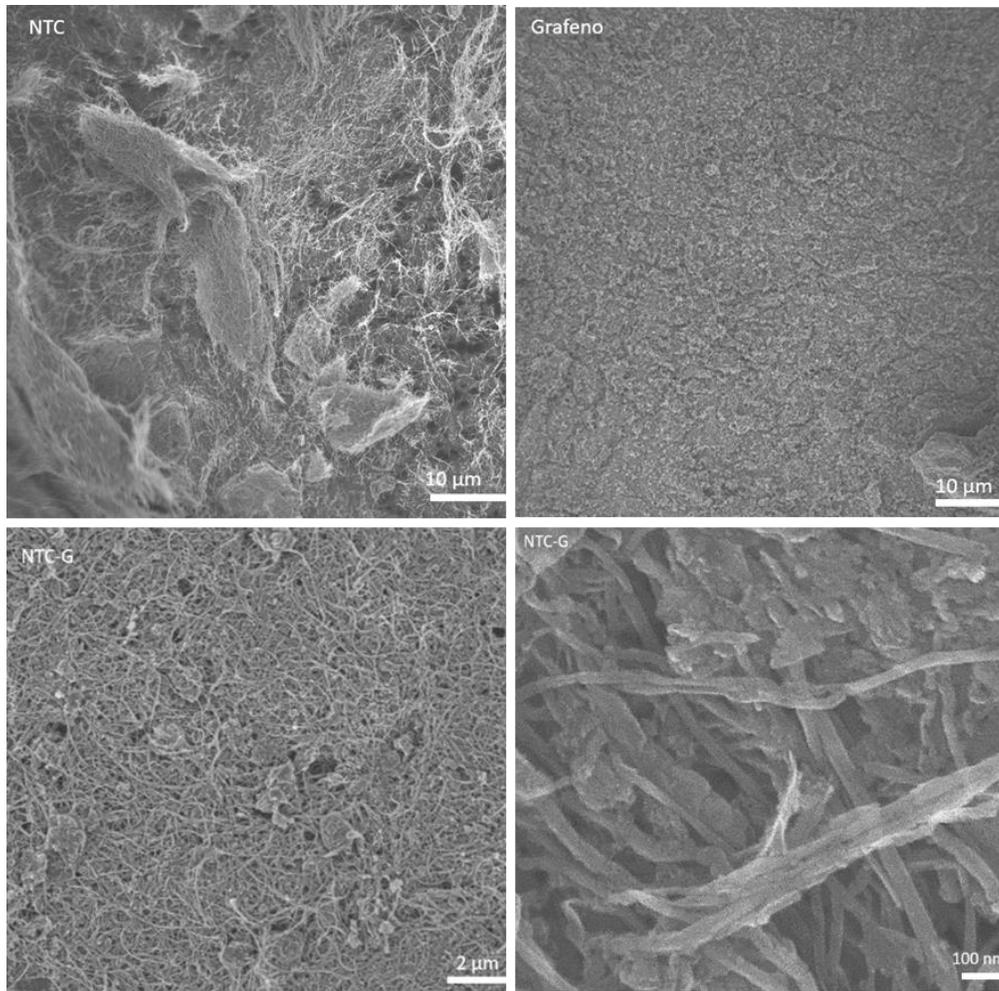


Figura 9. Imágenes SEM de Nanotubos de carbono, Grafeno, y compuesto NTC-G

La Figura 10 corresponde a las imágenes obtenidas por TEM de los nanotubos de carbono y el grafeno. En ellas se determinó la distancia interplanar que existe entre las láminas de grafeno y entre las paredes de los NTC multiplicado con un valor de espaciado de 0.34nm para ambos casos. La distancia interatómica entre carbonos sp² del grafeno determinada mediante una simulación FFT corresponde a 0.14nm.

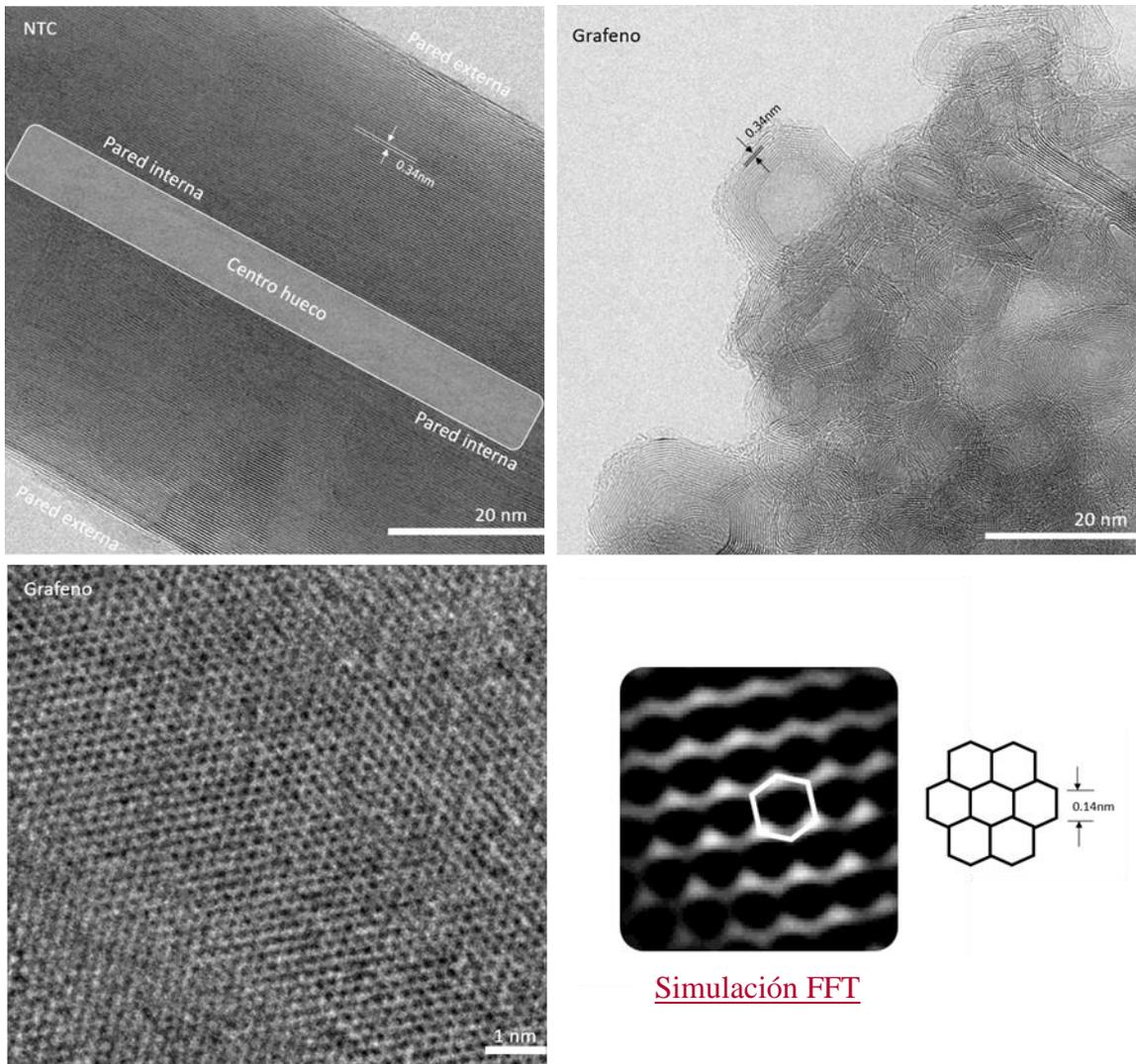


Figura 10. Imágenes TEM de Nanotubos de carbono, y grafeno con determinación de distancias interplanares e interatómicas

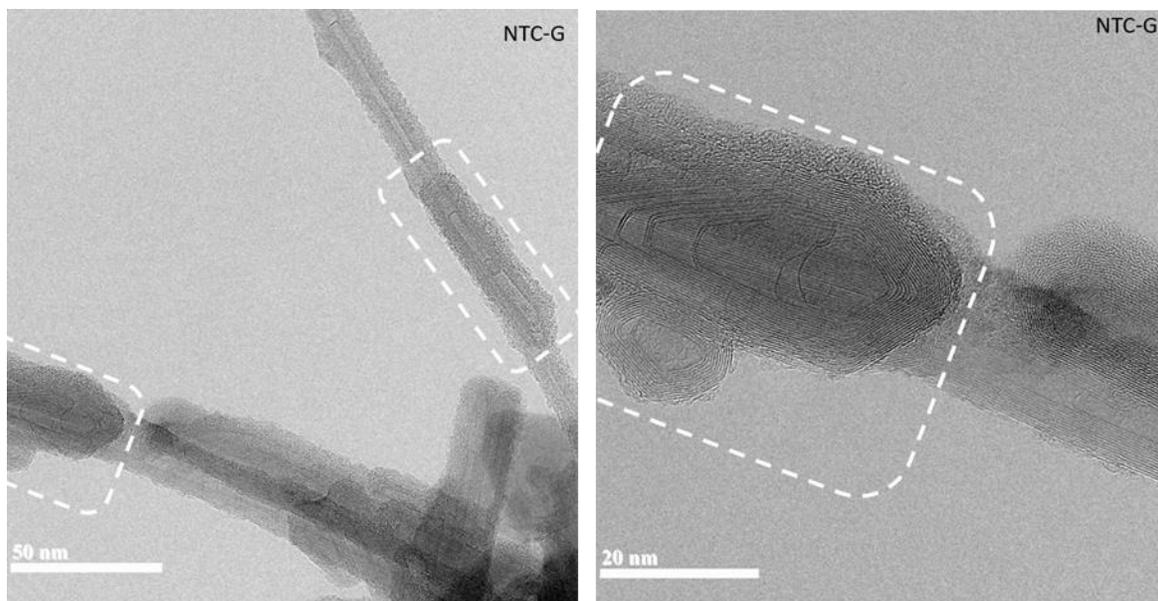


Figura 11. Imágenes MET del material Compósito NTC-G

En la Figura 11 se presentan micrografías del compuesto NTC-G obtenidas mediante TEM, en ellas se observa una decoración de los nanotubos de carbono por nanoplaquetas de grafeno depositadas sobre la superficie externa del NTC.

3.1.4 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x

El espectro XPS C1s deconvolucionado para el NTC-G (Figura 12) indica la presencia de grupos funcionales centrados en oxígeno lo cual a su vez permite confirmar la interacción química entre NTC y el grafeno. Estos grupos funcionales, se generaron a partir del proceso de síntesis del compuesto el cual consistió aplicar un proceso altamente oxidativo sobre los componentes que integran al mismo.

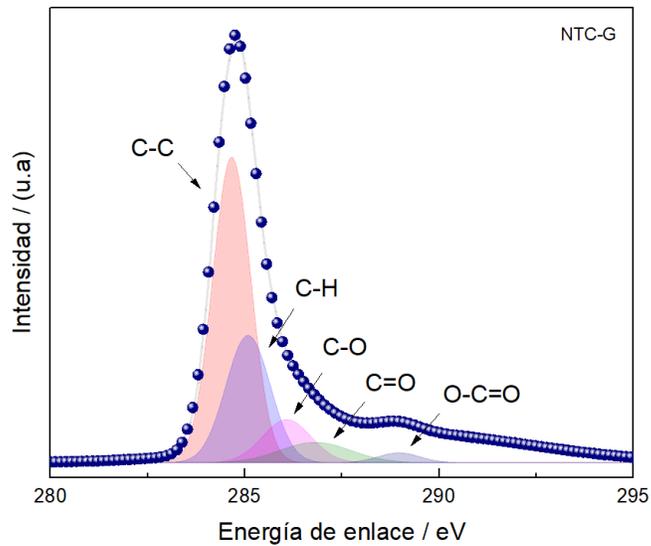


Figura 12. Espectro XPS C1s deconvolucionado del compuesto NTC-G.

3.2 Dopantes de N en Compósito de NTC y Grafeno

3.2.1 Resultados RAMAN

El espectro RAMAN para el material compuesto y su forma dopada mediante precursores de N se muestra en la Figura 13. En dicha figura se aprecia una disminución en la relación ID/IG en los materiales en los cuales se llevó a cabo un dopaje. Esta disminución en la presencia de defectos se debe a la reducción del grado de oxidación del material compuesto ya que este fue sometido a un tratamiento térmico que se lleva a cabo a 800°C.

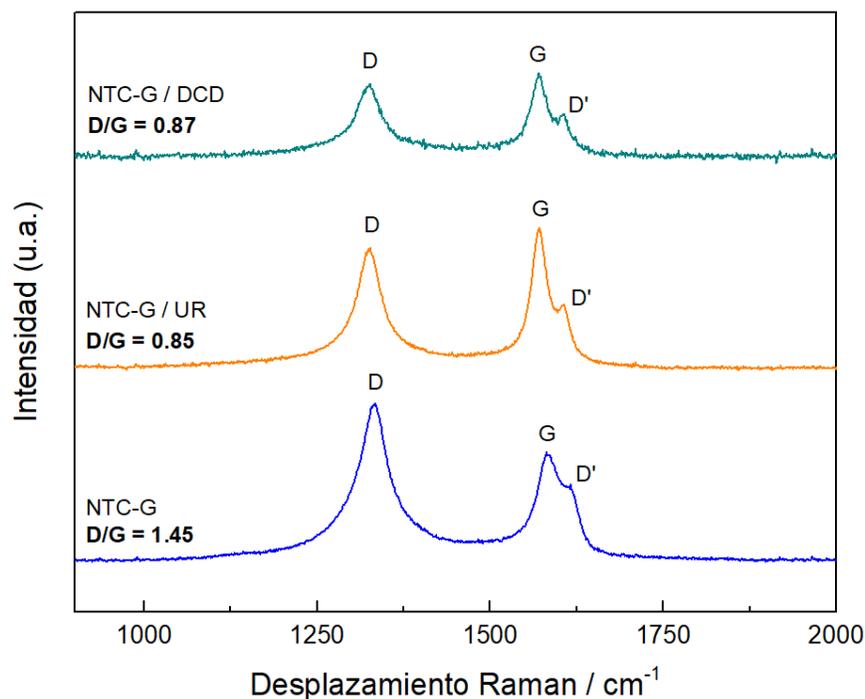


Figura 13. Espectro RAMAN correspondiente a compuesto NTC-G, y compuesto dopado mediante precursores de N (diciandiamida, urea).

3.2.2 Resultados BET

La isoterma de adsorción-desorción del material compuesto NTC-G dopado mediante precursores de N, se muestra en la Figura 14. Esta mostró un comportamiento típico de una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV y una histéresis del tipo H3 tal como el material antes de doparse, lo cual aparentemente no modifica las propiedades texturales del material. Sin embargo, el material compuesto resultante del dopado mediante precursores de N disminuyó ligeramente el valor de su área superficial específica respecto al compuesto sin dopaje especialmente cuando se utilizó urea como precursor de N, y esto puede explicarse debido a su carácter ligeramente corrosivo.

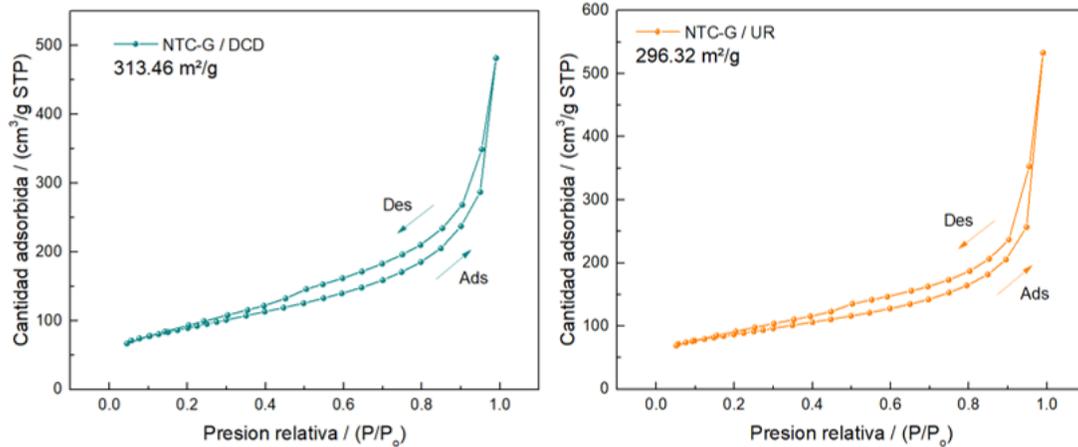


Figura 14. Área superficial BET para el compuesto dopado mediante precursores de N: (Diciandiamida, Urea)

3.2.3 Resultados de microscopia electrónica de barrido y de transmisión

Al someter el material compuesto al tratamiento térmico con un agente rico en nitrógeno, este sufrió modificaciones en su morfología tal como se puede observar en Figura 15, entre ellas está la aparición de depósitos amorfos en la superficie de los NTC, además las paredes de los nanotubos de carbono presentan cierto grado de exfoliación, lo cual puede tener un efecto benéfico hacia la aplicación como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno en un sistema ZABs.

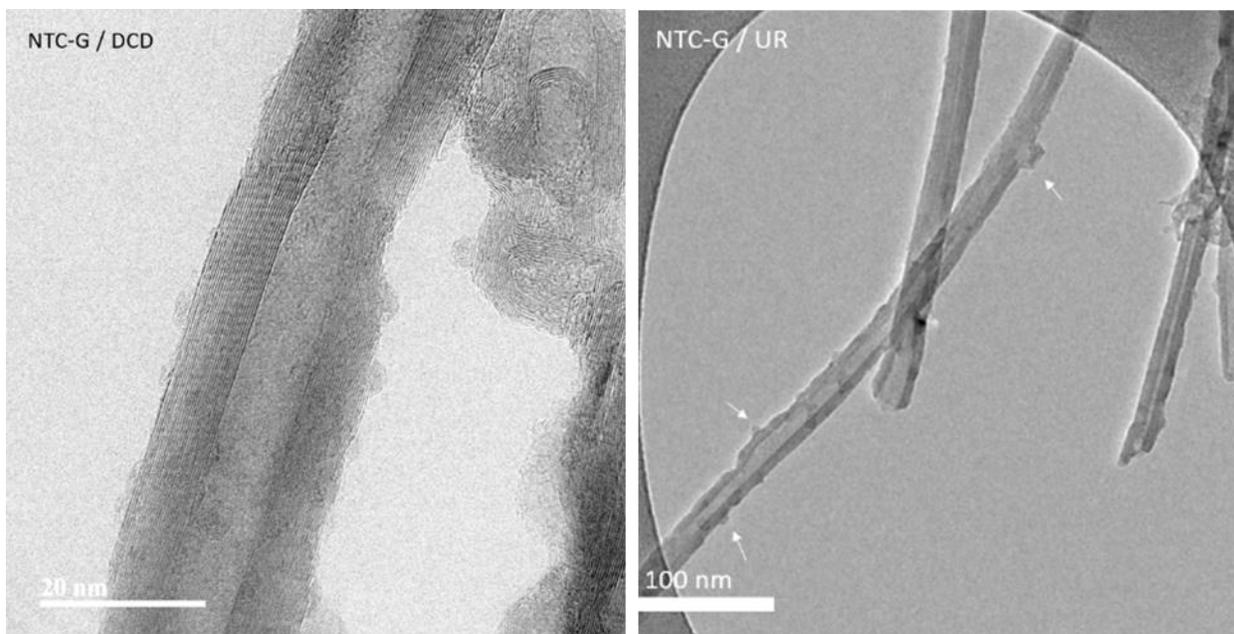


Figura 15. Imágenes TEM para el compuesto dopado mediante precursores de N: diciandiamida, y urea

3.2.4 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x

El espectro XPS N1s deconvolucionado (Figura 16) permite identificar la presencia de átomos de nitrógeno en el material compuesto, en él se observa la cantidad de nitrógeno en las diferentes especies que puede formar dentro de la red de carbono, siendo el nitrógeno piridínico la especie más abundante en los materiales independientemente del precursor, esto es de gran interés ya que el nitrógeno piridínico se reporta en la literatura como la posición que brinda mayor actividad electrocatalítica hacia la RRO . El dopaje mediante el precursor de diciandiamida permitió obtener un 7.09% de nitrógeno en la red de carbono, mientras que para la urea el dopaje permitió obtener un porcentaje atómico del 5.27%.

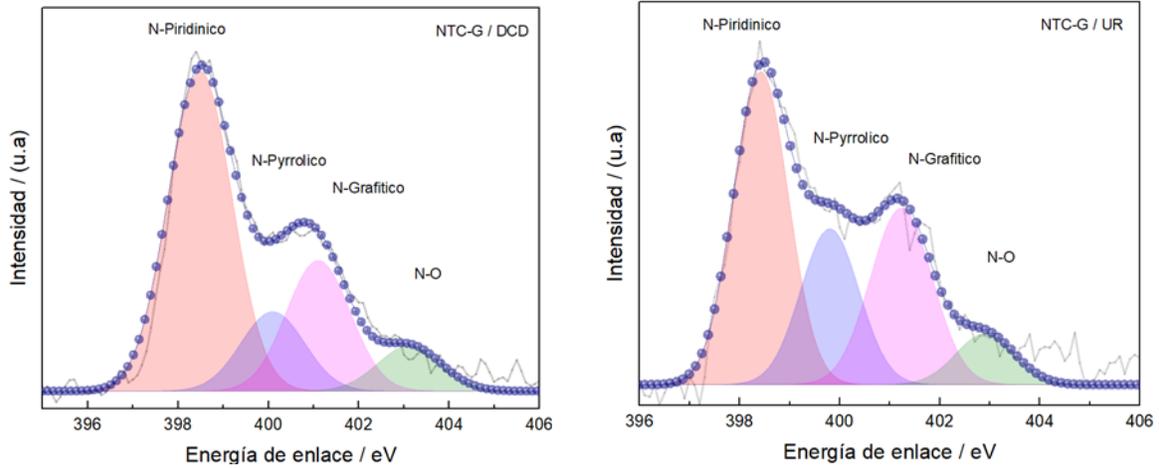


Figura 16. Espectros XPS N1s deconvolucionados del compuesto dopado mediante precursores de N: Diciandiamida, y Urea

3.2.5 Resultados de caracterización electroquímica en media celda

Los resultados electroquímicos del material compuesto dopado con precursores de nitrógeno obtenidos mediante la técnica de voltamperometría lineal de disco rotatorio mostraron una mejora en la actividad electroquímica del material, aproximando el potencial de media onda y el potencial de inicio a los valores de un catalizador de referencia Pt/C, con un sobre potencial de 110mV para el dopaje con Diciandiamida como agente precursor, y de 90mV para el dopaje mediante Urea.

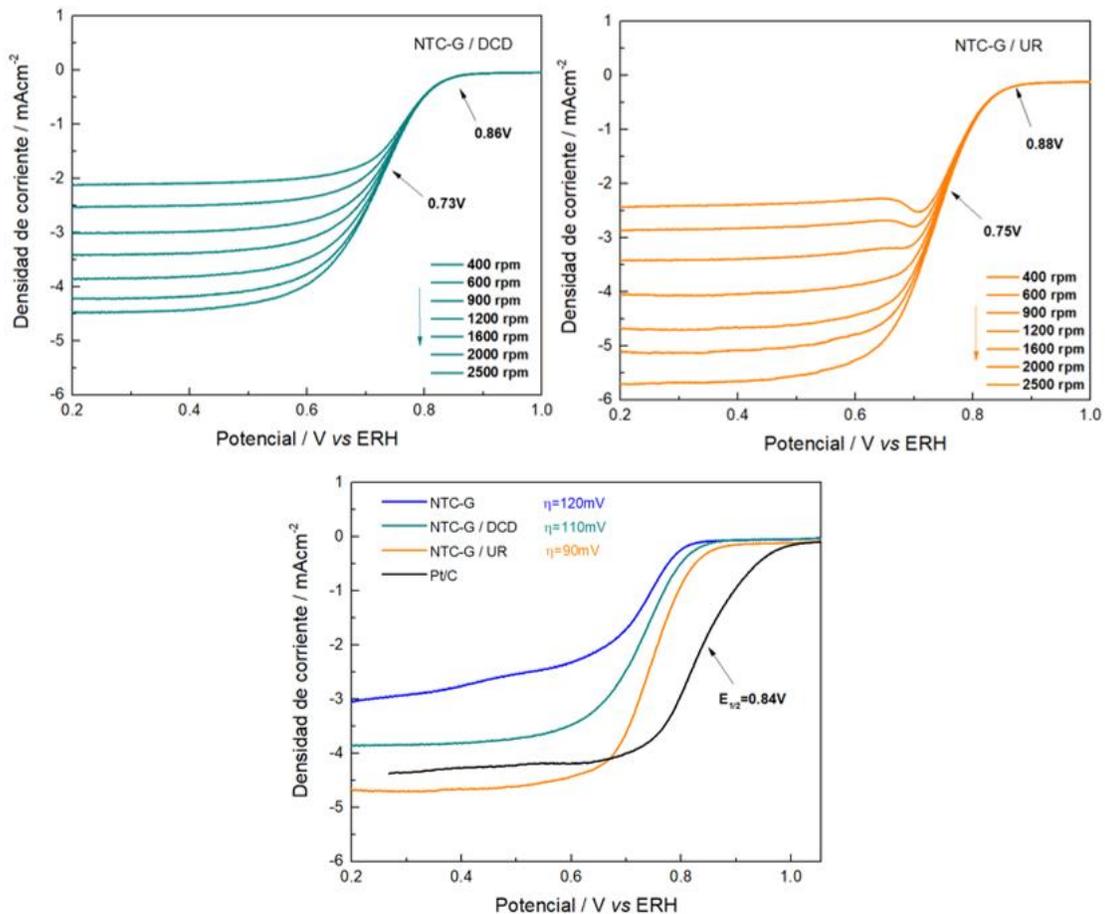


Figura 17. Voltamperogramas obtenidos mediante electrodo de disco rotatorio en medio alcalino del compósito dopado mediante precursores de N: Diciandiamida, y Urea. Grafico comparativo de la actividad RRO a 1600rpm.

3.3 Dopaje de N y S en Compósito NTC-G

3.3.1 Resultados RAMAN

Los dopajes del compósito mediante los precursores de nitrógeno y azufre mostraron un decremento de la presencia de cantidad de defectos al igual que el grupo anterior de dopajes esto debido a la reducción de los grupos funcionales centrados en oxígeno, sin embargo tanto el dopaje mediante Tiourea y el de Tiocianato de amonio muestran un grado relativo de defectos mayor que los precursores discutidos en la sección 3.2.1 (Precursores de N).

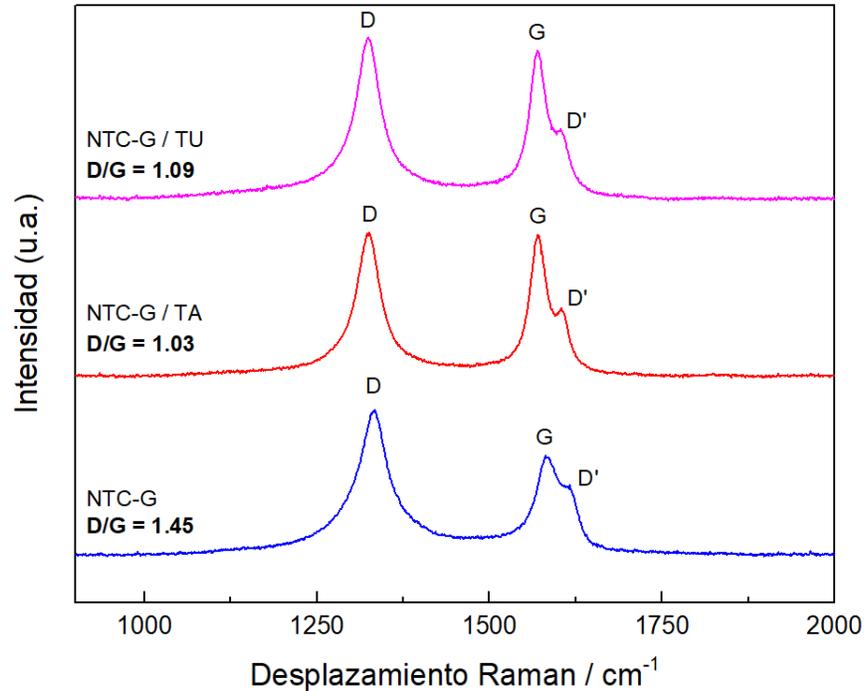


Figura 18. Espectro RAMAN correspondiente a compuesto NTC-G, y compuesto dopado mediante precursores de N y S (Tiourea, Tiocianato de amonio).

3.3.2 Resultados BET

La isoterma de adsorción-desorción del material compuesto NTC-G dopado mediante precursores de N y S, se muestra en la Figura 19. Esta mostró un comportamiento típico de una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV y una histéresis del tipo H3 al igual que el material previo a su dopaje, y al ser dopado mediante el uso de agentes precursores exclusivos de N, lo cual aparentemente no modifica las propiedades texturales del material. Sin embargo, el material compuesto resultante del dopado mediante precursores de N y S aumentó el valor de área superficial específica lo que puede llegar a contribuir de manera positiva en un sistema ZAB.

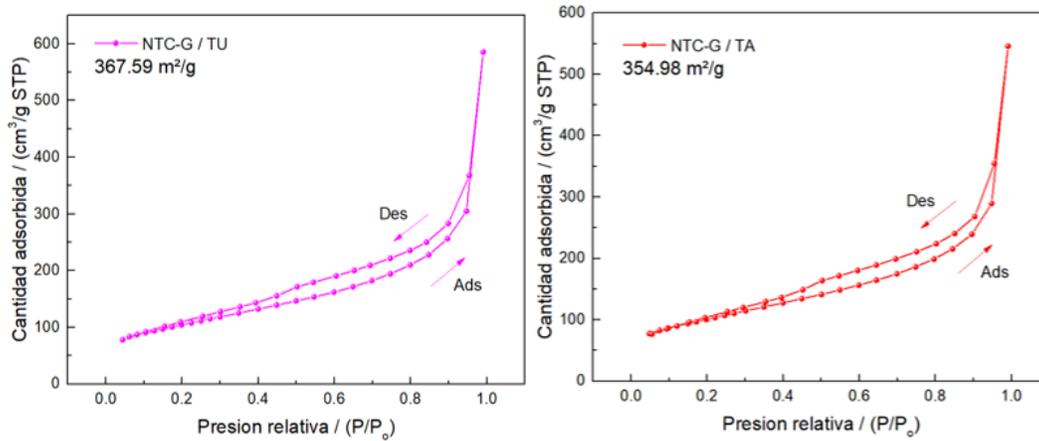


Figura 19. Área superficial BET para el compuesto dopado mediante precursores de N y S: Tiourea, y Tiocianato de amonio.

3.3.3 Resultados de microscopia electrónica de barrido y de transmisión

La Figura 20 muestra las micrografías obtenidas por SEM del material compuesto dopado mediante precursores de N y S (Tiocianato de amonio, y tiourea). En ellas es posible observar que no existe un cambio aparente en cuanto a la distribución de los NTC a lo largo de la matriz de grafeno, ya que esta se observa distribuida de manera homogénea al igual que el material compuesto previo a su dopaje, por ello las variaciones en los valores de área superficial específica BET no sufren un cambio grande, y conservan el mismo tipo de isoterma.

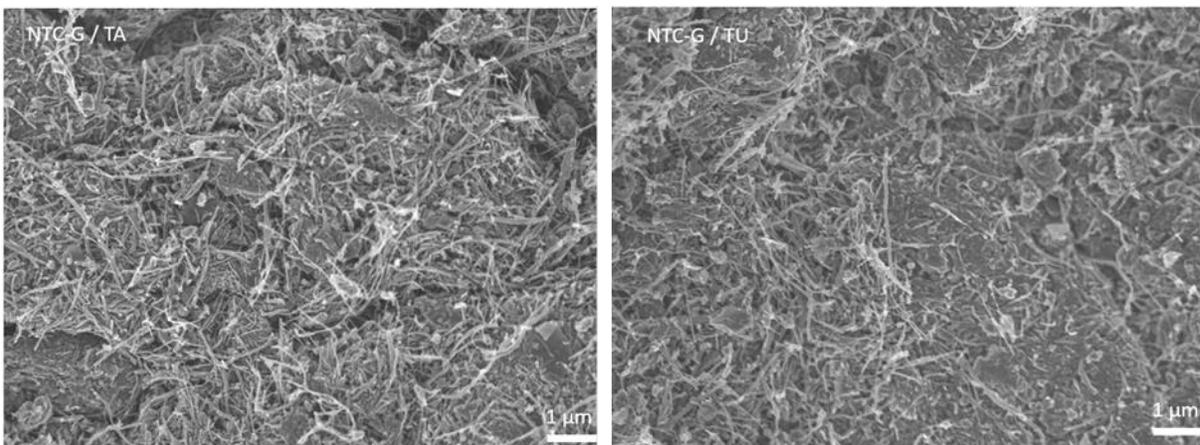


Figura 20. Imágenes SEM para el compuesto dopado mediante precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Tiourea

La Figura 21 muestra las micrografías obtenidas mediante TEM para el compuesto dopado mediante precursores de N y S, en ellas se aprecia una modificación similar a la que presentaron los dopajes discutidos en la sección 3.2.3. Se logran apreciar decoraciones amorfas y modificaciones sobre la superficie de los NTC del compuesto, que resultan de las interacciones de los componentes del compuesto, y del tratamiento térmico al que fue sometido.

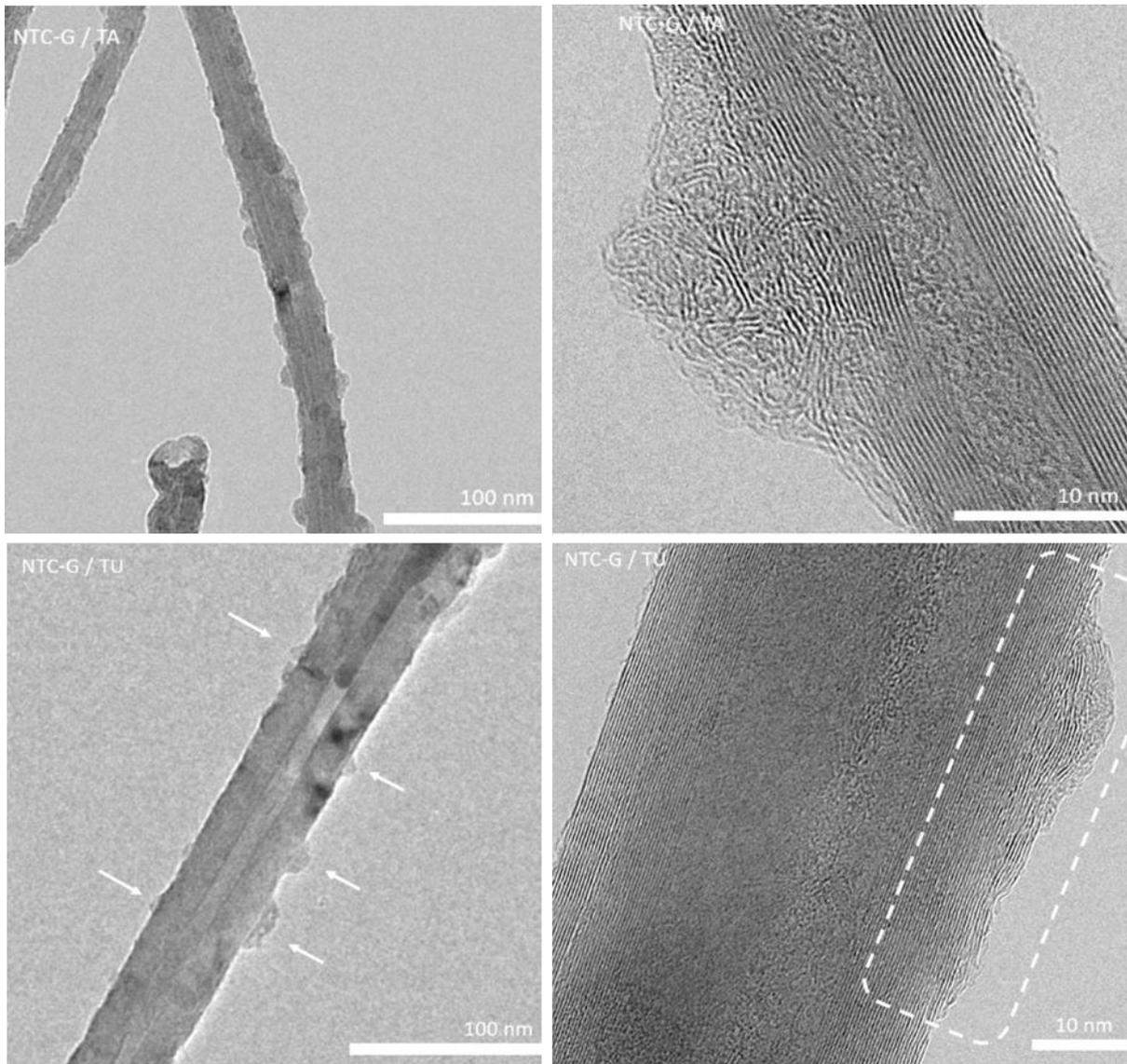


Figura 21. Imágenes TEM para el compuesto dopado mediante precursores de N y S:
Tiocianato de amonio y Urea

3.3.4 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x

El espectro XPS N1s y S2p deconvolucionado se muestra en la Figura 22. En ella se confirma la presencia tanto de átomos de nitrógeno como de azufre en el material compuesto. El dopaje mediante el uso de tiourea como precursor de N y S presentó un porcentaje atómico de nitrógeno 2.89% con mayor abundancia de la especie N-piridínico, mientras que el dopaje mediante el uso de tiocianato de amonio presentó un porcentaje atómico de 3.12% con mayor abundancia de la especie de N-piridínico. Los porcentajes atómicos de azufre presentes en la red de carbono del material compuesto dopado mediante tiourea y tiocianato de amonio fueron de 0.78% y 0.73% respectivamente, ambos con mayor abundancia de especie C-S-C.

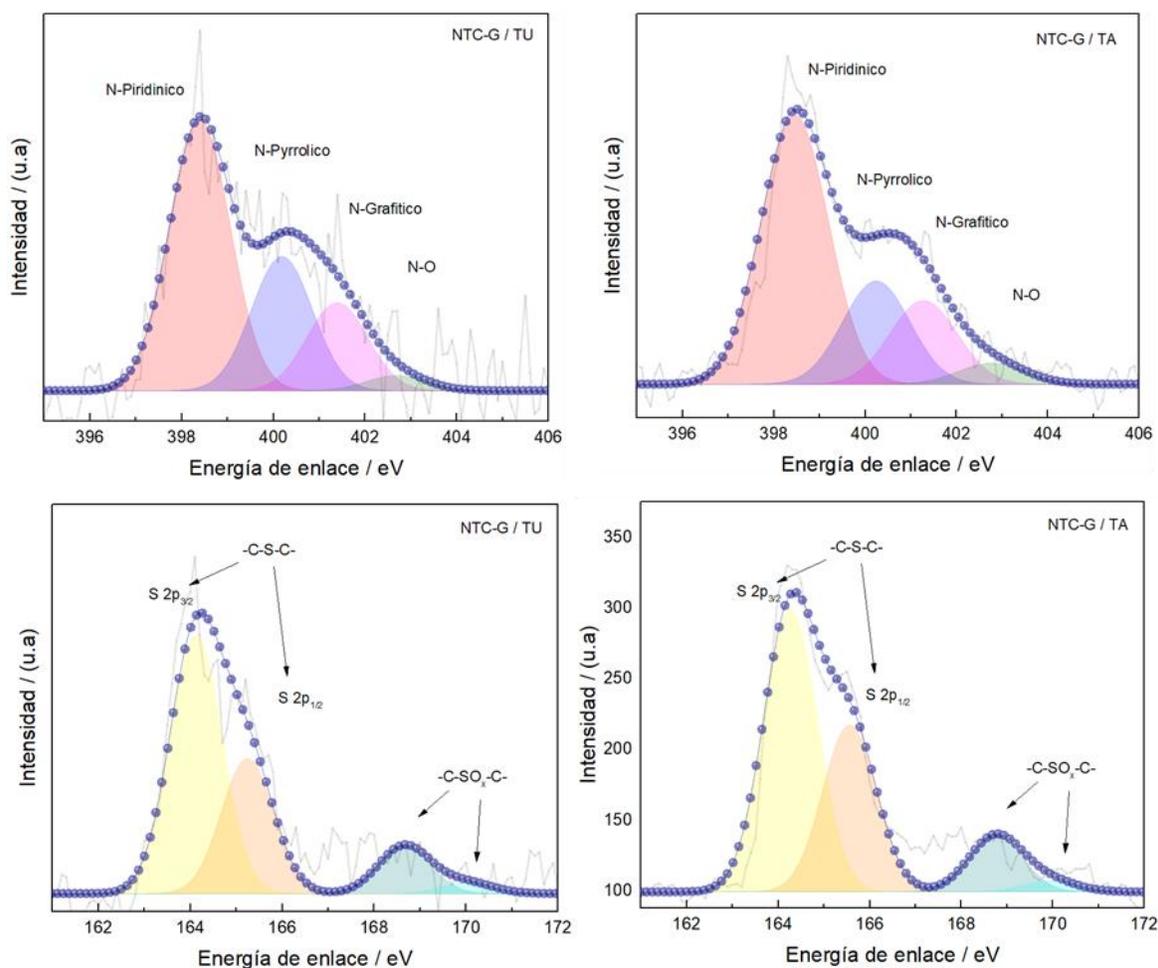


Figura 22. Espectros XPS N1s y S2p deconvolucionados del compuesto dopado mediante precursores de N y S: Tiourea, y Tiocianato de amonio.

3.3.5 Resultados de pruebas de media celda

Los resultados electroquímicos del material compuesto dopado con precursores de N y S obtenidos mediante la técnica de voltamperometría lineal de disco rotatorio (Figura 23) mostraron una mejora en la actividad catalítica del material respecto al mismo previo a su dopaje. Estas mejoras implican la obtención de valores de densidad de corrientes superiores, menor sobrepotencial y valores de potencial de inicio que se aproximan en mayor medida a los obtenidos mediante catalizadores de referencia como lo es el Pt/C. Esto se debe al efecto sinérgico que se genera por la presencia del N y S, ya que el nitrógeno brinda actividad catalítica sobre la RRO y el S disminuye las energías de adsorción de especies de oxígeno, lo que resulta benéfico para llevar a cabo esta reacción.

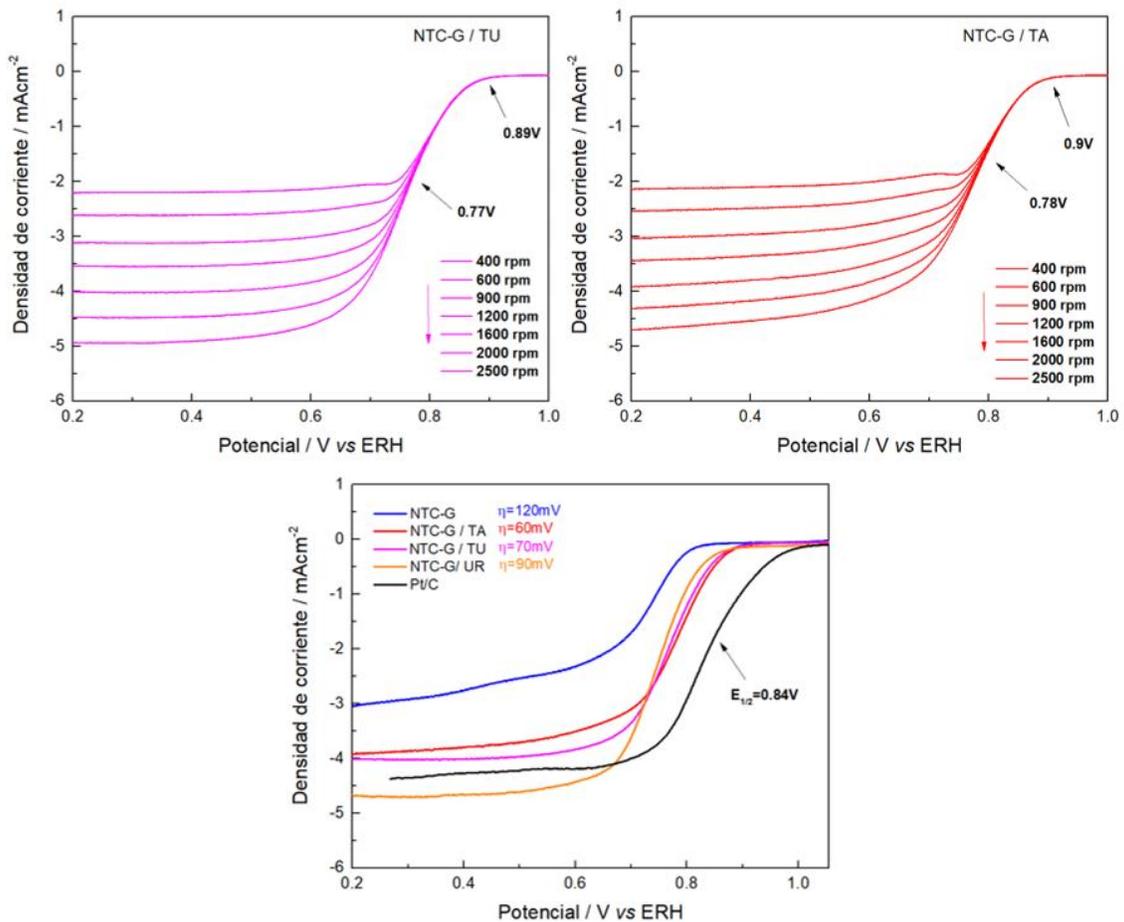


Figura 23. Voltamperogramas obtenidos mediante electrodo de disco rotatorio en medio alcalino del compuesto dopado mediante precursores de N y S: Tiourea, y Tiocianato de amonio. Tabla comparativa de la actividad ORR a 1600rpm.

3.4 Dopaje de N y S con dos precursores en Compósito NTC-G

3.4.1 Resultados BET

La isoterma de adsorción-desorción del material compósito NTC-G dopado mediante la mezcla precursores de N y S, se muestra en la Figura 24. Al igual que los materiales anteriormente expuestos estos mostraron un comportamiento típico de una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV y una histéresis del tipo H3. Los valores de área superficial específica BET para el compósito dopado mediante la mezcla de tiocianato de amonio con urea y mediante la mezcla de tiourea y urea fueron de $328.48\text{m}^2/\text{g}$ y $356.55\text{m}^2/\text{g}$ respectivamente. La presencia de la urea en la mezcla de precursores provocó una ligera disminución del área superficial específica respecto a las áreas superficiales obtenidas por los dopajes mediante tiocianato de amonio y tiourea por si solos. Sin embargo, los valores de área superficial específica siguen siendo altos.

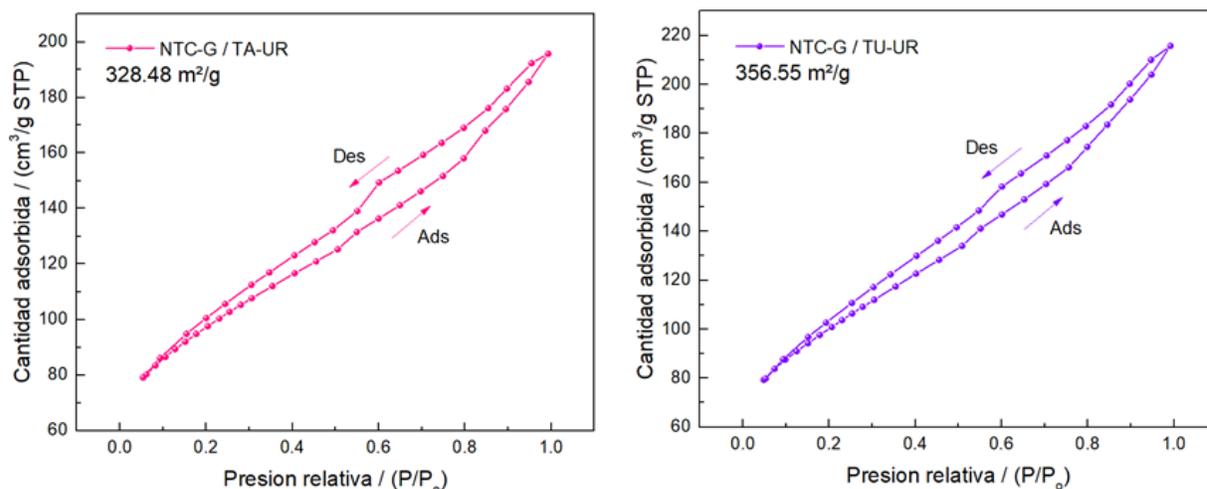


Figura 24. Área superficial BET para el compósito dopado mediante múltiples precursores de N y S: Mezcla de tiocianato de amonio y urea, y mezcla de tiourea y urea.

3.4.2 Resultados de microscopia electrónica de barrido y de transmisión.

La Figura 25 muestra las micrografías obtenidas mediante la técnica SEM de los materiales dopados mediante la mezcla de precursores de N y S (tiocianato de amonio-urea, y tiourea-urea). En ellas se observa que la distribución homogénea del material al igual que el material compuesto previo a su dopaje, por ello las variaciones en los valores de área superficial específica BET se conservan similares.

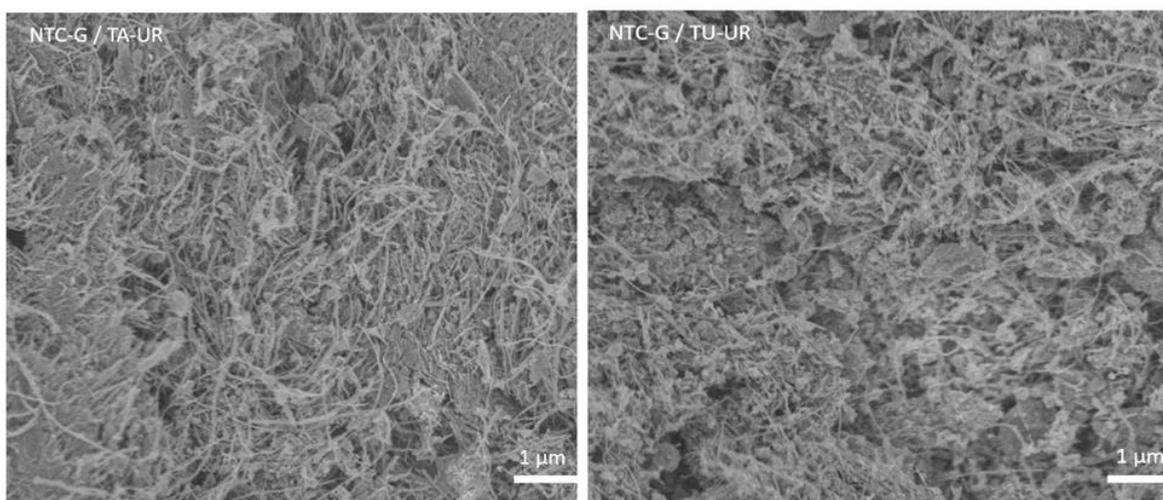


Figura 25. Imágenes SEM del compuesto dopado mediante múltiples precursores de N y S: Mezcla de tiocianato de amonio y urea, y mezcla de tiourea y urea.

En la Figura 26 se encuentran las imágenes obtenidas mediante TEM para la mezcla de precursores de N y S, a diferencia de los dopajes mostrados con anterioridad en este trabajo, las paredes de los nanotubos no presentaron decoraciones en forma de protuberancias amorfas. Tanto para el dopaje TU-UR y TA-UR, se observó un cambio sobre la superficie de los NTC que integran el compuesto, presentando regiones amorfas o exfoliaciones en la superficie de los mismos.

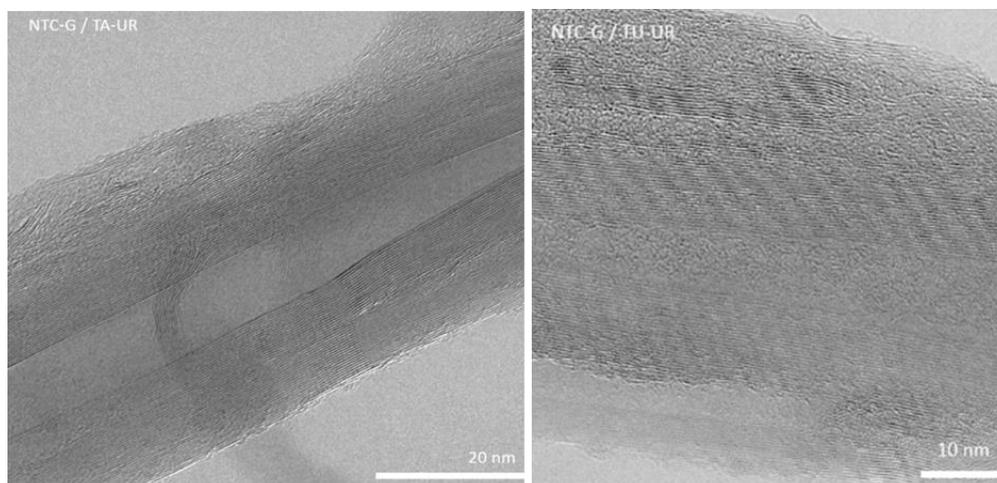


Figura 26. Imágenes TEM del compuesto dopado mediante múltiples precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Urea, Tiourea y Urea.

3.4.3 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x

El espectro XPS N1s y S2p deconvolucionado se muestra en la Figura 27. Los espectros permiten confirmar la presencia tanto de átomos de nitrógeno como de azufre en el material compuesto. El dopaje de N mediante el uso de la mezcla de precursores presentó un porcentaje atómico de 3.64% para la mezcla TA-UR con mayor abundancia de la especie N-piridínico, mientras que el dopaje TU-UR presentó un porcentaje atómico de 2.72% con mayor abundancia de la especie de N-piridínico. Los porcentajes atómicos de azufre presentes en la red de carbono del material compuesto TA-UR y TU-UR fueron 1.36% y 1.4% respectivamente. El dopaje mediante la mezcla TU-UR presentó una abundancia notoria en la especie C-S-C, la cual permite la reducción en la energía de adsorción de oxígeno.

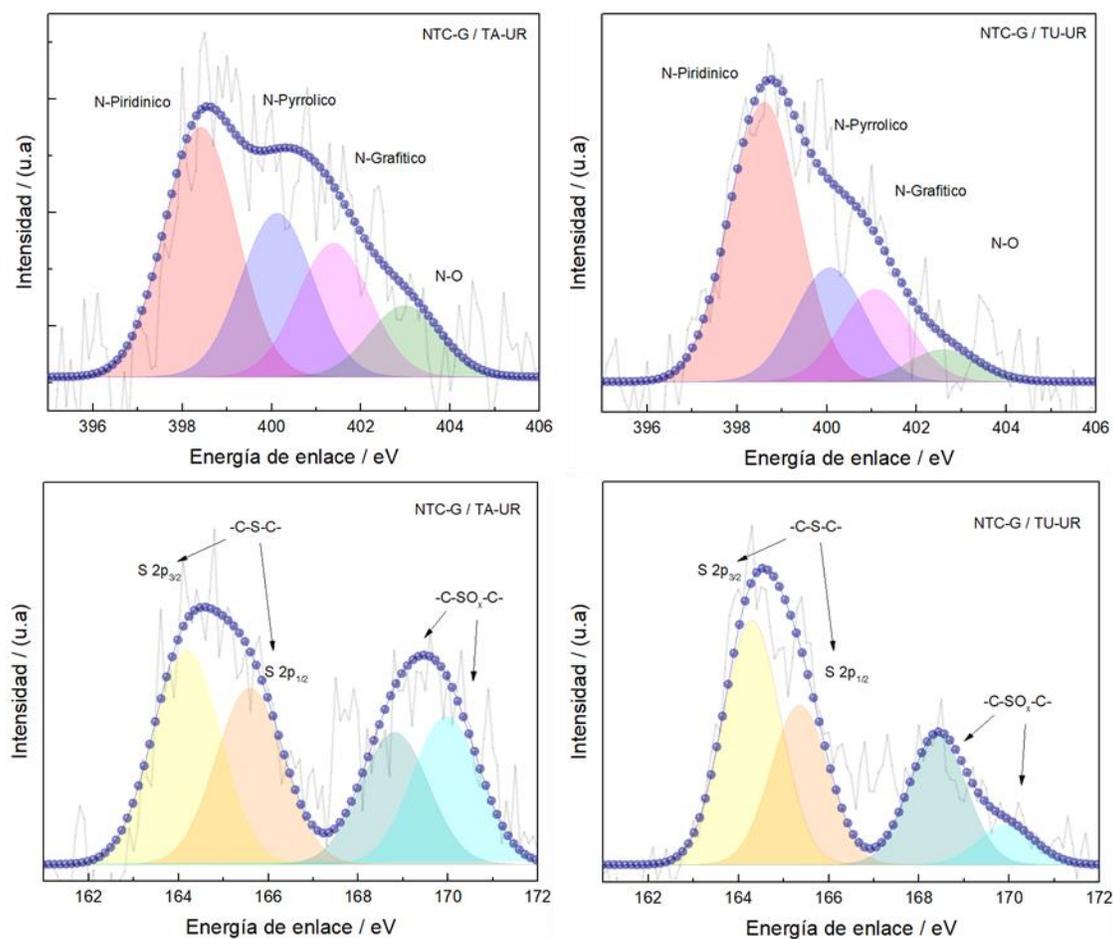


Figura 27. Espectros XPS N1s y S2p deconvolucionados del compuesto dopado mediante múltiples precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Urea, Tiourea y Urea

3.4.4 Resultados de pruebas de media celda

Los resultados obtenidos mediante las voltamperometrías lineales mediante electrodo de disco rotatorio se muestran en la Figura 28. El dopaje TU-UR mostró el mejor desempeño como catalizador hacia la RRO, superando los valores de densidad de corriente obtenidos mediante los dopajes con precursores de N, e incluso aproximándose más al catalizador de referencia Pt/C con un sobrepotencial de 60mV.

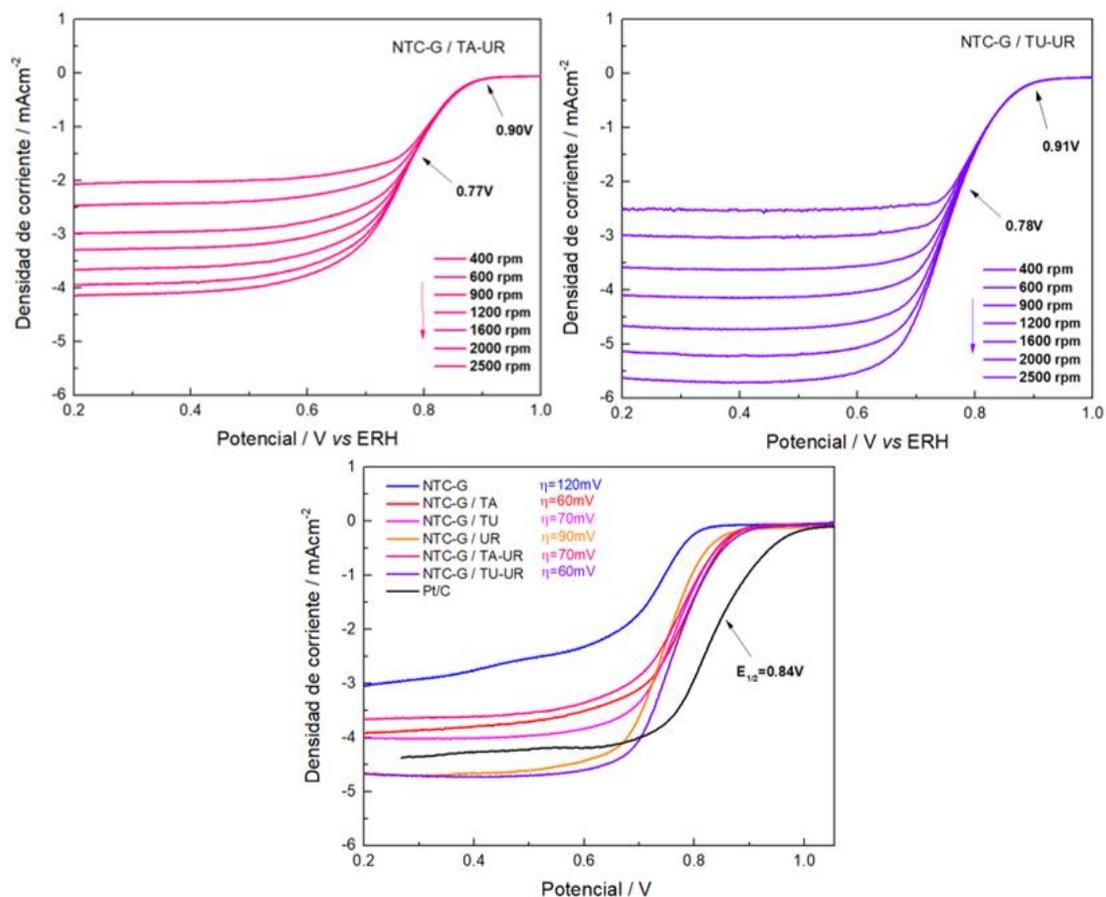


Figura 28. Voltamperogramas obtenidos mediante electrodo de disco rotatorio en medio alcalino del compuesto dopado mediante múltiples precursores de N y S: Tiocianato de amonio y Urea, Tiourea y Urea. Grafico comparativo de la actividad RRO a 1600rpm

3.5 Dopaje de N y S con la mezcla de precursores en de NTC y Grafeno

3.5.1 Resultados BET

En la Figura 29 se muestran las isothermas de adsorción-desorción BET de los NTC dopados mediante la mezcla de precursores TU-UR, y el grafeno dopado mediante los mismos. En ellas es notable que el área superficial específica del grafeno dopado es superior en gran medida a la de los NTC dopados, con valores de área de $492.65\text{m}^2/\text{g}$ y $149.34\text{m}^2/\text{g}$ respectivamente. Al comparar las isothermas previamente mencionadas con la isoterma del material compuesto dopado mediante la mezcla de precursores TU-UR, se observa que el

material adquiere un área superficial específica con un valor intermedio a sus componentes que lo integran, con un valor de $356.55\text{m}^2/\text{g}$.

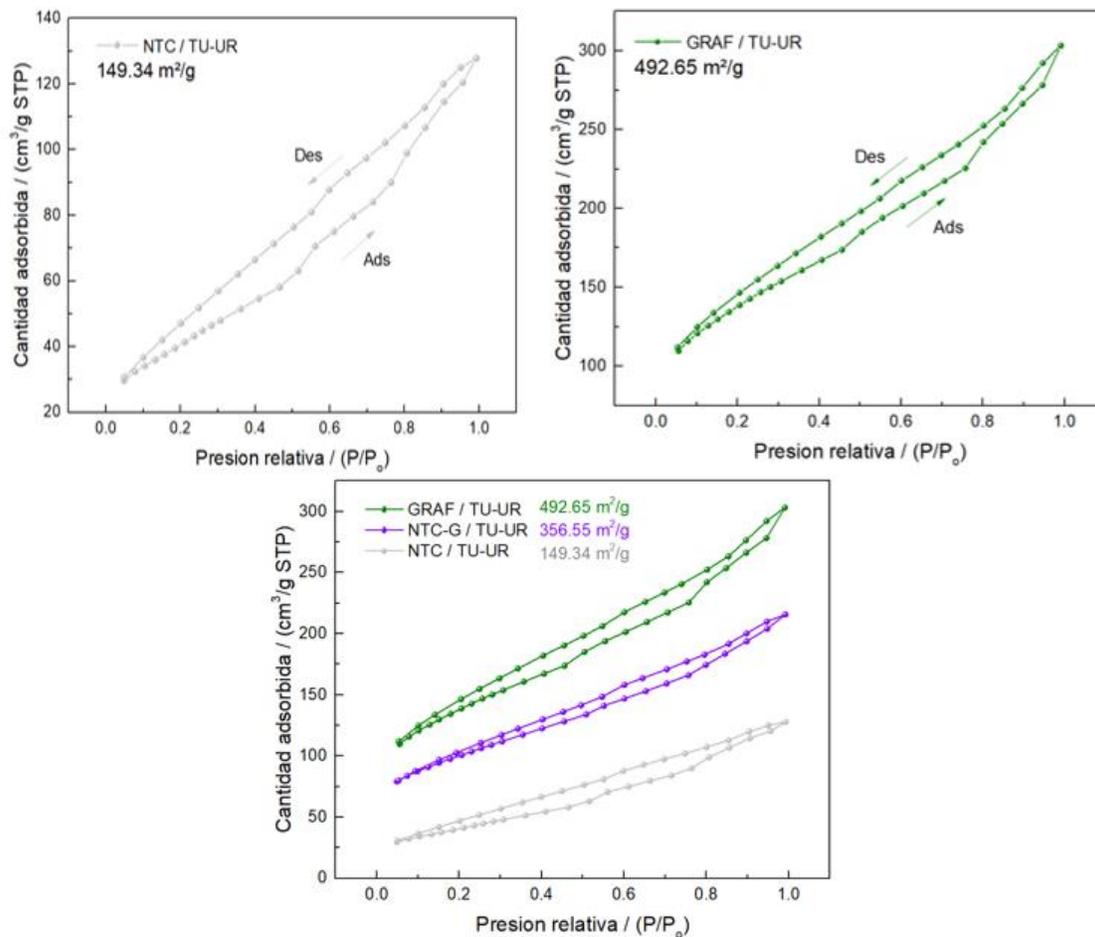


Figura 29. Áreas superficiales BET de: Nanotubos de carbono dopados (TU-UR), Grafeno dopado (TU-UR), y Grafico comparativo respecto al Compósito dopado (TU-UR)

En la

Tabla 2 se muestran los valores de áreas superficiales específicas obtenidas mediante la técnica BET para todos los materiales estudiados en este trabajo, en ella es posible identificar que los dopajes con contenidos de N y S muestran valores superiores de área superficial respecto a los que solo generan dopaje con N.

Tabla 2. Resumen de los valores de área superficial BET

Material	Area superficial BET (m ² /g)
NTC-G	345.88
NTC-G / DCD	313.46
NTC-G / UR	296.32
NTC-G / TU	367.58
NTC-G / TA	354.98
NTC-G / TA-UR	328.48
NTC-G / TU-UR	356.55
GRAF / TU-UR	492.65
NTC / TU-UR	149.34

3.5.2 Resultados de microscopia electrónica de barrido y de transmisión.

La Figura 30. Muestra las micrografías obtenidas mediante SEM del grafeno dopado mediante la mezcla de precursores TU-UR y los NTC dopados mediante la mezcla de precursores TU-UR. Analizando la micrografía del grafeno dopado, se logra observar un cambio en la morfología respecto a la mostrada en la Figura 9 donde se presentaba el grafeno previo a su dopaje, este adquirió una morfología tipo granular con aglomeraciones de tamaños variados.

En el caso del dopaje sobre los nanotubos de carbono, no se aprecia un cambio aparente sobre su distribución, ni en la morfología de los mismos.

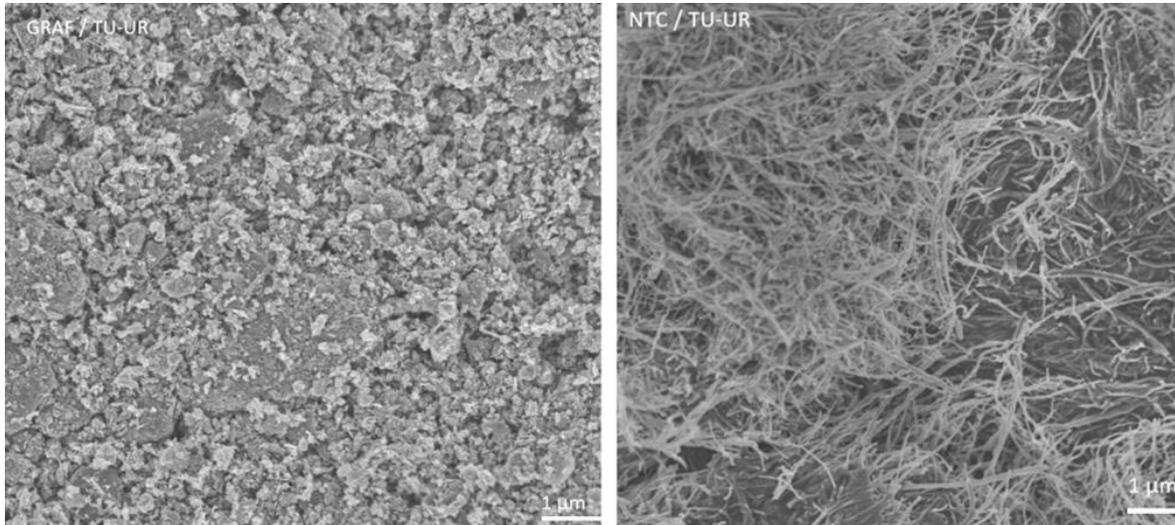


Figura 30. Imágenes SEM de: Nanotubos de carbono dopados (TU-UR), y Grafeno dopado (TU-UR)

En la Figura 31 Se muestran las micrografías obtenidas mediante TEM, de los NTC de carbono dopados mediante la mezcla de precursores TU-UR, y el grafeno dopado mediante la misma mezcla de precursores. Los nanotubos de carbono dopados, no muestran una modificación notoria en su superficie como la que se mostraba al ser integrado con grafeno en la formación del material compósito NTC-G. En el caso del grafeno dopado, este sufrió una modificación significativa, pasando de ser un material con planos muy bien definidos a presentar regiones totalmente amorfas, esto permite concluir que las decoraciones sobre los nanotubos de carbono observadas en dopajes del compósito, son resultado de la interacción

de las nanoplaquetas de grafeno con los NTC al formar el compuesto NTC-G y llevarlo al tratamiento térmico para su dopaje.

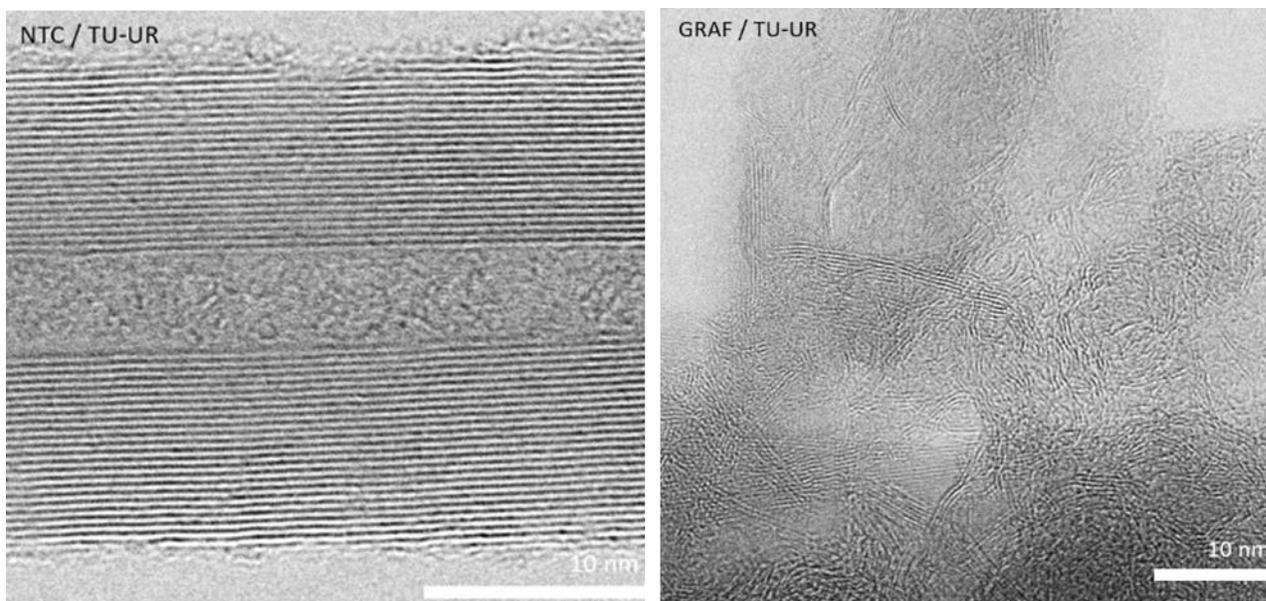


Figura 31. Imágenes TEM de: Nanotubos de carbono dopados (TU-UR), y Grafeno dopado (TU-UR)

3.5.3 Resultados de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x

Los espectros XPS N1s y S2p deconvolucionados se muestran en la Figura 32. El dopaje de N mediante el uso de la mezcla de precursores en NTC y en grafeno presentó un porcentaje atómico de 5.22% y 3.65% respectivamente, con mayor abundancia de la especie de N-piridínico. Esto permite observar que el dopaje es preferencial en los NTC. Respecto a los porcentajes atómicos de azufre presentes en la red de carbono del material 1.41% para los NTC y 1.43% para el grafeno. El dopaje en el grafeno mediante la mezcla TU-UR presentó una abundancia notoria en la especie C-S-C, mientras que para los NTC de carbono dopados la especie C-SO_x-C presentó una abundancia del 67.89%.

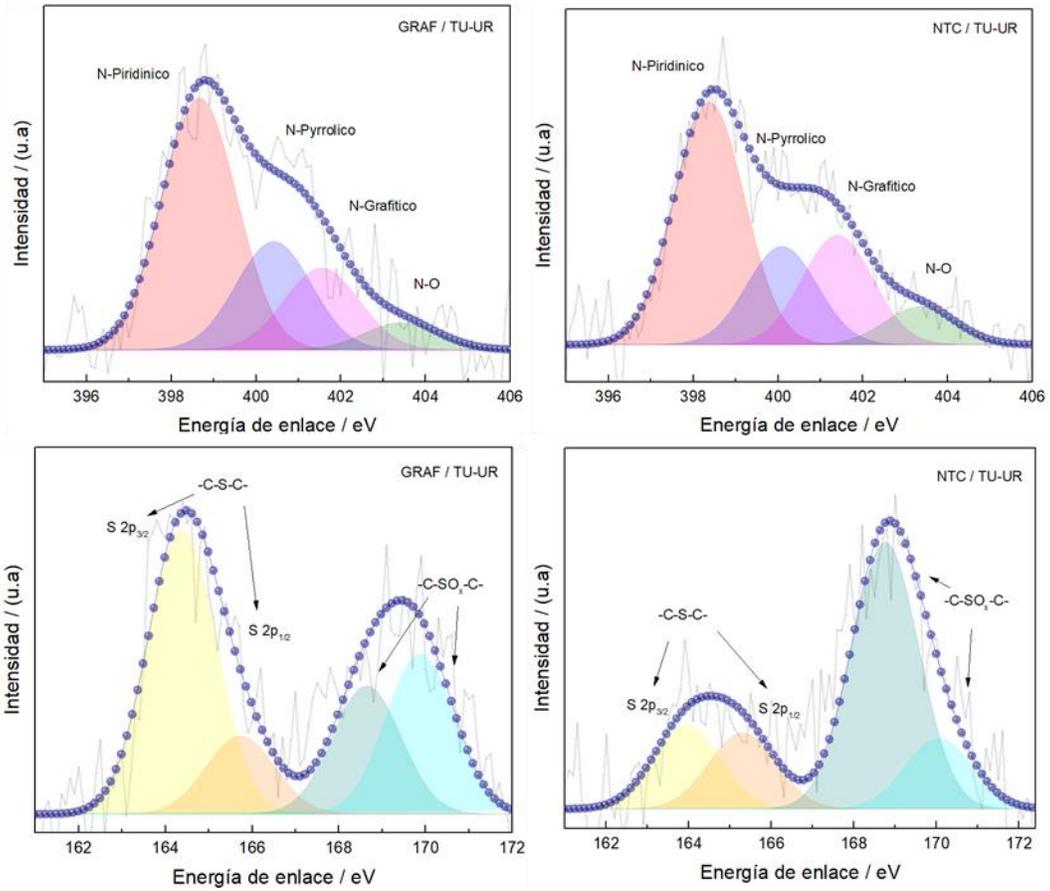


Figura 32. Espectros XPS N1s y S2p deconvolucionados de: Grafeno dopado (TU-UR), y Nanotubos de carbono dopados (TU-UR)

La Tabla 3. Resume los resultados obtenidos mediante la técnica XPS, de los porcentajes atómicos de N y S presentes en los dopajes de todos los materiales estudiados en el presente trabajo, en ella se observa que el porcentaje atómico de nitrógeno no supera el 8%, y la especie de nitrógeno con mayor abundancia para todos los casos, es el N-Piridínico, esto es de gran interés ya que esta especie brinda la actividad catalítica hacia la RRO. En el caso del porcentaje atómico de azufre presente en los dopajes, este no excedió el 2% siendo los dopajes mediante la mezcla de precursores de N y S los que lograron un mayor grado de dopaje con un porcentaje de aproximadamente 1.4% con mayor abundancia de la especie C-S-C para la mayoría de los casos. Especie responsable de disminuir la energía de adsorción del oxígeno.

Tabla 3. Resumen de los porcentajes de contenido de N y S presentes en los materiales dopados, obtenida mediante XPS.

Material	%Ntotal	%Stotal	N-Piridínico	N-Pirrolítico	N-Grafitico	N-O	C-S-C	C-SO _x -C
NTC-G / DCD	7.09	-	55.64	13.79	22.70	7.87	-	-
NTC-G / UR	5.27	-	42.75	22.64	27.11	7.50	-	-
NTC-G / TU	2.89	0.78	53.28	26.42	17.33	2.97	86.88	13.12
NTC-G / TA	3.12	0.73	56.43	21.62	17.55	4.40	86.96	13.04
NTC-G / TA-UR	3.64	1.36	42.40	26.47	21.62	9.51	58.21	41.79
NTC-G / TU-UR	2.72	1.41	53.96	22.00	17.84	6.20	70.40	29.60
GRAF / TU-UR	3.65	1.43	53.73	23.09	17.41	5.77	55.68	44.32
NTC / TU-UR	5.22	1.21	53.99	22.00	17.84	6.17	32.11	67.89

3.5.4 Resultados de pruebas de media celda

La Figura 33. Muestra los resultados de las voltamperometrías de disco rotatorio del dopaje dual TU-UR realizado sobre los NTC y el grafeno, así como un contraste de estos dopajes con respecto al compuesto NTC-G / TU-UR. En dicha comparativa se logra observar como la integración de NTC y grafeno en conjunto es superior a los dopajes sobre los componentes del mismo por si solos, esto se debe a que el compuesto presenta una mejor dispersión del material lo que permite el flujo de especies de oxígeno a través de él y un mayor acceso de dichas especies a los sitios catalíticos.

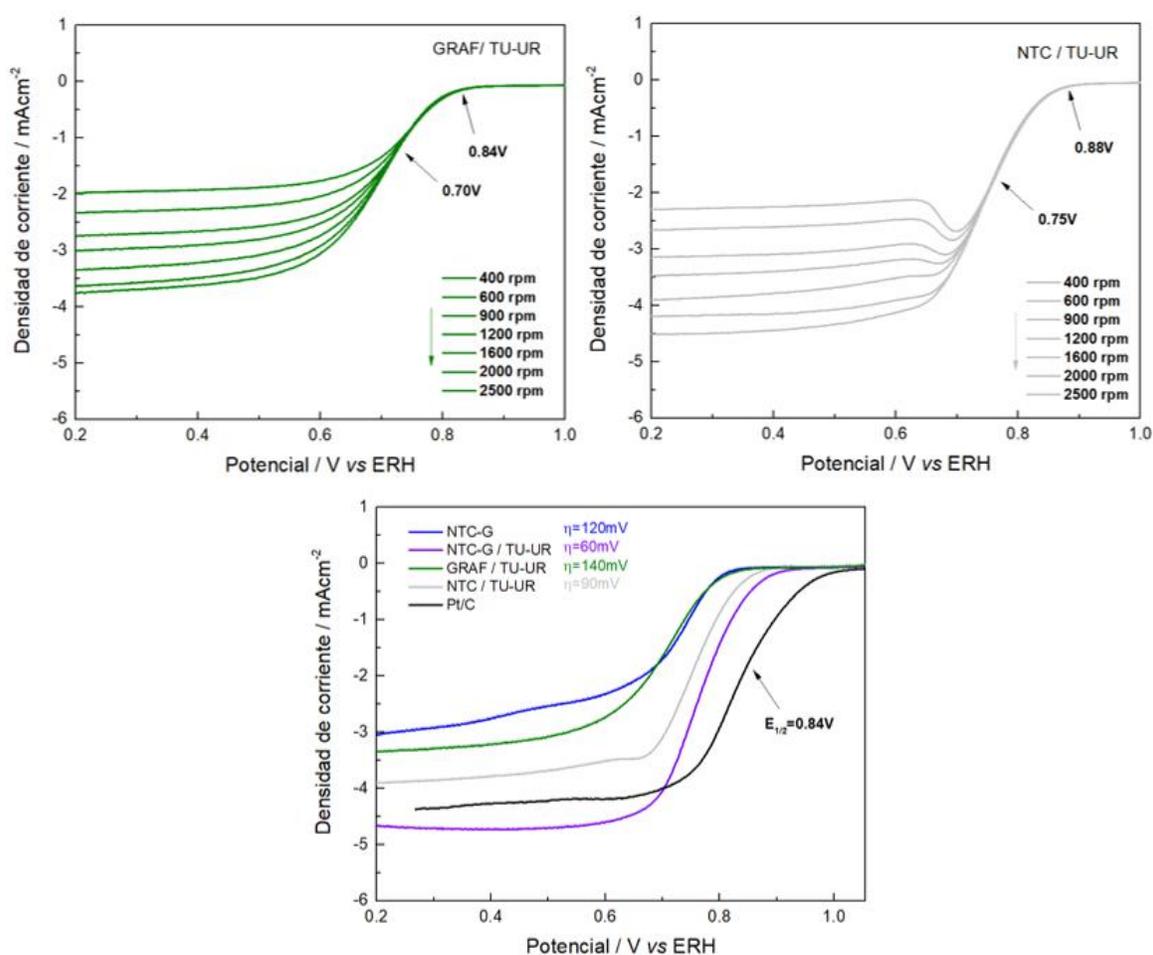


Figura 33. Voltamperogramas obtenidos mediante electrodo de disco rotatorio en medio alcalino de: Grafeno dopado (TU-UR), Nanotubos de carbono dopados (TU-UR). Grafico comparativo de la actividad ORR a 1600rpm.

La Tabla 4 resume los valores de las caracterizaciones electroquímicas para todos los materiales estudiados en el presente trabajo. En ella se puede apreciar un efecto positivo hacia la RRO en todos los dopajes, incrementando las densidades de corriente del material compuesto, disminuyendo su sobrepotencial respecto al $E_{1/2}$ del catalizador de referencia Pt/C, y una tendencia a aproximarse al mecanismo de RRO vía $4e^-$. El material que presentó los mejores resultados fue el compuesto NTC-G dopado mediante la mezcla de precursores TU-UR, con un número de electrones transferidos calculados de 3.8, un sobrepotencial de 60mV respecto al Pt/C y una corriente límite de -4.7 mAcm^{-2} .

Tabla 4. Tabla resumen de los valores obtenidos mediante las voltamperometrías lineales a 1600RPMs y mediante análisis Koutecky-Levich.

Material	Onset potential (V)	$E_{1/2}$ (V)	Corriente límite (mAcm^{-2})	# e^- transferidos
NTC-G	0.83	0.70	-3.51	2.7
NTC-G / DCD	0.86	0.73	-3.86	3.3
NTC-G / UR	0.88	0.75	-4.68	3.4
NTC-G / TU	0.89	0.77	-4.01	3.3
NTC-G / TA	0.90	0.78	-3.92	3.3
NTC-G / TA-UR	0.88	0.75	-3.90	3.3
NTC-G / TU-UR	0.91	0.78	-4.70	3.8
GRAF / TU-UR	0.84	0.70	-3.33	3.4
NTC / TU-UR	0.88	0.75	-3.90	3.8
Pt/C	1.02	0.84	-4.36	4.0

3.5.5 Pruebas en prototipo de batería Zn-aire

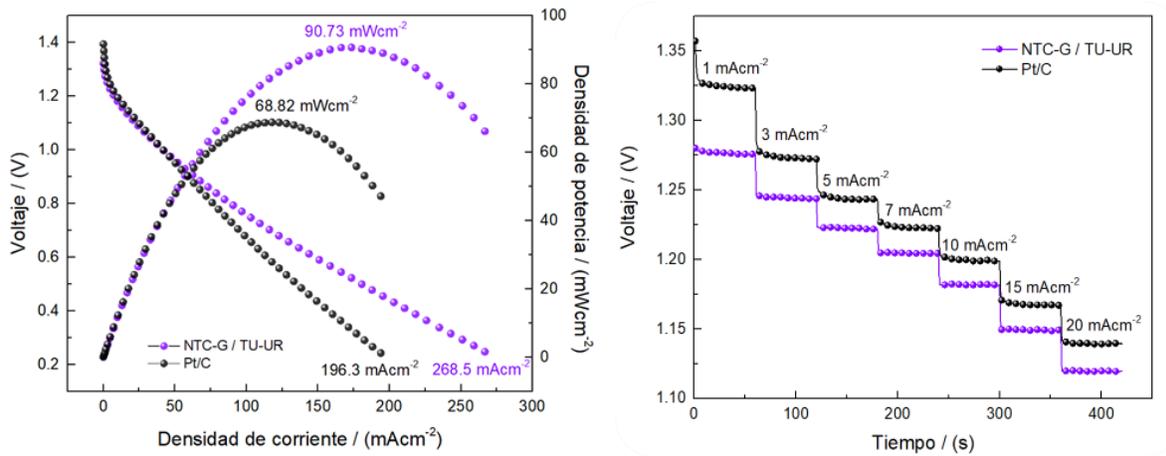


Figura 34. Curva de polarización y potencia, y curva de estabilidad para el compuesto dopado mediante la mezcla de precursores TU-UR

La Figura 34 muestra los resultados obtenidos a partir de pruebas realizadas con el compuesto NTC-G dopado mediante la mezcla de precursores TU-UR realizadas sobre un prototipo de batería Zn-aire. En la primer curva de polarización y de potencia se observa un desempeño superior del NTC-G / TU-UR respecto al catalizador de referencia Pt/C, con valores de densidad de potencia de hasta 90.73mWcm⁻² y densidades de corriente de 268.5 mAcm⁻². Respecto a la curva de estabilidad el material compuesto NTC-G / TU-UR exhibió una buena estabilidad al demandarle diferentes valores de corriente.

Conclusiones

Los resultados de microscopía electrónica de barrido y transmisión muestran buena dispersión entre los nanotubos de carbono y grafeno, lo cual sugiere una buena interacción entre ambas estructuras, así como modificaciones en la superficie de los nanotubos de carbono, las cuales fueron generadas por el tratamiento oxidativo. Estas a su vez fueron corroboradas mediante espectroscopía Raman y XPS, además de su efecto directo en la cantidad y tipo de dopaje alcanzado.

Concerniente a los agentes dopantes, la urea y tiourea mostraron una mayor incorporación de nitrógeno en sus formas piridínicas y cuaternarias, las cuales son claves para un mayor desempeño electrocatalítico.

Los resultados electroquímicos señalan una clara presencia de los heteroátomos dentro de las estructuras de carbono, ya que todos los materiales dopados muestran un mecanismo de reducción de oxígeno cercano a los 4 electrones, en cambio, el compuesto sin dopar exhibe una vía de 2 electrones, la cual es típica de los materiales carbonosos.

Concerniente al efecto sinérgico entre ambas estructuras, usando el mejor sistema de dopaje (Urea-Tiourea), la actividad electrocatalítica desplegada en su forma individual es menor a la mostrada en conjunto, lo cual corrobora la hipótesis, además de sustentar el uso de este tipo de materiales de manera conjunta.

Respecto al desempeño en batería, el compuesto dopado con Tiourea y Urea mostró una densidad de potencia máxima de más de 20 mW/cm^2 mayor a la exhibida por el catalizador comercial de P/C, así como una densidad de corriente de 268 mA/cm^2 a 0.2, lo cual implica una superioridad de más de 70 mA/cm^2 respecto al metal noble, con una capacidad específica de 807 mAh/g .

Anexos A – Perfiles de N_2 y O_2 de los diferentes materiales estudiados.

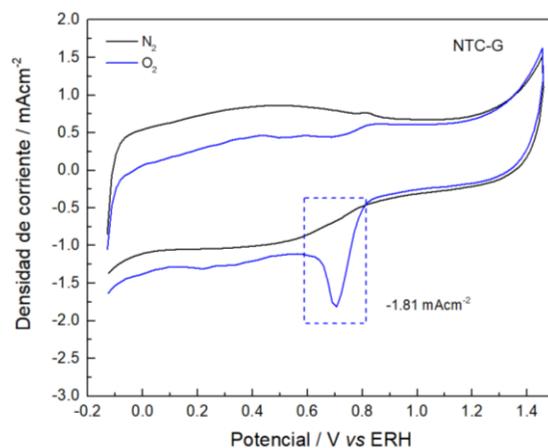


Figura 35. Perfil de O_2 y N_2 del material compuesto NTC-G

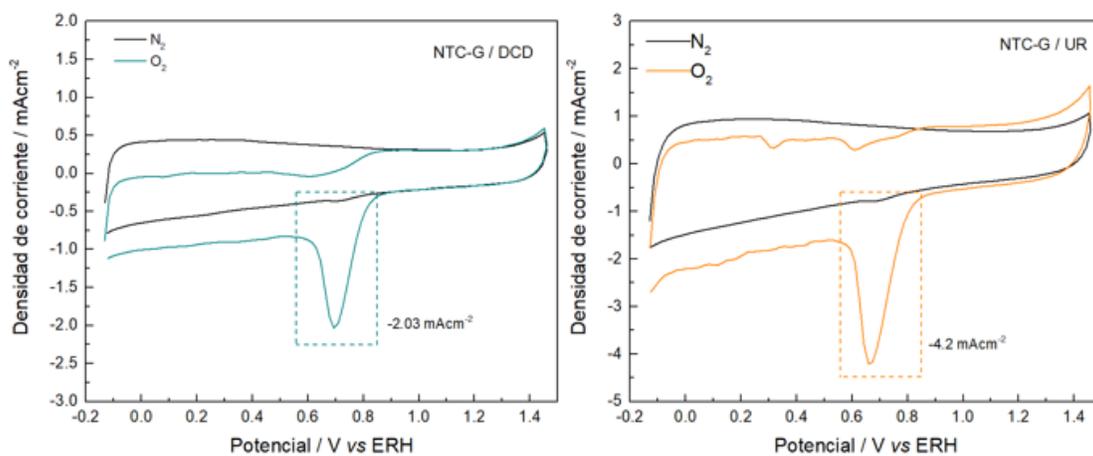


Figura 36. Perfiles de O_2 y N_2 del material compuesto NTC-G dopado mediante precursores de N (diciandiamida, urea)

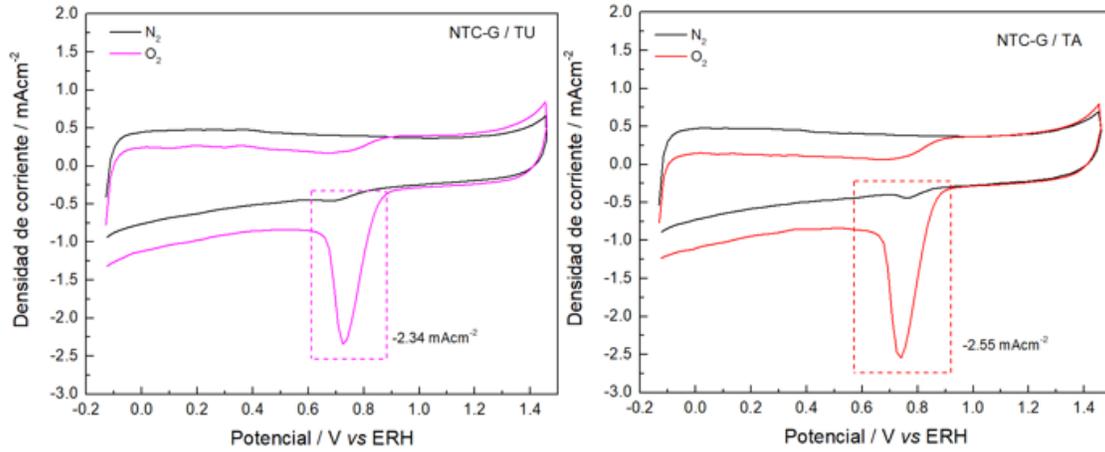


Figura 37. Perfiles de O₂ y N₂ del material compósito NTC-G dopado mediante precursores de N y S (tiourea, tiocianato de amonio)

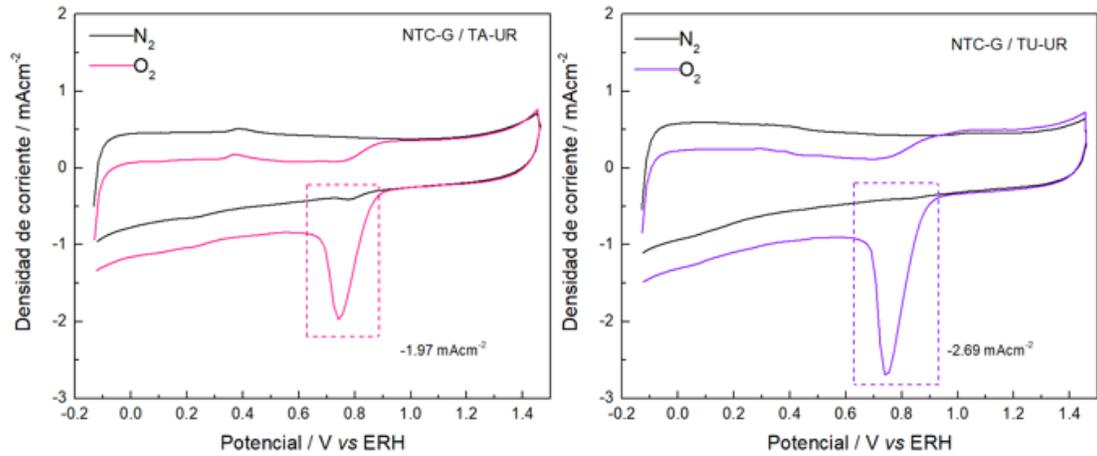


Figura 38. Perfiles de O₂ y N₂ del material compósito NTC-G dopado mediante la mezcla de precursores de N y S (TA-UR, TU-UR)

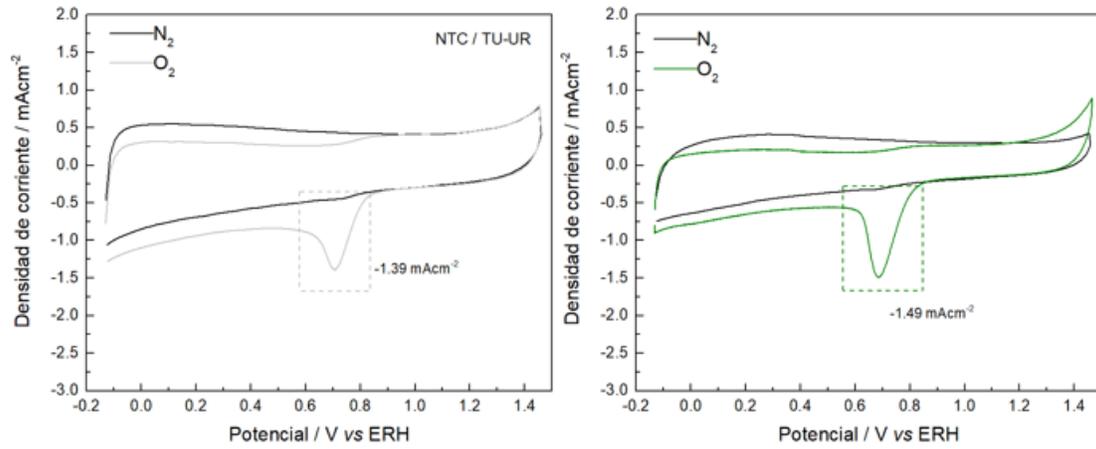


Figura 39. Perfiles de O₂ y N₂ de NTC y Grafeno dopados mediante la mezcla de precursores de N y S (TA-UR, TU-UR)

Referencias

- [1] J. Han *et al.*, “3D N-doped ordered mesoporous carbon supported single-atom Fe-N-C catalysts with superior performance for oxygen reduction reaction and zinc-air battery,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 280, no. March 2020, p. 119411, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119411.
- [2] Y. Dai, J. Yu, C. Cheng, P. Tan, and M. Ni, “Mini-review of perovskite oxides as oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc–air batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 397, no. March, p. 125516, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125516.
- [3] X. Chen, Z. Zhou, H. E. Karahan, Q. Shao, L. Wei, and Y. Chen, “Recent Advances in Materials and Design of Electrochemically Rechargeable Zinc–Air Batteries,” *Small*, vol. 14, no. 44, pp. 1–29, 2018, doi: 10.1002/sml.201801929.
- [4] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, “Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries,” *Nat. Chem.*, vol. 3, no. 7, pp. 546–550, 2011, doi: 10.1038/nchem.1069.
- [5] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, and J. Chen, “Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp. 10121–10211, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00051.
- [6] S. Dongmo *et al.*, “Implications of Testing a Zinc-Oxygen Battery with Zinc Foil Anode Revealed by Operando Gas Analysis,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 1, pp. 626–633, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03224.
- [7] et al Park J, Park M, Nam G, “All-Solid-State Cable-Type Flexible Zinc–Air Battery,” *Adv Materials*, vol. 27. pp. 1396–1401, 2015. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201404639>.
- [8] C. Cachet, B. Saidani, and R. Wiart, “The Behavior of Zinc Electrode in Alkaline Electrolytes: II . A Kinetic Analysis of Anodic Dissolution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 3, pp. 644–654, 1992, doi: 10.1149/1.2069279.
- [9] J. Zhang, Q. Zhou, Y. Tang, L. Zhang, and Y. Li, “Zinc-air batteries: Are they ready for prime time?,” *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 39, pp. 8924–8929, 2019, doi: 10.1039/c9sc04221k.
- [10] W. Liu *et al.*, “NiCo₂O₄ ultrathin nanosheets with oxygen vacancies as bifunctional

- electrocatalysts for Zn-air battery,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 478, no. December 2018, pp. 552–559, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.243.
- [11] F. Cheng and J. Chen, “Metal–air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 6, pp. 2172–2192, 2012, doi: 10.1039/c1cs15228a.
- [12] S. J. Banik and R. Akolkar, “Suppressing Dendrite Growth during Zinc Electrodeposition by PEG-200 Additive,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 11, pp. D519–D523, 2013, doi: 10.1149/2.040311jes.
- [13] J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler, and Z. Chen, “Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 7, 2017, doi: 10.1002/adma.201604685.
- [14] B. D. Sunu WG, “Transient and Failure Analyses of the Porous Zinc Electrode,” *Electrochem Society*, vol. 127, pp. 2007–2006, 1980. doi: 10.1149/1.2130054.
- [15] C. E. Isaacson MJ, Mclarnon FR, “Current Density and ZnO Precipitation-Dissolution Distributions in Zn-ZnO Porous Electrodes and Their Effect on Material Redistribution: A Two-Dimensional Mathematical Model.,” *Electrochem Soc.*, vol. 137, doi: 10.1149/1.2086856.
- [16] N. Ortiz Vitoriano, “RECHARGEABLE ZN-AIR BATTERIES. FACTS AND FUTURE.,” *cic energi gune*, 2021. <https://cicenergigune.com/en/blog/rechargeable-zinc-air-batteries>
- [17] et al Li Y, Gong M, Liang Y, “Advanced zinc-air batteries based on highperformance hybrid electrocatalysts,” *Nat Commun*, vol. 4, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1038/ncomms2812.
- [18] et al Schmidt VM, Drillet J, Holzer F, “Influence of CO₂ on the stability of bifunctional oxygen electrodes for rechargeable zinc/air batteries and study of different CO₂ filter materials,” *Phys Chem*, vol. 3, 2001, doi: 10.1039/B005523I.
- [19] A. A. Othman R, Basirun WJ, Yahaya AH, “Hydroponics gel as a new electrolyte gelling agent for alkaline zinc ± air cells,” *Power Sources*, vol. 103, pp. 34–41, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00823-0.
- [20] Q. W. Xu M, Ivey DG, Xie Z, “Rechargeable Zn-air batteries : Progress in electrolyte development and cell configuration advancement,” *Power Sources*, vol.

- 283, pp. 358–371, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.114.
- [21] W. P. V, “Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Polyethylene oxide,” *Br Polym*, vol. 7, pp. 319–327, 1975, doi: 10.1002/pi.4980070505.
- [22] T. V. Albu and A. B. Anderson, “Studies of model dependence in an ab initio approach to uncatalyzed oxygen reduction and the calculation of transfer coefficients,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 19, pp. 3001–3013, 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00515-1.
- [23] R. de G. G. H. G. and A. Nicolas Alonso-Vante CACR, “Oxygen Reduction/ Evolution Reaction,” in *Fundamentals of Electrocatalyst Materials and Interfacial Characterization: Energy Producing Devices and Environmental Protection*, 2019, p. pp 143–186.
- [24] X. Ge *et al.*, “Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 8, pp. 4643–4667, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00524.
- [25] E. A. Kakaei K, Esrafil MD, “Oxygen Reduction Reaction.” 2019.
- [26] S. S. Guo S, Zhang S, “Tuning Nanoparticle Catalysis for the Oxygen Reduction Reaction,” *Angew Chemie*, vol. 52, pp. 2–21, 2013, doi: 10.1002/anie.201207186.
- [27] Vojislav R. Stamenkovic, Ben Fowler, Bongjin Simon Mun, Guofeng Wang, “Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability,” *Science (80-.)*, vol. 315, pp. 493–497, 2007, doi: 10.1126/science.1135941.
- [28] et al Chen C, Kang Y, Huo Z, “Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces,” *Science (80-.)*, vol. 343, pp. 1339–1343, 2014, doi: 10.1126/science.1249061.
- [29] J. J. Han, N. Li, and T. Y. Zhang, “Ag/C nanoparticles as an cathode catalyst for a zinc-air battery with a flowing alkaline electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 885–889, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.082.
- [30] N. T. Suen, S. F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu, and H. M. Chen, “Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 337–365, 2017, doi: 10.1039/c6cs00328a.

- [31] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, and L. Dai, "A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 444–452, 2015, doi: 10.1038/nnano.2015.48.
- [32] A. ElMekawy, H. M. Hegab, D. Losic, C. P. Saint, and D. Pant, "Applications of graphene in microbial fuel cells: The gap between promise and reality," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. August, pp. 1389–1403, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.10.044.
- [33] X. Shu, M. Yang, D. Tan, K. S. Hui, K. N. Hui, and J. Zhang, "Recent advances in the field of carbon-based cathode electrocatalysts for Zn-air batteries," *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 1, pp. 96–114, 2021, doi: 10.1039/d0ma00745e.
- [34] A. K. G. K. S. Novoselov, D. J. S. V. Morozov, and A. A. F. Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Am. Assoc. Adv. Sci.*, vol. 306, pp. 666–668, 2017, doi: 10.1016/j.medcli.2015.04.005.
- [35] H. Huang, X.; Qi, X.; Boey, F.; Zhang, "Graphene-based composites," *Chem. Soc.*, vol. 41, pp. 666–686, 2012.
- [36] Y. Yan *et al.*, "Recent Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 21, pp. 1–22, 2019, doi: 10.1002/adma.201808283.
- [37] H. Liu, Y. Liu, and D. Zhu, "Chemical doping of graphene," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3335–3345, 2011, doi: 10.1039/c0jm02922j.
- [38] W. J. Lee, U. N. Maiti, J. M. Lee, J. Lim, T. H. Han, and S. O. Kim, "Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 52, pp. 6818–6830, 2014, doi: 10.1039/c4cc00146j.
- [39] K. Y. Chun, H. S. Lee, and C. J. Lee, "Nitrogen doping effects on the structure behavior and the field emission performance of double-walled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 169–177, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.047.
- [40] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, and S. Sun, "Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions," *Catalysts*, vol. 5, no. 3, pp. 1574–1602, 2015, doi: 10.3390/catal5031574.

- [41] D. M. Sun, C. Liu, W. C. Ren, and H. M. Cheng, "A review of carbon nanotube- and graphene-based flexible thin-film transistors," *Small*, vol. 9, no. 8, pp. 1188–1205, 2013, doi: 10.1002/sml.201203154.
- [42] D. Yu, E. Nagelli, F. Du, and L. Dai, "Metal-free carbon nanomaterials become more active than metal catalysts and last longer," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 14, pp. 2165–2173, 2010, doi: 10.1021/jz100533t.
- [43] A. Bostwick *et al.*, "Observation of plasmarons in quasi-freestanding doped graphene," *Science (80-.)*, vol. 328, no. 5981, pp. 999–1002, 2010, doi: 10.1126/science.1186489.
- [44] J. O. Hwang *et al.*, "Workfunction-tunable, N-doped reduced graphene transparent electrodes for high-performance polymer light-emitting diodes," *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 159–167, 2012, doi: 10.1021/nn203176u.
- [45] R. Czerw *et al.*, "Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 1, no. 9, pp. 457–460, 2001, doi: 10.1021/nl015549q.
- [46] Y. Zhang *et al.*, "Manageable N-doped graphene for high performance oxygen reduction reaction," *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1038/srep02771.
- [47] D. A. C. Brownson, L. J. Munro, D. K. Kampouris, and C. E. Banks, "Electrochemistry of graphene: Not such a beneficial electrode material?," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 6, pp. 978–988, 2011, doi: 10.1039/c1ra00393c.
- [48] Y. Li *et al.*, "An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 6, pp. 394–400, 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.72.
- [49] A. Aguilar-Elguézabal, W. Antúnez, G. Alonso, F. P. Delgado, F. Espinosa, and M. Miki-Yoshida, "Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 9, pp. 1329–1335, 2006, doi: 10.1016/j.diamond.2005.10.011.
- [50] N. Sezer and M. Koç, "Oxidative acid treatment of carbon nanotubes," *Surfaces and Interfaces*, vol. 14, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2018.11.001.
- [51] A. M. S. M. M. Otrokov, I. I. Klimovskikh, F. Calleja, J. H. D. O. Vilkov, A. G. Rybkin, D. Estyunin, S. Mu, H. O. A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda, and A. A. F. Guinea, J. I. Cerdá, E. V. Chulkov, "Study of Mechanism Involved In Synthesis

of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide from Graphene Nanoplatelets.,”
no. 111, pp. 0–13, 2018.

- [52] Y. Chen *et al.*, “3D N, S-co-doped carbon nanotubes/graphene/MnS ternary hybrid derived from Hummers’ method for highly efficient oxygen reduction reaction,” *Mater. Today Energy*, vol. 16, p. 100402, 2020, doi: 10.1016/j.mtener.2020.100402.
- [53] S. Ratso *et al.*, “Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media,” *Carbon N. Y.*, vol. 73, pp. 361–370, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.02.076.
- [54] E. Y. Choi, D. E. Kim, S. Y. Lee, and C. K. Kim, “Electrocatalytic activity of nitrogen-doped holey carbon nanotubes in oxygen reduction and evolution reactions and their application in rechargeable zinc–air batteries,” *Carbon N. Y.*, vol. 166, pp. 245–255, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.05.034.
- [55] F. Jiménez, F. Mondragón, and D. López, “Raman characterization of coal chars obtained in a pressurized bed reactor,” *Ing. y Compet.*, vol. 14, no. 2, pp. 111–118, 2012, [Online]. Available: <http://www.scielo.org.co/pdf/inco/v14n2/v14n2a10.pdf>