



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE NANOMATERIALES

“Electrocatalizadores libres de metales a base de óxido de grafeno dopado con boro y nitrógeno para la reacción de reducción de oxígeno”

TESIS

Para obtener el título de:
Maestro en Ciencia y Tecnología de Nanomateriales

Presenta:
IQ. EDGAR MIGUEL PATLÁN ÁLVAREZ

Directores:
DRA. BEATRIZ RUÍZ CAMACHO
DRA. ADRIANA MEDINA RAMÍREZ
Universidad de Guanajuato

Sinodales:
DRA. MARÍA DEL ROSARIO GALINDO GONZÁLEZ
DR. IGNACIO RENÉ GALINDO ESQUIVEL
DR. JOSÉ DE JESÚS RAMÍREZ MINGUELA
Universidad de Guanajuato

Suplente:
DRA. ROSALBA FUENTES RAMÍREZ
Universidad de Guanajuato

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	3
1.1 Consumo de energía no renovable y la transición energética.....	3
1.2 Celdas de combustible.....	5
1.2.1 Configuración de una celda de combustible.....	5
1.2.2 Clasificación de celdas de combustible.....	6
1.3 Catalizadores para celda de combustible.....	7
1.4 Reacción de reducción de oxígeno.....	8
1.5 Electrodo de disco rotatorio.....	9
1.6 Cinética de RRO.....	11
1.7 Carbono y alotropía.....	13
1.7.1 Carbón Vulcan.....	13
1.7.2 Grafeno.....	14
1.8 Modificación de material de carbono.....	14
1.8.1 Dopaje con heteroátomos.....	15
1.9 Síntesis de catalizadores.....	18
1.10 Reducción del óxido de grafeno.....	18
1.10.1 Reducción por recocido térmico.....	19
1.10.2 Métodos de reducción de óxido de grafeno.....	19
CAPÍTULO II JUSTIFICACIÓN Y MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO	20
2.1 Justificación.....	20
2.2 Hipótesis.....	21
2.3 Objetivo general.....	21
2.4 Objetivos particulares.....	21
CAPÍTULO III OG DOPADO INDIVIDUALMENTE CON B y CON N	23
3.1 Materiales y reactivos.....	23
3.2 Síntesis de OG dopado individualmente con B y con N.....	23
3.2.1 Análisis del efecto de la relación másica.....	23
3.2.2 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico post-síntesis.....	25
3.2.3 Efecto de la etapa de separación.....	25
3.3 Evaluación electroquímica de OG dopado con B y N.....	27
3.4 Técnicas de caracterización.....	31
3.4.1 Espectroscopía de fotoelectrones de emisión de rayos X (XPS).....	32
3.4.2 Difracción de rayos X.....	33
3.4.3 Espectroscopía Raman.....	34
3.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
3.5 Resultados y discusión.....	36
3.5.1 Resultados de la caracterización física de B-OG.....	36
3.5.2 Resultados de la caracterización electroquímica de B-OG.....	45
3.5.3 Resultados de las caracterizaciones físicas de N-OG.....	52
3.5.4 Resultados de la caracterización electroquímica de N-OG.....	57
3.6 Comparación de mejores resultados de B-OG y N-OG.....	63
3.7 Conclusiones generales del capítulo III.....	65
CAPÍTULO IV OG-M DOPADO INDIVIDUALMENTE CON B y CON N	66
4.1 Materiales y reactivos.....	66
4.2 Síntesis de OG-M.....	66
4.2.1 Síntesis de OG-M dopado individualmente con B y con N.....	67
4.3 Evaluación electroquímica.....	67
4.4 Caracterización física.....	68

4.5	Resultados y discusión.....	68
4.5.1	Resultados de la caracterización física	68
4.5.2	Resultados de la caracterización electroquímica.	81
4.6	Mejores resultados obtenidos con OG y OG-M dopados con B y N.....	90
4.7	Conclusiones de materiales OG-M y dopados con B y N.....	91
CAPÍTULO V OG-M CODOPADO CON B y N		93
5.1	Metodología de síntesis del electrocatalizador codopado N-B-OG-M	94
5.2	Resultados de la respuesta electroquímica de OG-M codopado con B y N.....	94
5.3	Catalizador codopado mediante mezcla mecánica.....	96
5.4	Resultados de K-L de los materiales B-N-OG-M y 1:1 B-OG-M E N-OG-M E.....	98
5.5	Conclusiones de materiales codopados con B y N.	101
CONCLUSIONES GENERALES.....		102
AGRADECIMIENTOS		104
PERSPECTIVAS A FUTURO		104
PUBLICACIONES Y PARTICIPACIONES EN CONGRESOS		105
REFERENCIAS		106
ANEXOS		i
A.1.	Espectros XPS de B-OG-2 y B-OG-3	i
A.3.	Deconvolución de espectros Raman de los materiales caracterizados.	iv
A.4.	Ajustes de espectros de EIS.	vi
A.5.	Actividad catalítica de los materiales preparados comparados con otros trabajos	xi

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Código de color para varios procesos de producción de hidrógeno [5].	4
Figura 2. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible alcalina [7].	6
Figura 3. Mecanismo de la RRO por vía de 4 y 2 electrones [17].	8
Figura 4. Mecanismo de la RRO con cátodos sin platino (1) y con cátodos con platino (2) [18].	9
Figura 5. Electrodo de disco rotatorio [19].	9
Figura 6. Curva de corriente-sobrepotencial para el sistema $O + e \leftrightarrow R$ con $\alpha = 0.5$, $T=298$ K, $i_l, c = -i_l, a = i_l$ y $i_o/i_l = 0.2$. Las líneas punteadas muestran la contribución de i_c y i_a [21].	12
Figura 7. Número de artículos de investigación para RRO y carbonos dopados en años recientes [13].	15
Figura 8. Número de artículos publicados sobre B-CNTs en los últimos años [30].	16
Figura 9. Defectos más comunes inducidos por boro en modelo de bolas de OG dopado con boro [33].	17
Figura 10. a) Ruta para la inserción de N en OG; b) Ruta para la formación de estructura hipotética de N-cuaternario en OG [34].	18
Figura 11. Ruta de síntesis hidrotérmica de dopaje según Victoria Tafoya y col. [17].	26
Figura 12. Ruta de síntesis implementada en este trabajo, para aumentar la actividad catalítica.	26
Figura 13. Representación esquemática de la celda electroquímica.	28
Figura 14. Preparación de tinta electroquímica y electrodo de trabajo.	28
Figura 15. Circuito equivalente para EIS con procesos faradaicos.	30
Figura 16. Espectro XPS general de OG, B-OG F y B-OG E (a), estructura y grupos funcionales en OG y rGO	36
Figura 17. Espectro XPS de C1s (a), O1s (b) y B1s (c) de B-OG-F, B-OG-E y OG.	38
Figura 18. Difractograma de OG y grafito (R090047).	40
Figura 19. Difractograma de OG, B-OG F y B-OG E.	41
Figura 20. Espectro Raman de OG, B-OG F y B-OG E.	43
Figura 21. Micrografías SEM de OG, B-OG F y B-OG E.	44
Figura 22. Voltamograma cíclico de a) efecto de relación másica, c) efecto del tratamiento térmico, e) efecto de la etapa de separación y curvas de polarización de EDR para b) efecto de la relación másica, d) efecto del tratamiento térmico y f) efecto de la etapa de separación.	47
Figura 23. Gráfica de K-L de materiales B-OG.	48
Figura 24. Gráfica de pendientes de Tafel de materiales B-OG.	49
Figura 25. Diagramas de Nyquist de OG, B-OG F y B-OG E a 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea sólida.	51
Figura 26. Espectro XPS general de N-OG E.	53
Figura 27. Espectro XPS de C1s (a), O1s (b) y N1s (d) para N-OG-E.	54
Figura 28. Esquema de especies nitrogenadas presentes en el dopaje con nitrógeno [37].	54
Figura 29. Difractograma de OG y N-OG E.	55
Figura 30. Espectro Raman de OG y N-OG E.	56
Figura 31. Micrografías SEM de OG, N-OG E.	57
Figura 32. Voltamograma cíclico de a) efecto de relación másica, c) efecto de la etapa de separación, e) efecto del tratamiento térmico y curva de polarización de EDR para b) efecto de la relación másica, d) efecto de la etapa de separación y f) efecto de temperatura de tratamiento térmico.	59
Figura 33. Gráfica de K-L de materiales N-OG.	60
Figura 34. Pendiente de Tafel de materiales N-OG.	60
Figura 35. Diagramas de Nyquist de OG y N-OG a 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea.	62
Figura 36. a) Comparativa de B-OG E y N-OG E en curva de polarización, como mejores materiales con actividad catalítica para RRO, b) Potencial de inicio en zona cinética a -0.1 mA cm^{-2} .	64
Figura 37. Diferencias físicas del OG y OG-M en sólido y en solución acuosa.	67
Figura 38. Espectro XPS general de OG y OG-M.	68
Figura 39. Espectro XPS de C1s (a) y O1s (b) para OG y OG-M.	69
Figura 40. Espectro XPS general de OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E.	70
Figura 41. Espectro XPS de C1s (a), O1s (b) y B1s (c) para B-OG-M F y B-OG-M E.	71
Figura 42. Espectro XPS general de OG-M, N-OG-M F y N-OG-M E.	72

Figura 43. Espectro XPS de C1s (a), O1s (b) y N1s (c) para N-OG-M F y N-OG-M E.....	73
Figura 44. Difractograma de OG y OG-M.....	75
Figura 45. Difractograma de OG, B-OG-M F y B-OG-M E.....	76
Figura 46. Difractograma de OG, N-OG-M F y N-OG-M E.....	76
Figura 47. Espectro Raman de OG y OG-M.....	77
Figura 48. Espectro Raman de OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E.....	78
Figura 49. Espectro Raman de OG, N-OG-M F y N-OG-M E.....	79
Figura 50. Micrografías SEM de OG y OG-M.....	79
Figura 51. Micrografías SEM de OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E.....	80
Figura 52. Micrografías SEM de OG-M, N-OG-M F y N-OG-M E.....	80
Figura 53. Voltamograma cíclico a) y curva de polarización de EDR b) de OG y OG-M.....	81
Figura 54. Voltamograma cíclico a) y curva de polarización de EDR b) de B-OG-M F y B-OG-M E.....	82
Figura 55. Gráfica de K-L de materiales B-OG-M F, B-OG-M E, B-OG F y B-OG E.....	82
Figura 56. Pendientes de Tafel de materiales de OG y OG-M dopados con B.....	83
Figura 57. Voltamograma cíclico a) y curva de polarización de EDR b) de N-OG-M F y N-OG-M E.....	84
Figura 58. Gráfica de K-L de materiales N-OG-M F, N-OG-M E y N-OG E.....	85
Figura 59. Pendientes de Tafel de materiales de OG y OG-M dopados con N.....	85
Figura 60. Diagramas de Nyquist de OG y OG-M para 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea.....	86
Figura 61. Diagramas de Nyquist de OG y N-OG-M F y B-OG-M E a 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea.....	88
Figura 62. Diagramas de Nyquist de OG y N-OG-M F y N-OG-M E a 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea.....	89
Figura 63. Voltamograma cíclico a), curvas de polarización de EDR a 900 rpm de OG-M, B-OG-M E, N-OG-M E y B-N-OG-M b), aumento de la zona cinética de la curva de polarización en EDR d), y curva de polarización en EDR a 900 rpm de los materiales sinterizados y su comparación con Vulcan y Pt/C d).....	96
Figura 64. Voltamograma cíclico a), curvas de polarización de EDR a 900 rpm de OG-M, N-OG-M E, B-OG-M E, mezcla 1:1 de N-OG-M E B-N-OG-M b), aumento en zona cinética de estos materiales en curva de polarización en EDR a 900 c) y comparativa en EDR de estos materiales con Vulcan, OG y Pt/C d).....	98
Figura 65. Gráfica de K-L de materiales de OG-M dopado y codopado con B y N.....	98
Figura 66. Pendiente de K-L a diferentes potenciales para B-N-OG-M a) y 1:1 B-OG-M E N-OG-M E b).....	99
Figura 67. Gráficas de pendientes de Tafel de materiales de OG dopado a) y OG-M dopado.....	99
Figura A. 1. Espectro XPS general de OG, B-OG-2 y B-OG-3, espectro de C1s (e-c) y espectro O1s (d-f) de B-OG-2 y B-OG-3.....	i
Figura A. 2. Deconvolución de espectro Raman de los materiales analizados.....	iv
Figura A. 3. Ajuste de espectros EIS, los materiales analizados en la sección 3.5.5.2.....	vi
Figura A. 4. Ajuste de espectros EIS, los materiales analizados en la sección 4.5.5.2.....	vii
Figura A. 5. Espectros de impedancia de OG, OG-M y Pt/C. Datos experimentales en color y ajuste con Z-view línea continua.....	ix

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones de operación de las celdas de combustible [8].	6
Tabla 2. Vía de la RRO como cátodo en medio alcalino y ácido.	8
Tabla 3. Parámetros de síntesis para analizar el efecto de la relación másica entre OG y ácido bórico.	24
Tabla 4. Parámetros de síntesis para analizar el efecto de la relación másica entre OG y urea.	24
Tabla 5. Parámetros de síntesis para analizar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico con OG y ácido boro.	25
Tabla 6. Parámetros de síntesis para analizar la etapa de separación en la metodología de síntesis con OG y ácido bórico.	26
Tabla 7. Materiales obtenidos con OG y ácido bórico.	26
Tabla 8. Parámetros de síntesis para analizar la etapa de separación con OG y urea.	27
Tabla 9. Parámetros de síntesis para analizar la temperatura del tratamiento térmico con OG y urea.	27
Tabla 10. Materiales obtenidos con OG y urea.	27
Tabla 11. Energía de enlace para estructuras de carbono dopados con boro y con nitrógeno.	33
Tabla 12. Composición elemental por XPS de C, O, B y la especiación de boro en B-OG F y B-OG E.	38
Tabla 13. Porcentaje atómico de C, O y relación C/O en los materiales de OG y B-OG.	39
Tabla 14. Parámetros obtenidos por DRX para OG.	40
Tabla 15. Parámetros obtenidos por DRX para B-OG F y B-OG E.	41
Tabla 16. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados de B-OG.	50
Tabla 17. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG, B-OG F y B-OG E evaluando la RRO.	52
Tabla 18. Composición elemental de C, O y N por XPS y especiación de nitrógeno en N-OG E.	54
Tabla 19. Parámetros obtenidos por DRX para OG y N-OG E.	55
Tabla 20. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados dopados con nitrógeno.	61
Tabla 21. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG y N-OG E evaluando la RRO.	62
Tabla 22. Parámetros electrocinéticos de los mejores materiales sintetizados comparados con OG, carbón vulcan y Pt/C E-Tek.	63
Tabla 23. Composición elemental de C, O y B por XPS y especiación de boro en B-OG-M F y B-OG-M E.	72
Tabla 24. Composición elemental por XPS de y especiación de nitrógeno en N-OG-M F y N-OG-M E.	74
Tabla 25. Parámetros obtenidos por DRX para OG y OG-M.	75
Tabla 26. Parámetros obtenidos por DRX para OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E.	76
Tabla 27. Parámetros obtenidos por DRX para OG-M, N-OG-M F Y N-OG-M E.	77
Tabla 28. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados dopados con boro.	83
Tabla 29. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados dopados con nitrógeno.	86
Tabla 30. Valores del ajuste de espectro de impedancia de los materiales OG y OG-M evaluando la RRO.	87
Tabla 31. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG, B-OG-M F y B-OG-M E evaluando la RRO.	89
Tabla 32. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG-M, N-OG-M F y N-OG-M E evaluando la RRO.	90
Tabla 33. Parámetros electrocinéticos de los mejores materiales de OG y OG-M dopados y su comparación con Pt/C.	90
Tabla 34. Parámetros cinéticos de los materiales dopados y codoapados.	100
Tabla A. 1. Análisis composicional del análisis de XPS, con la relación másica y tratamiento térmico.	ii
Tabla A. 2. Análisis composicional XPS de OG, B-OG E, B-OG F y N-OG F.	iii
Tabla A. 3. Análisis composicional XPS de OG-M, B-OG-M E, B-OG-M F, N-OG-M F y N-OG-M E.	iii
Tabla A. 4. Posición e intensidad de las señales de la deconvolución de espectros Raman.	v
Tabla A. 5. Todos los valores del ajuste de espectro de impedancia de los materiales evaluando la RRO.	viii
Tabla A. 6. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG, OG-M y Pt/C evaluando la RRO.	x
Tabla A. 7. Comparativa de los materiales sintetizados con mayor actividad catalítica de este trabajo.	xi

ABREVIATURA Y ACRÓNIMOS

% at.	Porcentaje atómico
AEMFC	Celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico, <i>Anionic Exchange Membrane Fuel Cell</i>
AFC	Celdas de combustible Aniónica, <i>Anionic Fuel Cell</i> .
CPE	Elemento de Fase Constante, <i>Constant Phase Element</i> .
CVD	Deposición Química de Vapor, <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DMFC	Celdas de Combustible de Metanol Directo, <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> .
DRX	Difracción de rayos X
E_{eq}	Potencial termodinámico de la reacción de reducción de oxígeno
E_{onset}	Potencial de inicio
EDR	Electrodo de Disco Rotatorio
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
FC	Celda de combustible, <i>Fuel Cell</i>
i	Corriente
i_a	Corriente anódica
i_c	Corriente catódica
j	Densidad de corriente
j_k	Densidad de corriente cinética
j_l	Densidad de corriente límite
j_0	Densidad de corriente de intercambio
k_0	Constante heterogénea de transferencia electrónica
K-L	Koutecky Levich
MCFC	Celdas de Combustible de Carbonato Fundido, <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
OG	Óxido de grafeno
OG-M	Óxido de grafeno modificado
PACF	Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico, <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico, <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
rGO	Óxido de grafeno reducido
SCE	Electrodo de Calomelanos, <i>Saturated Calomel Electrode</i>
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido, <i>Scanning Electron Microscope</i>
SOFC	Celdas de Combustible de Óxido Sólido, <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
RHE	Electrodo Reversible de Hidrógeno, <i>Reversible Hydrogen Electrode</i> .
ROH	Reacción de Oxidación de Hidrógeno
RRO	Reacción de Reducción de Oxígeno
VC	Voltamperometría cíclica
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados derivados del dopaje de óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno modificado (OG-M) con boro y nitrógeno, como una alternativa económica para cátodo de celdas de combustible. Se utilizó el ácido bórico y la urea, como precursor del heteroátomo para cada uno de los dopajes, empleando el método hidrotérmico y un tratamiento térmico. Para fines de estudio y comparación, el dopaje individual de boro y nitrógeno se analizó por separado, una vez que se establecieron las condiciones de síntesis, mismas que se ajustaron en función de la respuesta por evaluación electroquímica. Lo anterior permitió analizar 1) la relación másica de precursores, 2) la temperatura del tratamiento térmico y 3) la modificación de metodología de síntesis, con la implementación de una etapa de evaporación. La evaluación electroquímica de los materiales dopados se realizó en reacción de media celda para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO).

Los materiales dopados y con actividad catalítica superior para la RRO fueron caracterizados físicamente utilizando las técnicas; XPS, DRX y Raman. Como resultado revelaron la composición elemental, estructura cristalina y tipo de defectos, provocados por la incorporación de B y N en la estructura del material. Adicionalmente las micrografías obtenidas por microscopia SEM permitieron analizar el cambio en la morfología del material. Los resultados de XPS evidenciaron la presencia del B y N en la red del grafeno, que confirmó el éxito del dopaje con la metodología de síntesis modificada. Además, se encontró un cambio en el porcentaje de grupos de oxígeno del grafeno. Esto afirmó que el tratamiento hidrotérmico promueve la reducción parcial del OG, y que se incrementa con el tratamiento térmico. Al realizar la evaluación electroquímica en voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal se observó que la reducción del OG y el dopaje favorecieron la respuesta catalítica para la RRO.

INTRODUCCIÓN

La demanda mundial de energía en las últimas décadas ha causado gran preocupación, ya que las fuentes de combustibles fósiles pueden no ser suficientes para cubrir la demanda de energía en el corto plazo. Por ello continúan los esfuerzos para fuentes alternativas de producción de energía que sean capaces de cubrir las necesidades energéticas. Estas, deben cumplir el requerimiento de energía limpia, libre de contaminación y más eficiente. Aquí las fuentes de energía renovables destacan, pero necesitan estar acopladas a sistemas adicionales de almacenamiento de energía, con el uso de baterías y pilas de combustible. Que son sistemas capaces de convertir la energía química a electricidad, donde se están realizando esfuerzos para optimizarlas. En el campo de la química y la catálisis de las celdas de combustible, existe la necesidad de mejorar el desempeño de la RRO que ocurre en el cátodo, lo que motiva el desarrollo de materiales electrocatalíticos que presenten estabilidad electroquímica y menor costo. El material por excelencia para esta reacción es el platino, pero actualmente se considera un elemento escaso y por lo tanto costoso. De acuerdo con lo anteriormente mencionado, se han buscado materiales alternativos, entre los cuales se encuentra el grafeno dopado con heteroátomos, con aplicación para cátodo de celda. Su investigación busca aclarar el mecanismo de la RRO con este tipo de materiales y la interpretación de los sitios activos. Además, de la necesidad de idear nuevos métodos de síntesis que sean fáciles de implementar y con menos pasos. Para este trabajo se propuso un método hidrotérmico y un tratamiento térmico como método de síntesis en dos pasos para preparar OG dopado individualmente con B y N. Los precursores del heteroátomo fueron; ácido bórico (H_3BO_3) y urea (CH_4N_2O). Los materiales sintetizados se evaluaron por voltamperometría lineal y voltamperometría cíclica para analizar su actividad en la RRO. El estudio se completó con la caracterización física con espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM) que reveló la composición elemental, la estructura cristalina, tipos de defectos y la microestructura del material. El estudio permitió comparar la respuesta de la RRO de media celda en medio alcalino con el OG comercial y con el OG-M sin dopar y dopado. Donde se correlacionaron los resultados de la caracterización física con la respuesta en la actividad catalítica del material. Para así dar una explicación del incremento de la cinética de la RRO con los materiales sintetizados.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Consumo de energía no renovable y la transición energética.

La contaminación ambiental ha provocado un desequilibrio climático fácilmente detectable en el medio ambiente; debido a las emisiones de gases de efecto invernadero que afectan a los ecosistemas acuáticos y modifican el ciclo del carbono. La alta concentración de CO_2 , que no puede ser aprovechado en los procesos de producción de energía, contribuye a la concentración de este contaminante en la atmósfera. Actualmente, el objetivo es disminuir este efecto derivado de la actividad humana, para lo cual se han promovido esfuerzos en temas científico y tecnológico para desarrollar nuevos sistemas de producción de energía que no representen una amenaza para el medio ambiente [1].

Según el Energy Outlook 2021 de la Administración de Información Energética (EIA) de Estados Unidos de América, prevé que las energías renovables serán la fuente principal para la nueva generación de electricidad, utilizando gas natural, carbón y cada vez más baterías para ayudar a cumplir con la carga y la confiabilidad de la red [2]. Sin embargo, la desventaja de las fuentes renovables es que son intermitentes en la producción de energía, pues dependen del tipo de fuente de obtención [3]. Esta deficiencia se puede solucionar con el uso de hidrógeno. Complementando este punto de vista, varios grupos han propuesto un cambio radical en la economía energética mundial, reemplazando el uso del petróleo como combustible por hidrógeno. Este cambio será paulatino mientras se desarrollan nuevas tecnologías capaces de sustituir las de menor eficiencia y de mayor impacto ambiental [1].

El hidrógeno se considera un combustible limpio con un rendimiento óptimo y que debe utilizarse para todo tipo de producción de energía, considerando que es el elemento más abundante en el universo y en la Tierra. Su reacción con oxígeno produce agua y puede usarse como combustible en las actividades de generación de energía. Puede ser obtenido con un

electrolizador acoplado a fuentes de energía renovables tipo; solar, eólica, geotérmica, mareomotriz, hidroeléctrica entre otras [1].

A través de la electrólisis del agua es posible obtener hidrógeno y oxígeno, que pueden ser almacenado por largos periodos y ser utilizado en celdas de combustible para generar electricidad. Las ventajas del combustible de hidrógeno son: a) cero producción de contaminantes en su proceso de producción (color verde), b) más seguro en comparación con otros combustibles de uso común, lo que enfatiza su cero toxicidad y c) alta eficiencia de conversión [4].

A pesar de ser una excelente opción para los sistemas de generación de energía, todavía tiene desventajas como el almacenamiento y producción. En la literatura, el impacto ambiental de generación de hidrógeno se presenta por colores principalmente verde, azul y gris. De acuerdo con el diagrama de la Figura 1, se muestran cinco tonalidades (1) hidrógeno gris producido de combustibles fósiles, tiene una relación de 1:10 toneladas de hidrógeno producido a emisiones de CO_2 . (2) hidrógeno azul producido a partir de combustibles fósiles y con captura de carbono para mitigar las emisiones, (3) hidrógeno verde que se obtiene 100% de fuentes renovables sin emisiones contaminantes. Mientras que (4) y (5) también se obtienen por la conversión de combustibles fósiles y generación de contaminantes. Estas rutas de obtención de hidrógeno deben ser analizadas de acuerdo con los requerimientos energéticos e impacto ambiental deseado.

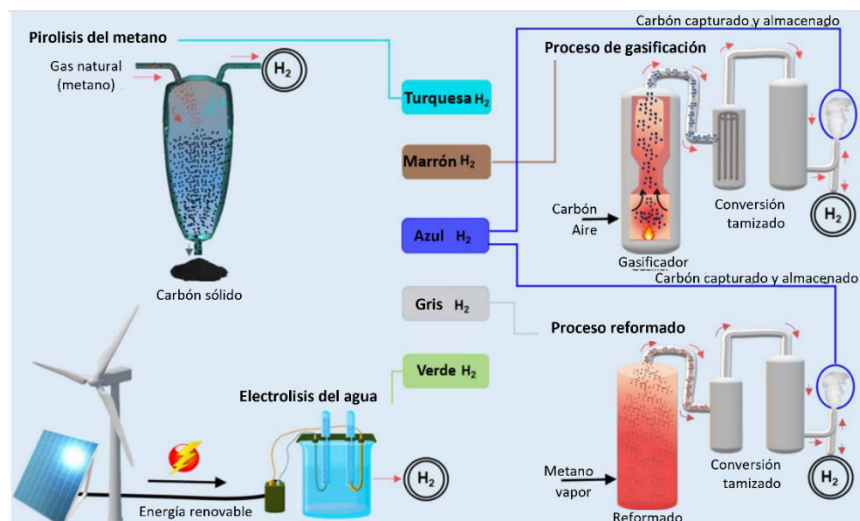


Figura 1. Código de color para varios procesos de producción de hidrógeno [5].

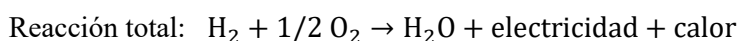
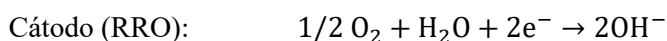
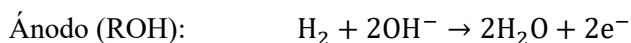
1.2 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que combinan un combustible (hidrógeno, metano, gas natural) con un oxidante (oxígeno o aire) y producen continuamente energía eléctrica y térmica que se puede recuperar para hacer más eficiente el sistema. De esta manera, se aprovecha la energía química de los reactivos para generar corriente eléctrica y aprovecharse en operaciones mecánicas [6].

La tecnología de celda de combustible tiene el mayor potencial para revolucionar el mundo energético en este siglo. Su eficiencia energética se define como la conversión de la energía libre de Gibbs, dada por la conversión continua y directa de la ruptura del enlace químico para generar una corriente eléctrica. Este proceso se logra mediante una reacción de oxidación en presencia de un catalizador y es mucho más eficiente en comparación con los métodos convencionales de obtención de energía basados en los ciclos de Carnot [6].

1.2.1 Configuración de una celda de combustible

En la Figura 2 se muestra una representación esquemática de una pila de combustible alcalina, su arreglo consta de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito por donde fluyen especies aniónicas y que están conectados a un circuito eléctrico externo. Las reacciones que ocurren en la celda de combustible consisten en dos semirreacciones individuales que en conjunto completan la reacción total de la celda [3]. En el ánodo tiene lugar la oxidación del hidrógeno que produce protones y electrones, que pasan por un circuito eléctrico externo para aprovechar su flujo en forma de energía eléctrica. Los electrones generados durante la oxidación llegan al cátodo, reducen la molécula de O_2 y forman grupos OH^- que pasan a través de la membrana hasta el ánodo y reaccionan con los protones generados para producir agua.



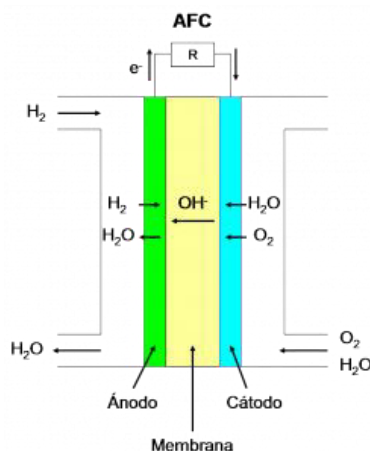


Figura 2. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible alcalina [7].

1.2.2 Clasificación de celdas de combustible

La principal característica de clasificación de las celdas de combustible es por el tipo de electrolito utilizado, aunque también se pueden clasificar por la temperatura de operación, la eficiencia y el rango de potencia, que se asocia con el funcionamiento de la celda. En resumen, la Tabla 1 muestra los indicadores de operación de las celdas de combustible. Además, se muestra la reacción que ocurre en cada electrodo (ánodo y cátodo), los iones transferidos y la tensión de funcionamiento [8].

Tabla 1. Especificaciones de operación de las celdas de combustible [8].

Tipo de celda de combustible	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Reacción anódica	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reacción catódica	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$3/2 O_2 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Portador de carga	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Combustible	H_2 (puro)	H_2 (puro)	CH_3OH	H_2 (puro)	$H_2, CO, CH_4, otros$	$H_2, CO, CH_4, otros$
Oxidante	O_2 (aire)	O_2 (aire)	O_2 (aire)	O_2 (aire)	O_2 (aire)	O_2 (aire)
Cogeneración	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Voltaje (V)	1.0	1.1	0.2-0.4	1.1	0.7-1.0	0.8-1.0

Nota: AFC: Celdas de combustible Aniónica, *Anionic Fuel Cell*, PEMFC: Celda de combustible de membrana de intercambio protónico, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, DMFC: Celdas de Combustible de Metanol Directo, *Direct Methanol Fuel Cell*, PAFC: Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico, *Phosphoric Acid Fuel Cell*, MCFC: Celdas de Combustible de Carbonato Fundido, *Molten Carbonate Fuel Cell* y SOFC: Celdas de Combustible de Óxido Sólido, *Solid Oxide Fuel Cell*.

Las celdas de combustible AFC, PEMFC y DMFC se consideran celdas de combustible de baja temperatura que operan entre 50 y 120 °C [9]. Recientemente, se ha reportado que la AEMFC tiene aplicación en dispositivos portátiles, destacando el uso de catalizadores de

bajo costo, fluidos alcalinos, compacidad y operación a alta presión además de ofrecer un alto rendimiento [10]. La durabilidad de la celda de combustible está limitada por la actividad catalítica del cátodo y el ánodo, la cinética lenta de la RRO, la baja estabilidad química de los electrodos y la selectividad del material para la RRO [8].

1.3 Catalizadores para celda de combustible

La RRO es el mayor desafío para la mayoría de los investigadores en catálisis para celdas de combustible, debido principalmente a que la reacción es lenta en comparación con la reacción del ánodo y a la caída significativa de voltaje [11]. Las principales características que debe tener un buen catalizador para la RRO son; actividad catalítica, estabilidad química, buena eficiencia, bajo costo y larga vida útil [12], [13]. Varios grupos de investigación se han centrado en el desarrollo de nuevos catalizadores para celdas de combustible para el desempeño de la RRO y contribuir en este campo [12].

Los *catalizadores basados en metales nobles* tienen la mayor actividad catalítica y estabilidad, especialmente los catalizadores basados en platino (Pt). A pesar de su mayor rendimiento, su principal desventaja es su escasez y por lo tanto su alto costo, que es la mayor limitación de este excelente catalizador para su aplicación a gran escala. El reto de estos catalizadores es aumentar el número de sitios activos con una mínima cantidad de material, para lo que se han propuesto variaciones de: morfología, tamaño y combinación con otros elementos de esta familia, como paladio (Pd), rutenio (Rh), oro (Au) e iridio (Ir) [12]. Los *catalizadores de metales no preciosos* se han investigado y profundizado en tratar de reemplazar completamente al Pt utilizando óxidos, nitruros y fosfuros entre otros, que muestran una actividad prometedora para la RRO. En este campo, los óxidos de manganeso, óxidos de cobalto, óxidos de metales tipo espinela y perovskitas con átomos (*Mg, Fe, Mn, Ni, Al, Fe, Co, Cr, etc*), nitruros con metales de transición (Ti, Cu, Fe, etc.), fosfuros de metales de transición (Co, Ni, Mn, etc.), aunque su respuesta ha mejorado, su investigación ya es extensa con varias contribuciones en este campo [12]. Recientemente los *catalizadores libres de metales* basados en carbono con dimensión nanométrica, tienen la ventaja de explotar sus propiedades de la superficie específica, la amplia disponibilidad, la aceptabilidad ambiental y la resistencia a la corrosión [14], [15], también se destaca que

algunos de estos materiales tienen propiedades electrónicas, ópticas, espectroscópicas y electroquímicas muy interesantes [16].

1.4 Reacción de reducción de oxígeno

La RRO se lleva a cabo por catálisis heterogénea y puede ocurrir de dos vías; 1) Transferencia de 4 electrones durante la reducción de O_2 a H_2O en medio ácido o la reducción de O_2 a OH^- en medio alcalino y 2) Transferencia de 2 electrones durante la reducción de O_2 a H_2O en medio ácido o la reducción de O_2 a OH^- en medio alcalino como se muestra en la Figura 3. Los potenciales de reacción termodinámica para cada vía se muestran en la Tabla 2 [17].

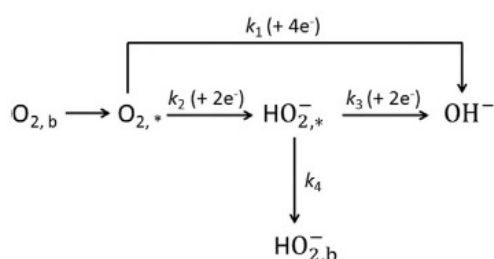


Figura 3. Mecanismo de la RRO por vía de 4 y 2 electrones [17].

Tabla 2. Vía de la RRO como cátodo en medio alcalino y ácido.

Electrolito	Vía de reacción	Potencial de reacción (V vs. NHE)
Electrolito alcalino	Vía $4e^-$ $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0.401
	Vía peróxido $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	+0.867
	ó Descomposición	
Electrolito ácido	Vía $4e^-$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.229
	Vía peróxido $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0.67
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.77
	ó Descomposición	

Comprender las rutas cinéticas en cada medio es bastante complejo porque involucran pasos intermedios y elementales como la transferencia de electrones y especies químicas que dependen de la naturaleza del catalizador y del electrolito [12]. Yu y col. [18] proponen el mecanismo que se muestra en la Figura 4 para la RRO, que puede ocurrir tanto en materiales

con platino como sin platino mediante 1) adsorción asociativa en materiales que carecen de platino o carbonos dopados con heteroátomos; y 2) mecanismo de adsorción disociativo presente en materiales basados en platino [18]. Este tipo de vía es consistente con lo que también han informado otros autores [12].

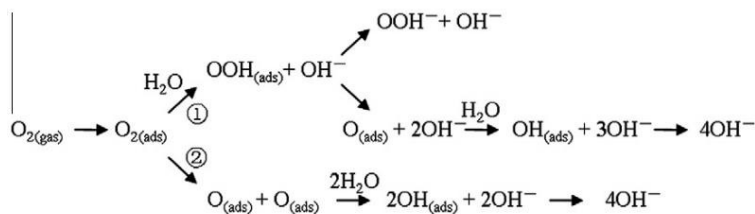


Figura 4. Mecanismo de la RRO con cátodos sin platino (1) y con cátodos con platino (2) [18].

1.5 Electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (EDR) es un sistema de electrodos convectivos, cuyas ecuaciones hidrodinámicas y de difusión convectiva han sido resueltas de forma rigurosa para el estado estacionario. El electrodo es de construcción simple y consiste principalmente en material conductor (metal o carbón vitreo) incrustado en un material aislante (teflón, epoxi, resina, etc.), que evita que la solución se filtre en el material del electrodo como se muestra en la Figura 5. El cilindro de rotación está directamente unido al motor mediante un arreglo de eje giratorio que es activado por una velocidad angular, ω (s^{-1}), donde $\omega = 2\pi f$. La conexión eléctrica se realiza al electrodo mediante un contacto de escobilla; el nivel de ruido detectable en el flujo de corriente en el EDR depende de ese contacto [19].

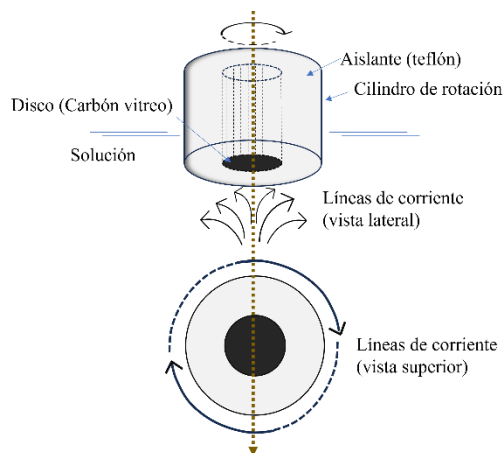


Figura 5. Electrodo de disco rotatorio [19].

La técnica de voltamperometría de barrido lineal se realiza con el EDR, el potencial del electrodo de trabajo se escanea desde un potencial en donde no ocurre reacción hasta un potencial donde comienza a ocurrir la reacción de interés. La corriente límite se alcanza cuando el sobrepotencial es lo suficientemente grande como para que la velocidad de reacción esté determinada por la velocidad de transferencia de masa a una velocidad de rotación del electrodo dada. Si se conoce la velocidad de rotación radial en la dirección vertical, el espesor de la capa de difusión se puede encontrar a partir de la ecuación de Navier Stokes de la siguiente manera:

$$\delta_{EDR} = 5\nu^{1/6}D^{1/3}\omega^{-1/2}$$

en esta ecuación ν , D y ω , son; la viscosidad cinemática del electrolito, el coeficiente de difusividad del reactante en el electrolito y la velocidad de rotación en el electrolito (rpm) respectivamente. Como puede verse en la ecuación anterior, el espesor de la capa de difusión depende únicamente de la velocidad de rotación. Y dado que la corriente de difusión está determinada únicamente por la fracción de difusión del reactivo en el electrolito, la corriente límite se puede calcular a partir del espesor de la capa de difusión de acuerdo con la ecuación de Fick:

$$j_L = nFC \frac{D}{\delta}$$

donde n es el número de electrones involucrados, C es la concentración en bulto del reactante, F la constante de Faraday.

La combinación de las ecuaciones anteriores resulta en la ecuación de Levich para la densidad de corriente límite de difusión sobre el EDR:

$$j_l = 0.2nFCD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = B\omega^{1/2}$$

donde B es la constante de Levich igual a $(0.2nFCD^{2/3}\nu^{-1/6})$.

En el proceso simple de activación, la corriente debe ser independiente de la velocidad de rotación, o al menos debe volverse independiente de ella por encima de un cierto valor. Cuando se tiene un control mixto, tanto la densidad de corriente controlada por la transferencia de masa y por la activación se combinan para generar la densidad de corriente

total como la suma de las inversas. Suponiendo una reacción de primer orden, la densidad de corriente cinética (j_k) puede ser calculada de la ecuación de Koutecky-Levich [20]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_l} + \frac{1}{j_k} \text{ o } j_k = \frac{j_l * j}{j_l - j}$$

como j_l es proporcional a la $\omega^{1/2}$, la ecuación anterior se puede expresar como:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{B * \omega^{1/2}} + \frac{1}{j_k}$$

El gráfico del inverso de la densidad de corriente j contra el inverso de $\omega^{1/2}$, da una línea recta con pendiente igual a B (gráfico de Koutecky-Levich).

Para extraer el parámetro cinético exacto y el número de electrones involucrados, la región de activación (cinética) del voltamograma lineal de barrido (curva de polarización) se puede utilizar para determinar la densidad de corriente de intercambio de acuerdo con la siguiente ecuación de Tafel modificada:

$$\log|j_k| = \log j_o + \alpha nF / (2.303RT) |\eta|$$

donde η es el sobrepotencial de la reacción catódica y α es un coeficiente de simetría.

1.6 Cinética de RRO

Idealmente, la RRO debería ocurrir lo más cerca posible del potencial termodinámico. En el potencial termodinámico, la cinética de transferencia de carga para la RRO debería ser lo más rápido posible. Anteriormente se informó que la cinética de respuesta catódica de la celda era lenta y que presenta un sobrepotencial de acuerdo con:

$$\eta = E - E_{eq}$$

donde E es el potencial medido y E_{eq} es el potencial de equilibrio (1.299 V).

La expresión que relaciona el sobrepotencial (η) y la densidad de corriente neta es la ecuación de Butler Volmer de acuerdo con la siguiente expresión:

$$i = i_o \left\{ \exp \left(\beta \frac{nF}{RT} \eta \right) - \exp \left(-[1 - \beta] \frac{nF}{RT} \eta \right) \right\}$$

donde i es la densidad de corriente de la RRO, i_o es la densidad de corriente de intercambio, n es el número de electrones transferidos en la etapa determinante de la reacción, β es un coeficiente de transferencia, η es el sobrepotencial de la RRO, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y T es la temperatura en K. La primera parte de la reacción representa la reacción anódica, mientras que el segundo término representa la parte catódica. El comportamiento de la ecuación se muestra en la Figura 6, donde la línea continua sólida corresponde a la corriente total, que corresponde a la suma de las contribuciones i_c y i_a .

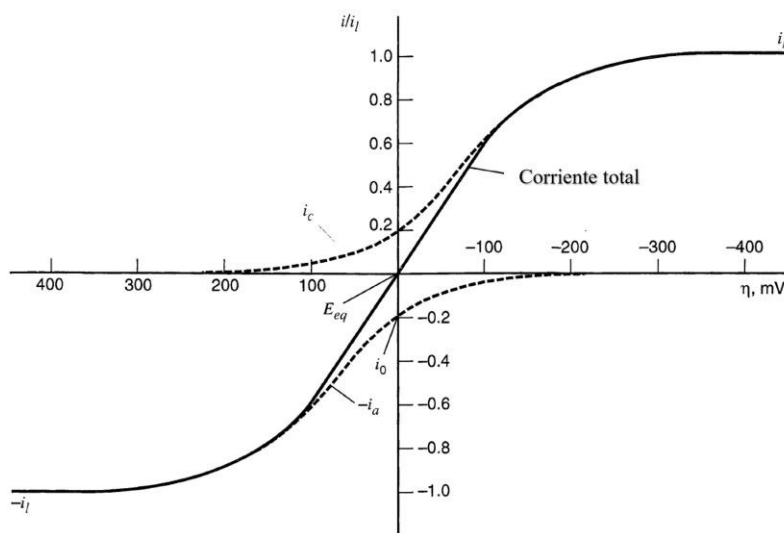


Figura 6. Curva de corriente-sobrepotencial para el sistema $O + e \leftrightarrow R$ con $\alpha = 0.5$, $T=298$ K, $i_{l,c} = -i_{l,a} = i_l$ y $i_o/i_l = 0.2$. Las líneas punteadas muestran la contribución de i_c y i_a [21].

Existen dos limitaciones en la ecuación de Butler-Volmer:

- 1) Región de bajo sobrepotencial, también conocido como resistencia de polarización o resistencia a la transferencia de carga, donde la ecuación de Butler-Volmer se simplifica [22].

$$i = i_c = i_a = i_o \left\{ \exp \left\{ (1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta \right\} \right.$$

$$\eta_c = b_c \log \left(\frac{i_c}{i_o} \right)$$

$$b_c = -2.303 \frac{RT}{(1 - \beta)nF}$$

- 2) Región de alto sobrepotencial, la ecuación de Butler-Volmer simplifica la ecuación de Tafel

$$i_a = i_o \exp\left(\beta \frac{nF}{RT} \eta\right)$$

$$\eta_a = b_a \log\left(\frac{i_a}{i_o}\right)$$

$$b_a = 2.303 \frac{RT}{\beta nF}$$

Un gráfico de sobrepotencial (η) contra densidad de corriente catódica (i_c), también es conocido como gráfico de Tafel, que corresponde a la correlación lineal, con pendiente de $2.303 \frac{RT}{\beta nF}$, conocida como la pendiente de Tafel y la intersección con el eje y corresponde al valor de i_o . La pendiente de Tafel da información sobre el mecanismo de la RRO. Cuanto más grande es el valor de la pendiente de Tafel, más rápido incrementa el sobrepotencial con la densidad de corriente. En cambio, cuando los valores de Tafel son bajos, indica que la reacción electroquímica puede alcanzar una alta densidad de corriente para mínimos cambios de sobrepotencial. Durante la RRO, es común obtener dos valores de pendiente de Tafel (60 mV dec^{-1} y 120 mV dec^{-1}) que dependen del rango de potencial y del material del electrodo utilizado [22].

1.7 Carbono y alotropía

El carbono se conoce comúnmente en tres formas estructurales llamadas carbono amorfo, grafito y diamante, las cuales tienen diferentes propiedades dependiendo de su estructura química. En los últimos años, los descubrimientos de formas alotrópicas de carbono ha suscitado un gran interés en su investigación y desarrollo, especialmente en fullerenos dimensionales 0D, nanotubos de carbono 1D y grafeno dimensional 2D [14].

1.7.1 Carbón Vulcan

El carbón Vulcan XC 72R ofrece una excelente conductividad eléctrica de 2.77 S/cm [23], y con una carga relativamente baja ($0.250\text{-}0.500 \text{ mg cm}^{-2}$) le permiten dar una amplia gama de aplicaciones. Destaca su fácil procesamiento, con bajo contenido de azufre e impurezas iónicas y sobre todo, por su excelente dispersabilidad. Debido a estas propiedades es ampliamente utilizado en los electrodos de ánodo y cátodo de celdas de combustible [23].

1.7.2 Grafeno

El grafeno prístino es un material obtenido por exfoliación de grafito y tiene una estructura laminar de una sola capa de átomos de carbono unidos a una estructura reticular hexagonal 2D. Entre sus propiedades se destacan la alta superficie específica ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), conductividad térmica ($5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), alta conductividad eléctrica (10^6 S cm^{-1}) y movilidad de carga ($200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [14], [24].

El grafeno puede ser obtenido por métodos top-down y botton-up. Dentro de los métodos botton-up se encuentra la deposición química de vapor (CVD) y la síntesis química. Por otro lado, en los métodos top-down se tiene el grafito exfoliado con ácidos para dar óxido de grafito oxidado y seguir con una reducción química para producir óxido de grafito reducido [14].

El óxido de grafito se puede dispersar en un medio básico y producir óxido de grafeno (OG), que contiene grupos tipo; fenol, epoxi, e hidroxilo en el plano basal y grupos carbonilo y carboxilo en los bordes, lo que le da al material un carácter hidrofílico. Estos grupos funcionales le reducen la conductividad eléctrica, pero aun así esta propiedad es atractiva para aplicaciones energéticas y catalíticas [25].

El grafeno puede presentar problemas con el transporte de masa durante la reacción de reducción de oxígeno [26] dado que no tiene sitios de adsorción para catalizar la RRO. Se ha reportado que la actividad catalítica del material, está relacionada con la reversibilidad de la conversión quinona/hidroquinona presentes en la estructura del material [27]. Este tipo de grupos no son favorables para la RRO debido a que el grupo quinona favorecen la ruta de transferencia de dos electrones [28]. Por estos motivos existe la posibilidad para desarrollar electrocatalizadores innovadores e ingeniería de electrodos utilizando grafeno [25].

1.8 Modificación de material de carbono

La preparación de catalizadores a base de grafeno implica la oxidación de polvo de grafito mediante el método Hummer. De la síntesis se obtiene el óxido de grafeno, que puede reducirse a rGO mediante métodos ampliamente utilizados, tal como; el térmico, el químico o el hidrotérmico. La reducción de las especies funcionales de oxígeno se produce a través de su eliminación en mayor o menor grado durante el proceso de reducción, aunque también

actúan como puntos de anclaje durante el proceso de dopaje de la estructura del grafeno para la formación de sitios reactivos [26].

1.8.1 Dopaje con heteroátomos

La introducción de heteroátomos como el nitrógeno en la matriz del material de carbono cambia la modulación electrónica y ajusta las estructuras electrónicas de la superficie, lo que conduce a la producción de catalizadores eficientes para varios procesos, incluida la RRO [29]. La investigación sobre carbonos dopados para la RRO ha tomado gran importancia en la última década. La Figura 7 muestra el progreso de este tema, con datos tomados del buscador Web of Science [13].

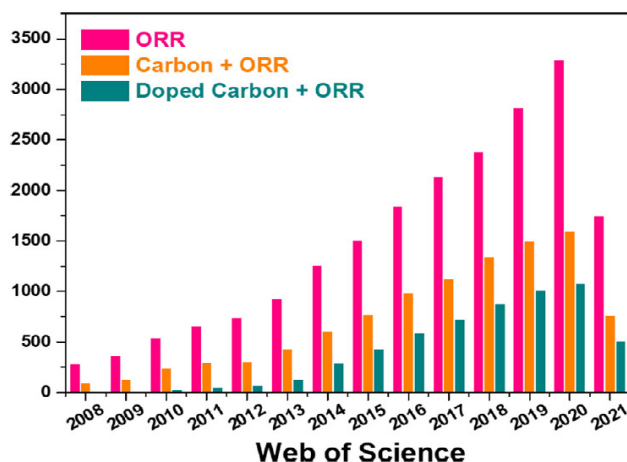


Figura 7. Número de artículos de investigación para RRO y carbonos dopados en años recientes [13].

1.8.1.1 Dopaje con boro

El boro ha tomado relevancia en la investigación y desarrollo en tema de carbonos dopados, debido a su electronegatividad, tamaño atómico y por su similitud al carbono, estas propiedades permiten su incorporación en las estructuras de carbono en 1D y 2D, que le confieren actividad catalítica para RRO, sin embargo, no han logrado la actividad que presenta el dopaje de estructuras con nitrógeno y carbono [12]. Las investigaciones en lo que respecta al dopaje de nanotubos de carbono con B, siguen siendo de alto interés como se aprecia en Figura 8, donde se reporta el número de artículos publicados en los últimos años. Su exploración e investigación darán aportaciones en diversas áreas de la ciencia y preferiblemente para la RRO donde ha sido poco explorada [30].

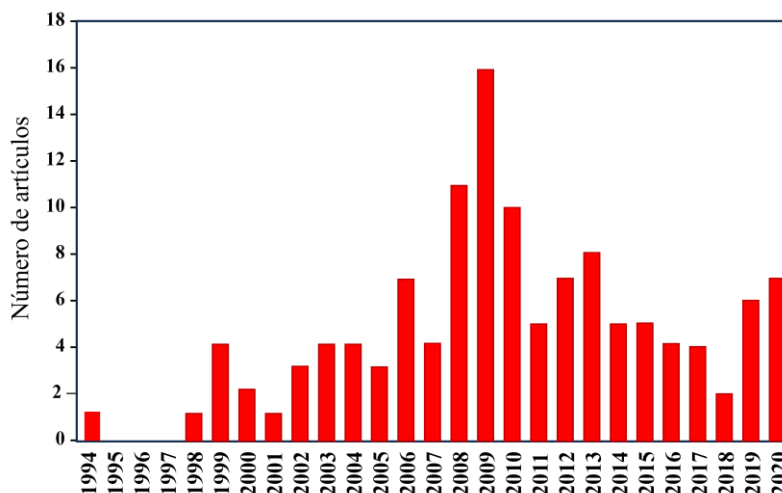
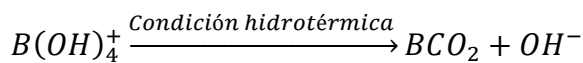
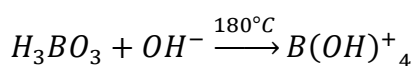
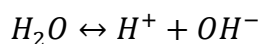


Figura 8. Número de artículos publicados sobre B-CNTs en los últimos años [30].

El método de síntesis hidrotérmico ha sido ampliamente utilizado para preparar OG dopado con boro. Por lo que se ha podido proponer un posible mecanismo de dopaje con el ácido bórico, que debe entenderse como que el ácido bórico es un ácido débil que actúa como ácido monoprótico cuando se disuelve en agua. En este sentido, la descomposición del ácido bórico durante el proceso hidrotérmico se puede comprender siguiendo los pasos propuestos por Yan y *col.* [31].



En este mecanismo el ácido bórico puede aceptar pares de electrones, actuando como un ácido de Lewis y capturar OH^- del agua. Durante el tratamiento hidrotérmico, el $B(OH)_4^+$ reacciona con la matriz de carbono para formar enlaces BCO_2 y liberar OH^- para catalizar aún más la hidrólisis de ácido bórico [31]. El tratamiento a alta temperatura juega un papel clave en la reacción de formación de enlaces químicos tipo C-B [32]. Además, este mecanismo se puede complementar con la comprensión de que el ácido bórico como aceptor de pares de electrones puede formar ésteres de borato con los grupos OH^- y C-O-C expuestos en los bordes del óxido de grafeno [17].

Los precursores de boro más utilizados en la síntesis de OG dopado con B son el ácido bórico, el óxido de boro y el carburo de boro. Durante el proceso de dopaje, estos precursores de boro interactúan con los grupos de oxígeno del óxido de grafeno para formar diferentes grupos funcionales, que pueden ser sustitucional, borónico, borínico y organo-borano como se muestra en la Figura 9 [33].

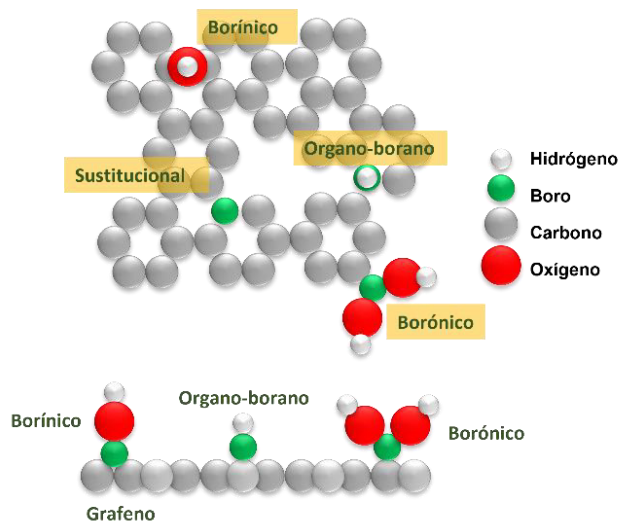


Figura 9. Defectos más comunes inducidos por boro en modelo de bolas de OG dopado con boro [33]

1.8.1.2 Dopaje con nitrógeno

Se ha demostrado que el nitrógeno como heteroátomo en la red del grafeno mejora las propiedades del material y reduce la degradación de este. Por otro lado, la actividad catalítica para la RRO se vuelve interesante por el hecho de no contener metales. La actividad electrocatalítica va en aumento con el tiempo, así también se ha visto mejorada la estabilidad funcional, la alta tolerancia al envenenamiento por metanol y al monóxido de carbono, según estudios en el área. Algunos trabajos han demostrado que el grafeno dopado con nitrógeno ha superado la respuesta del material comercial Pt/C que desempeña la misma función [12].

Sun y *col.* [34] propusieron un mecanismo hipotético, Figura 10, para dopar una red de óxido de grafeno con nitrógeno usando la urea como precursor. Según el mecanismo, la urea se descompone en amoníaco a alta temperatura, que reacciona con los grupos carboxilo y epoxi en un ambiente acuoso para ingresar a la estructura del grafeno en forma de grupos amino y luego a través de la reducción hidrotérmica del OG, generar sitios reactivos que favorezcan

la ciclación y promover las configuraciones de N-pirídínico, N-pirrólico y N-cuaternario, que sirven como sitio activo para la RRO [35], [36].

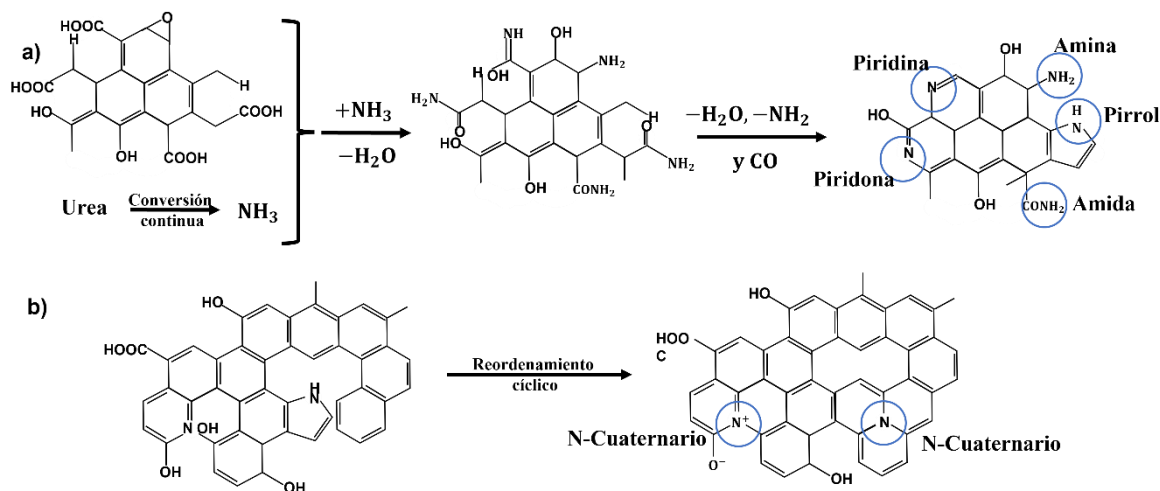


Figura 10. a) Ruta para la inserción de N en OG; b) Ruta para la formación de estructura hipotética de N-cuaternario en OG [34].

Sánchez-Padilla y *col.* [37] encontraron una estrecha relación entre la disminución de los grupos epoxi y el contenido de dopaje con nitrógeno en el espectro FT-IR, lo que sugiere que este tipo de grupo funcional está involucrado en el proceso de dopaje con nitrógeno.

1.9 Síntesis de catalizadores

Los materiales de grafeno dopado con heteroátomos se puede obtener de dos maneras: (1) métodos de síntesis de dopaje de un paso, síntesis directa y (2) métodos de síntesis de dopaje de dos pasos, que requieren tratamientos posteriores [38]. Los métodos de un paso incluyen CVD, descarga de arco eléctrico y método solvo/hidrotérmico. Los métodos de dos pasos incluyen el recocido térmico, la pirólisis, el tratamiento con microondas y la reacción de acoplamiento reductivo rápido tipo Wurtz (WRC) [38].

1.10 Reducción del óxido de grafeno

Una propiedad atractiva del OG es que puede ser reducido a hojas tipo grafeno prístino eliminando los grupos que contienen oxígeno para recuperar la estructura reticulada hexagonal de carbono. El grafeno reducido puede recibir nombres tales como grafeno funcionalizado, grafeno químicamente modificado, grafeno químicamente convertido o

grafeno reducido. Los grupos funcionales residuales y los defectos alteran drásticamente la estructura del plano de carbono [39] y también sus propiedades químicas y físicas.

1.10.1 Reducción por recocido térmico.

La reducción con tratamiento térmico sin agente reductor adicional es posible. Con calentamiento a altas temperaturas se promueve la eficiencia del proceso [40], los gases de CO a CO₂ se desarrollan rápidamente en las capas intermedias de grafeno debido a los grupos funcionales de oxígeno unidos al plano de OG formados como gases. El análisis elemental del rGO resultante muestra relación C/O entre 15 y 18 [39] y coinciden con un conductividad alta. Wang *y col.* [41] demostraron que el OG reducido a 500 °C presentó una conductividad más baja. Sin embargo, esta se incrementó con tratamientos a 700 °C y 1100 °C. Wei *y col.* [42] analizaron la relación de C/O a diferentes temperaturas. La relación C/O se midió al menos para siete temperaturas menores a 500 °C con bajos valores de relación C/O, por otro lado se observó que a la temperatura de 750 °C la relación aumenta a más de 13 [42]. Por otro lado, cuando el material es reducido vía recocido térmico un factor crucial para la reducción es la atmósfera. Normalmente, la reducción térmica se realiza en vacío o gas inerte de protección [39] para facilitar el proceso. Utilizar gas hidrógeno puede disminuir la temperatura de calentamiento debido a su excelente capacidad de reducción.

1.10.2 Métodos de reducción de óxido de grafeno.

La exfoliación del OG puede lograrse por métodos térmicos y mecánicos [39]. Donde la exfoliación térmica se ha convertido en un método popular para desempeñar esta tarea y obtener grafeno [39]. Trabajos han reportado que una temperatura de al menos 500 °C es la mínima necesaria para lograr una exfoliación exitosa a presión atmosférica [43]. El baño ultrasónico también es empleado como método mecánico de exfoliación del óxido de grafito en solución para obtener OG [39]. Además, la agitación mecánica de óxido de grafito en solución, también favorece su exfoliación [39].

CAPÍTULO II

JUSTIFICACIÓN Y MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO

2.1 Justificación

El costo de las celdas de combustible de baja temperatura implica el uso de catalizadores basados en metales preciosos para la RRO y ROH. Aunque estos tipos de catalizadores son por excelencia los mejores, presentan la desventaja de ser; escasos, costosos y con problema tipo crossover en la celda que limita su uso. Esto ha fomentado el desarrollo y la investigación de materiales con actividad catalítica similar y con las características de ser; de menor costo, alta disponibilidad, rendimiento catalítico y estabilidad. Recientemente, se ha reportado que el grafeno dopado con heteroátomos tiene aplicaciones energéticas en celdas de combustible, baterías recargables y supercondensadores [44], [45], [46].

Con el fin de reducir el costo de las celdas de combustible para aplicaciones móviles, se propone investigar y desarrollar un material con actividad catalítica para la RRO. Se propone dopar un óxido de grafeno con boro y nitrógeno utilizando métodos de síntesis simples, de mínimas etapas y que resulten amigables con el medio ambiente.

Zhao *y col.* [13] y Feng *y col.* [44] reportaron la necesidad de proponer métodos de síntesis simples con posibilidad de escala, además de la aplicación de nuevas técnicas de caracterización que permitan la evaluación de los sitios activos del material.

Este trabajo se inspiró en el desarrollo de catalizadores libres de metales con actividad para la RRO, como cátodo de celda de combustible de baja temperatura, y como una alternativa económica de reemplazo de metales preciosos como el platino. Se buscó que la modificación estructural del nanomaterial de carbono promoviera la transferencia de electrones y la obtención de sitios de adsorción para las moléculas de oxígeno y catalizar su reducción. También se buscó que la respuesta catalítica del grafeno dopado fuera mayor a la actividad catalítica del OG sin dopar y de ser posible cercana al catalizador comercial (20% wt. Pt/C E-Tek).

2.2 Hipótesis

El dopaje de nanomateriales de carbono con heteroátomos tipo p y tipo n, modificará su densidad electrónica, creando defectos estructurales favoreciendo la transferencia de electrones y los sitios de adsorción de oxígeno para catalizar eficientemente la reacción de reducción de oxígeno.

2.3 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar materiales de óxido de grafeno dopado con B y N para ser utilizados como electrocatalizadores libres de metales en la reacción de reducción de oxígeno (RRO).

2.4 Objetivos particulares

- Sintetizar óxido de grafeno dopado con boro (B/OG) y nitrógeno (N/OG) utilizando el método hidrotérmico.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante microscopía SEM, DRX y espectroscopías XPS, RAMAN, para determinar morfología, estructura cristalina, composición elemental y orden estructural.
- Evaluar los parámetros electrocinéticos de los materiales sintetizados en la RRO mediante voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Sintetizar un material de OG co-dopado con B-N y evaluar su respuesta electroquímica en la RRO.
- Comparar los resultados de actividad electroquímica con un electrocatalizador comercial (20% wt) Pt/C E-tek evaluados bajo las mismas condiciones.

Las aportaciones que se plantearon alcanzar con esta investigación fueron:

- Analizar el efecto del método hidrotérmico para lograr el dopaje con boro y nitrógeno en OG y en OG modificado.
- Analizar el efecto de la concentración de precursor del heteroátomo sobre el dopaje.
- Analizar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico posterior al método hidrotérmico en la formación de sitios activos para RRO.
- Estudiar la RRO en media celda con los materiales sintetizados en medio alcalino.

- Estimar la ruta cinética de RRO con estos materiales cuantificando el número de electrones transferidos y la densidad de corriente cinética.
- Analizar el efecto de red de carbono dopado (OG) en la RRO.

CAPÍTULO III

OG DOPADO INDIVIDUALMENTE CON B y CON N

3.1 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados para preparar los materiales fueron óxido de grafeno (Sigma Aldrich) y agua desionizada. Se utilizó el ácido bórico (H_3BO_3 , 99.5%, Aldrich) como precursor de B y la Urea (CH_4N_2O , 99%, Aldrich) como precursor de N.

Los reactivos y materiales utilizados en la evaluación electroquímica fueron hidróxido de potasio (KOH, 85%, Aldrich), alcohol isopropílico (C_3H_8O , Aldrich), solución de 5% e.p Nafion®, gas nitrógeno (N_2 , INFRA) y gas oxígeno (O_2 , INFRA).

3.2 Síntesis de OG dopado individualmente con B y con N.

La metodología experimental propuesta para la síntesis de materiales basados en OG comercial dopado individualmente con boro y nitrógeno, permitió analizar los siguientes tres efectos:

- Analizar el efecto de la relación másica de OG con el precursor del heteroátomo,
- Analizar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico posterior a la síntesis y
- Analizar la separación de fases del material después del tratamiento hidrotérmico y antes del tratamiento térmico.

3.2.1 Análisis del efecto de la relación másica

Esta sección permite el análisis del efecto de las tres relaciones de masa entre OG y ácido bórico, donde los parámetros de síntesis para obtener los tres materiales se enlistan en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de síntesis para analizar el efecto de la relación másica entre OG y ácido bórico.

Concentración OG mg mL ⁻¹	Relación másica OG:H ₃ BO ₃	Proceso de separación	Tratamiento térmico en horno	Material
4	1:1	Filtrado	Ninguno	B-OG-1 1:1 F sTT
4	1:10	Filtrado	Ninguno	B-OG-2 1:10 F sTT
4	1:100	Filtrado	Ninguno	B-OG-3 1:100 F sTT

De manera similar, se realizó un análisis del efecto de cuatro relaciones de masa entre OG y urea. La Tabla 4 muestra los parámetros de síntesis para obtener los cuatro materiales. Las relaciones de masa se tomaron de Wu *y col.* [35], mientras que el grupo de trabajo sugirió una proporción de 1:10.

Tabla 4. Parámetros de síntesis para analizar el efecto de la relación másica entre OG y urea.

Concentración OG mg mL ⁻¹	Relación másica OG:UREA	Proceso de separación	Tratamiento térmico en horno	Material
4	1:10	Filtrado	Ninguno	N-OG-1 1:10 F sTT
4	1:100	Filtrado	Ninguno	N-OG-2 1:100 F sTT
4	1:200	Filtrado	Ninguno	N-OG-3 1:200 F sTT
4	1:300	Filtrado	Ninguno	N-OG-4 1:300 F sTT

La metodología de síntesis propuesta es similar a la de Victoria Tafoya *y col.* [17] y Musico *y col.* [20] con algunas modificaciones. Para obtener el material identificado como B-OG-1, se preparó con una solución de óxido de grafeno de concentración conocida, se colocó en un baño ultrasónico por 90 min y luego se agregó una cierta cantidad de ácido bórico a la solución de OG, con relación másica de 1:1 respectivamente. La mezcla se mantuvo en agitación magnética por 60 min. A continuación, la mezcla se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido con teflón de 45 mL. Se utilizó agua desionizada como disolvente en la síntesis. El tratamiento hidrotérmico se realizó colocando el reactor en una estufa a 180 °C durante 12 h utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹. Una vez terminada la reacción el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente, para filtrar al vacío con una membrana de tamaño de poro de 0.22 μm y se lavó con agua destilada (o desionizada) hasta registrar pH neutro. Luego, la muestra se secó en estufa a 85 °C durante la noche. De manera similar, se preparó B-OG-2 con relación másica 1:10 y B-OG-3 con relación másica 1:100.

Para la obtención de materiales dopados con N se siguió la metodología de síntesis descrita anteriormente de acuerdo con las relaciones másicas dadas en la Tabla 4, reemplazando el ácido bórico por urea.

3.2.2 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico post-síntesis

En esta sección se analizó el efecto de la temperatura del tratamiento térmico, que según reportes de la literatura, el tratamiento térmico posterior a la síntesis hidrotérmica [17], [47], [48] aumenta la actividad catalítica del sitio activo para la RRO. El tratamiento térmico se analizó con el material B-OG-2 y utilizando un horno tubular con tubo de cuarzo carbolite no. 21-203625. Primero, se colocó una cantidad conocida de material B-OG-2 en una navecilla de porcelana para combustión y se introdujo en el tubo de cuarzo. El tubo se conectó a un flujo de gas N_2 durante todo el proceso. Se utilizó una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a las temperaturas de 500 y 900 $^\circ\text{C}$ y se mantuvo durante 1 h para obtener B-OG-4 y B-OG-5, respectivamente. La Tabla 5 muestra los parámetros de síntesis para analizar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico.

Tabla 5. Parámetros de síntesis para analizar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico con OG y ácido boro.

Concentración OG mg mL^{-1}	Relación másica OG:H ₃ BO ₃	Proceso de separación	Tratamiento térmico en horno	Material
4	1:10	Filtrado	500	B-OG-4 1:10 F TT500
4	1:10	Filtrado	900	B-OG-5 1:10 F TT900

3.2.3 Efecto de la etapa de separación

Para aumentar la actividad catalítica del catalizador para la RRO, se realizó una modificación en la metodología de síntesis descrita anteriormente, que utiliza un método hidrotérmico y posterior tratamiento térmico. Esta modificación requiere el uso de la evaporación después del tratamiento hidrotérmico a una temperatura controlada de 85 $^\circ\text{C}$. Después de este paso, el material resultante se trata térmicamente a 900 $^\circ\text{C}$ como se describió anteriormente. El material resultante se lava con 100 mL de agua destilada y se calienta a 80 $^\circ\text{C}$ con agitación magnética a 500 rpm por 30 min para disolver y eliminar las impurezas. Finalmente, esta solución se filtra al vacío y el material sólido se seca en un horno a 85 $^\circ\text{C}$ durante una noche. Este cambio se puede ver comparando la Figura 11 con la Figura 12.

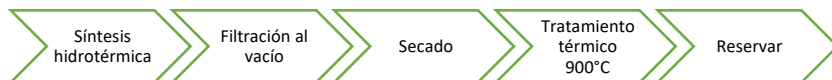


Figura 11. Ruta de síntesis hidrotérmica de dopaje según Victoria Tafoya y col. [17]



Figura 12. Ruta de síntesis implementada en este trabajo, para aumentar la actividad catalítica.

El material obtenido con esta metodología se identifica como B-OG-6. En la Tabla 6 se presentan los parámetros para la síntesis de este material y se compara con B-OG-5.

Tabla 6. Parámetros de síntesis para analizar la etapa de separación en la metodología de síntesis con OG y ácido bórico.

Concentración OG mg mL ⁻¹	Relación másica OG:H ₃ BO ₃	Proceso de separación	Tratamiento térmico en horno	Material
4	1:10	Filtrado	900	B-OG-5 1:10 F TT900
4	1:10	Evaporado	900	B-OG-6 1:10 E TT900

En la Tabla 7 se enlistan los 6 materiales de OG con boro obtenidos con la metodología de síntesis propuesta y sus modificaciones para analizar tres efectos.

Tabla 7. Materiales obtenidos con OG y ácido bórico.

B-OG-1 1:1 F sTT
B-OG-2 1:10 F sTT
B-OG-3 1:100 F sTT
B-OG-4 1:10 F TT500
B-OG-5 1:10 F TT900
B-OG-6 1:10 E TT900

De manera similar, el análisis de los materiales obtenidos de OG con urea se realizó en función de la etapa de separación y por la temperatura del tratamiento térmico. La etapa de separación se analizó con la relación másica de 1:10 para obtener el material N-OG-5, cuyos parámetros de síntesis se indican en la Tabla 8 y se compara con el material N-OG-1 obtenido en condiciones similares.

Tabla 8. Parámetros de síntesis para analizar la etapa de separación con OG y urea.

Concentración OG mg mL ⁻¹	Relación másica OG:UREA	Proceso de separación	Tratamiento térmico en horno	Material
4	1:10	Filtrado	Ninguno	N-OG-1 1:10 F
4	1:10	Evaporado	Ninguno	N-OG-5 1:10 E

De igual manera, se analizó el efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre el material N-OG-5, utilizando dos temperaturas (500 °C y 900 °C) según la metodología descrita anteriormente. Los materiales obtenidos corresponden a N-OG-6 y N-OG-7, cuyos parámetros de síntesis se dan en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de síntesis para analizar la temperatura del tratamiento térmico con OG y urea.

Concentración OG mg mL ⁻¹	Relación másica OG:UREA	Proceso de separación	Tratamiento térmico en horno	Material
4	1:10	Evaporado	500	N-OG-6 1:10 E TT500
4	1:10	Evaporado	900	N-OG-7 1:10 E TT900

En la Tabla 10 se enlistan los siete materiales de OG con nitrógeno obtenidos con la metodología de síntesis propuesta e implementada, que permitió analizar tres efectos.

Tabla 10. Materiales obtenidos con OG y urea.

N-OG-1 1:10 F sTT
 N-OG-2 1:100 F sTT
 N-OG-3 1:200 F sTT
 N-OG-4 1:300 F sTT
 N-OG-5 1:10 E sTT
 N-OG-6 1:10 E TT500
 N-OG-7 1:10 E TT900

3.3 Evaluación electroquímica de OG dopado con B y N.

La evaluación electroquímica se utilizó para determinar la actividad catalítica de los materiales preparados en la RRO. La voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de barrido lineal con EDR se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato Gamry Instrument reference 1000T. Se usó una celda de 3 electrodos con capacidad de 100 mL, como se muestra en la Figura 13. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomel

saturado (SCE) ($E=0.241$ V vs RHE), el electrodo auxiliar fue un alambre de platino y el electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo modificado.

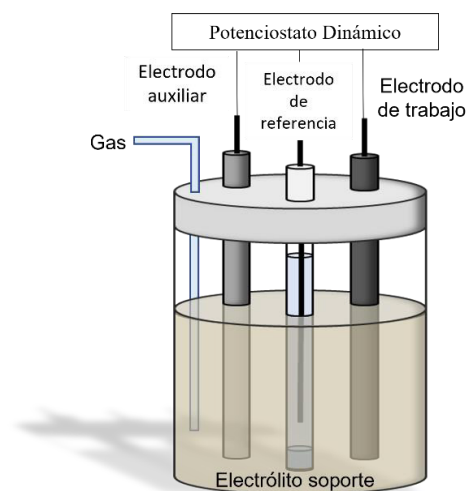


Figura 13. Representación esquemática de la celda electroquímica.

Se preparó una tinta catalítica utilizando 3 mg de electrocatalizador, 300 μ L de alcohol isopropílico y 3 μ L de una solución de Nafion® al 5% en peso. Se depositó una alícuota de 10 μ L sobre el electrodo de trabajo (5 mm de diámetro) con una carga neta de catalizador de 0.51 mg cm^{-2} . El procedimiento se muestra en la Figura 14. El electrodo modificado se colocó sobre el electrodo de disco rotatorio.

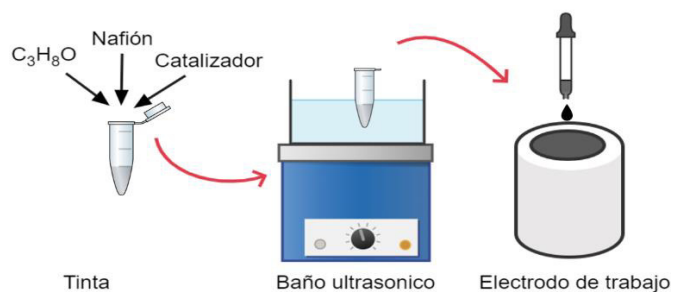


Figura 14. Preparación de tinta electroquímica y electrodo de trabajo.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un medio alcalino que contenía electrolito KOH 0.5 M. Los potenciales experimentales se registraron usando un electrodo de calomel saturado (SCE, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) y de acuerdo con la ecuación de Nernst se puede referenciar a electrodo reversible de hidrógeno (RHE):

$$E = E^0 + 0.059pH + E_{Hg/Hg_2Cl_2}^0$$

donde el pH de la solución de KOH se estimó con valor de 14 para realizar los cálculos, E son los potenciales referidos RHE y $E_{Hg/Hg_2Cl_2}^0 = 0.241 V$.

Todos los valores referidos a potenciales en este trabajo se hacen respecto al RHE, mientras que los valores de corriente se reportan como densidad de corriente haciendo uso del área geométrica del electrodo (0.1963 cm^2).

Previo al análisis de la actividad del material como cátodo para la RRO, se caracterizó el material por VC con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} durante 10 ciclos con el fin de obtener voltamperogramas reproducibles y lograr la activación del proceso. Este experimento se llevó a cabo en una atmósfera inerte con un sistema saturando de N_2 y con una ventana de potencial de 0.05 a 1.2 V respecto RHE.

Se utilizó un EDR en ventana de potencial de 0.05 a 1.05 V respecto a RHE con electrolito saturado de O_2 (saturado durante 15 min) a 5 mV s^{-1} para medir la actividad catalítica de los materiales en la RRO. Se utilizaron cinco velocidades de rotación asistida por EDR ($\omega = 100, 200, 400, 900, 1600 \text{ rpm}$) para determinar los parámetros electrocinéticos y elucidar el mecanismo de reacción. Se reportan los barridos de la zona catódica.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica comúnmente utilizada para analizar la interfaz catalizador-electrodo. Esta técnica también se utiliza para estudiar los cambios en la conductividad de los materiales. Un diagrama de Nyquist correlaciona los valores de impedancia medidos en un rango de frecuencia seleccionado. Por lo tanto, la impedancia es un parámetro que contiene componentes resistivos y capacitivos. Las resistencias ampliamente utilizadas son; R_s que representa la resistencia de la solución electrolítica, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga del catalizador y la capacitancia o elemento de fase constante (CPE). El diagrama de Nyquist relaciona la impedancia real (Z') con la impedancia imaginaria ($-Z''$) [49]. Generalmente, el espectro de impedancia se ajusta mediante un circuito equivalente que utiliza elementos de resistencia, condensadores e inductor que modelan el comportamiento del fenómeno de estudio.

La espectroscopía de impedancia electroquímica se realizó para investigar y analizar las tres regiones de la RRO con el catalizador en la curva de polarización del EDR, con el objetivo de distinguir los fenómenos que ocurren en la interfaz electrodo-electrolito debido a las reacciones que ocurren aquí. Las regiones de potenciales identificadas en la curva EDR son la región cinética (>0.85 V), la región de control mixto ($0.85-0.75$ V) y la región de transporte de masa (<0.75 V). En este trabajo, la espectroscopía de impedancia se realizó en tres zonas con estudios potencioestáticos a (0.267 , 0.520 y 0.867 V vs RHE) utilizando un rango de frecuencia de 20 kHz a 100 mHz.

En este trabajo se propuso un circuito equivalente compuesto por dos circuitos Randles, identificando la resistencia del electrolito (R_s), la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y la resistencia de transferencia de masa (R_{mt}). Las dos últimas se conectaron en paralelo a un elemento de fase constante (CPE), que a menudo se utiliza en lugar de un condensador para compensar las faltas de homogeneidad del sistema, como se muestra en la Figura 15 y que está presente en los materiales de carbono dopado [17], [50], [51].

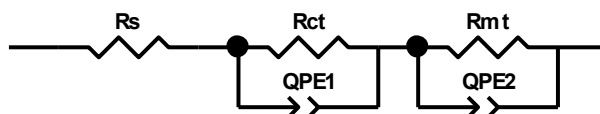


Figura 15. Circuito equivalente para EIS con procesos faradaicos.

El elemento de fase constante se usa principalmente cuando se desconoce la naturaleza de la contribución del proceso físico y su ecuación se presenta a continuación

$$Z = 1/[j * \omega Q]^n$$

Donde Z es el valor de la impedancia, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular y Q es la capacitancia o pseudo-capacitancia de las corrientes no faradaicas. La ecuación que modela la impedancia del capacitor está dada por:

$$Z = 1/(j\omega C)$$

Obsérvese que la ecuación de impedancia para una respuesta tipo capacitiva es idéntica a la del CPE cuando $n = 1$ y $Q=C$. Por otro lado, este CPE se considera como un elemento

Warburg semi infinito (W), cuando el valor de $n = 0.5$ y que coincide con el modelo que describe a este elemento.

$$W = 1/Y(j\omega)^{1/2}$$

El elemento Warburg se presenta cuando el portador de carga se moviliza a través de un material por difusión a bajas frecuencias [52], [53].

La ley de Faraday establece que la cantidad de carga transferida es proporcional a la cantidad de la reacción química involucrada, de ahí el nombre de proceso de Faraday. Por otro lado, dado que los iones acumulados en la superficie del electrodo inducen una carga de signo opuesto en el electrodo y forman una doble capa eléctrica. Es necesario considerar un elemento capacitivo en el circuito equivalentes que represente a este fenómeno. En general, el proceso no es ideal durante los experimentos y la respuesta capacitiva aparece como un fenómeno pseudo-capacitivo, por tanto la adaptación en el circuito equivalente se realiza con un CPE.

Los valores que se obtienen ajustando el circuito equivalente a los datos experimentales son la resistividad y la conductancia, que son útiles para comprender las propiedades físicas de los materiales. La resistencia se define como la capacidad de la corriente eléctrica para fluir a través de un material y se mide en ohmios (Ω). La conductancia, corresponde al inverso de la resistencia, es una medida o facilidad con la que los electrones fluyen a través de un material y se da en unidades de Siemens (S).

Comúnmente la región cinética se estudia con un circuito simple de $R_s(R_{ct}C)$, de modo que se desprecian las contribuciones del transporte de masa. Sin embargo, ambos procesos continúan hasta 0.9 V lo que dificulta la separación de los procesos [54].

3.4 Técnicas de caracterización.

Las propiedades estructurales y físicas de los materiales de OG dopado individualmente con B y N se analizaron mediante técnicas de espectroscopía de fotoelectrones de emisión de rayos X, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido.

3.4.1 Espectroscopía de fotoelectrones de emisión de rayos X (XPS)

La técnica de XPS se fundamenta en el efecto fotoeléctrico descrito por Einstein en 1905, en donde el concepto de fotón se utilizó para describir la emisión de electrones por un material sólido cuando un fotón incide sobre la superficie del material sólido. En los experimentos se utiliza una fuente de radiación monocromática de Mg $K\alpha$ ($h\nu=1253.6$ eV) o Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV), que incide sobre la muestra. Los fotones incidentes interactúan solo con la superficie sólida porque el límite de transmisión sólida para los fotones incidentes es de 10 nm [55]. Cada fotón incidente es adsorbido por un átomo del material, ionizando el átomo y expulsando un electrón de las capas centrales del átomo. La medición de la distribución de energía cinética de estos electrones emitidos da un espectro del número de electrones emitidos en función de la energía cinética. Los electrones emitidos tienen una energía cinética dada por:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones, BE es la energía de enlace del orbital atómico al que pertenecen los electrones emitidos y Φ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía de enlace BE de la señal en algunos espectros de XPS es característico para cada elemento. Las áreas de los picos espectrales (junto con los factores de sensibilidad apropiados) se pueden usar para determinar la composición del material en la superficie. Por otro lado, el estado de oxidación de los átomos afecta a los espectros, provocando desplazamiento en los picos [56].

El análisis XPS se realizó en un espectrómetro modelo K-Alphan+TM-Thermo Scientific, para determinar la configuración química estructural del óxido de grafeno y las configuraciones químicas del boro y el nitrógeno a través de la modificación de la superficie de los grupos de oxígeno de OG y así identificar los sitios activos en el material. Los espectros de XPS (cuentas XPS contra la energía de enlace) se obtuvieron desde 1400 eV hasta 0 eV. Las energías de enlace de cada uno de los arreglos encontrados en la deconvolución de los espectros se analizaron según los grupos funcionales identificados en las referencias de la Tabla 11.

Tabla 11. Energía de enlace para estructuras de carbono dopados con boro y con nitrógeno.

Grupo funcional	Elemento y orbital de pico	Energía de enlace	Referencia
C-C sp ²	C1s	284.2-284.6	[17], [57], [58], [59], [60], [61]
C-C defectos bajos	C1s	284.2	[17], [62]
C-C defectos altos sp ³	C1s	285.0	[17], [60]
C-O (epoxi/éter)	C1s	286.3-286.6	[17], [57], [58], [59], [60], [62]
C=O	C1s	287.8-288.1	[58], [59], [60]
satélite $\pi - \pi$	C1s	291.0	[17], [60], [62]
O-C=O	C1s	287.9-289.3	[57], [58], [60], [62]
C-O alifático	O1s	532.0-533.0	[17], [59], [60], [62]
C=O	O1s	531.0-531.5	[17], [60], [62]
C-O aromático	O1s	533.3	[17], [39]
C-OH/O-C=O	O1s	533.8-534.0	[59], [60], [62]
N-piridínico	N1s	398.4-399.5	[57], [37], [58], [63], [64], [65], [61]
N-cuaternario	N1s	401.0	[57], [37], [58], [63], [64], [65], [61]
N-pirrólico	N1s	399.8-400.3	[57], [37], [58], [63], [64], [65], [61]
N-oxidado	N1s	402.0-405.0	[57], [37], [64], [65]
C-N/C=N	C1s	285.0-286.4	[57], [58]
BC ₃	B1s	190.9-191.0	[17], [63], [64]
BC ₂ O, BCO ₂	B1s	192.0-193.0	[17], [63], [64], [59]
B-O	B1s	192.7	[63], [64]
H ₂ O	O1s	535.1	[60]
C-B	B1s	283.6	[61]
C-N-B	N1s	397.5	[61]

3.4.2 Difracción de rayos X

La estructura cristalina del material se analizó mediante la técnica de DRX. Se utilizó un Difractómetro Bruker D8 Advance, con radiación de Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El rango de estudio para el análisis en 2θ fue entre 5 y 60 grados. Los difractogramas obtenidos se interpretaron por comparación con la base de datos RRUFF (R090047) estructura de grafito. Usando esta técnica, se puede determinar el tamaño del cristal y el número de capas de grafeno [66].

El fundamento de la técnica se sustenta en el fenómeno físico que se produce como consecuencia de la interacción de un haz de rayos X de longitud de onda definida de orden interatómico con un material de estructura cristalina. Bragg estableció un modelo que se

utiliza para describir la difracción de rayos X. Bragg propone la ley que lleva su nombre y que se resume en la siguiente ecuación:

$$2d\text{Sen}\theta = n\lambda$$

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo que se forma con el haz de rayos X incidente con el plano del cristal, n es un número entero y λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X [66]. El tamaño del cristal se estimó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [66].

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde D es el ancho promedio del cristal, k es la constante de Scherrer con un valor promedio de 0.9 y β es el ancho del pico a la altura media en radianes. Además, usando la ecuación de Likewise, se determinó el tamaño de cristalito en el plano (L):

$$L = \frac{1.84\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Además, esta técnica se utilizó para calcular el número promedio de hojas de grafeno (n) por región, haciendo uso de los valores de (d) y (D), utilizando el método descrito por Lavín-López y col. [67]

$$n = \frac{D}{d} + 1$$

3.4.3 Espectroscopía Raman

La dispersión Raman es un fenómeno en el que los fotones inciden sobre la muestra produce una dispersión inelástica después de interactuar con las moléculas que vibran en la muestra. Este efecto fue descubierto por Chandrasekhara Venkata Raman en 1928. Se requiere un haz de luz monocromática de alta intensidad para excitar y detectar la señal. Este haz se perfecciona con el uso de láser [68].

La espectroscopía Raman es una técnica rápida, no destructiva y de alta resolución que proporciona una gran cantidad de información estructural y electrónica, lo que permite identificar y caracterizar todas las estructuras de carbono [69].

La caracterización Raman para este trabajo se realizó con un Microscopio Raman DXR de Thermo Fisher Scientific. Las muestras se analizaron con láseres de 532 nm y 455 nm. Todas las muestras fueron enfocadas con un objetivo de 50X. Los espectros se obtuvieron para un desplazamiento Raman de 50 a 1865 cm^{-1} . Para fines prácticos, los espectros se muestran en el rango de desplazamiento Raman de 1050 a 1750 cm^{-1} , siendo donde aparecen las bandas de mayor interés (D y G). Se realizó la deconvolución de cada espectro y se identificaron cuatro bandas espectrales, como se muestra en la Figura A. 2 en la parte de Anexos A. 3. Según Martínez González *y col.*, [70] la banda D (1344 cm^{-1}) se debe a defectos estructurales y/o vacancias del material de carbono, límites de grano o bordes sobre las capas de grafito. La banda G (1571 cm^{-1}) asociada a secuencias de carbono con hibridación sp^2 . También es posible identificar la presencia de una banda correspondiente al fenómeno de resonancia intra-valle identificado como D' (1604 cm^{-1}) así como a presencia de bordes con alto grado de desorden estructural del grafito. Mientras que la banda D'' se atribuye a la densidad de fonones asociada con las dimensiones finitas de los cristalitos, vibraciones de carbono hidrogenado, defectos de salto, así como al desorden del material carbonoso.

La relación I_D/I_G se relaciona con la calidad del material a través de la densidad de defectos. Se usa comúnmente para estimar el grado de desorden en los materiales de grafito. La segunda relación es $I_D/I_{D'}$, que permite identificar el tipo de defectos que presenta el material. El principal defecto corresponde a hibridación sp^3 , donde la relación $I_D/I_{D'}$ del material es mayor a 7. El segundo fenómeno está relacionado con las vacantes con valor de relación menor a 7. Y el último está relacionado con defectos entre bordes y límites de grano, donde se cumple $0.54 < I_D/I_{D'} < 3.4$ [70], [71].

3.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las muestras se analizó a partir de las micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizando un microscopio marca: MEB JEOL, modelo: JSV-6612V y utilizando una magnificación de 20000X.

3.5 Resultados y discusión

3.5.1 Resultados de la caracterización física de B-OG

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones físicas de materiales de OG con boro.

3.5.1.1 Resultados de XPS de B-OG

El análisis XPS se realizó en dos pasos; (1) seleccionando los materiales (B-OG-2, B-OG-3 y B-OG-5) para analizar el efecto de la relación másica y la temperatura de tratamiento térmico y (2) seleccionando los materiales B-OG-6 (B-OG E) y B-OG-5 (B-OG F) para analizar el efecto de la etapa de separación (filtrado y evaporado).

La señal de C1s se ajustó a 284.4 eV, que corresponde al enlace C=C predominante en la estructura del grafeno [17] como se muestra en la Figura 16 a) para el espectro general de XPS de los materiales OG, B-OG E (B-OG-6) y B-OG F (B-OG-5). Las señales características de C1s y O1s son evidentes en OG. Y para los materiales de OG con boro aparecen las mismas señales con variaciones en la intensidad de estos elementos. Se confirmó una señal de B1s en el material B-OG E, pero no en el material B-OG F. El porcentaje atómico elemental de O1s en OG es inferior a 6% at., lo que confirma el bajo grado de oxidación. En el material B-OG F, el porcentaje atómico de O1s fue de 2.0% at, que confirma la reducción de OG. Caso contrario, el valor de O1s en B-OG E alcanzó el 9.7% at y que está relacionado con el porcentaje atómico elemental de B1s y las estructuras formadas (CBO_2 y C_2BO). El porcentaje atómico encontrado de B1s en B-OG E fue de 1.8% at.

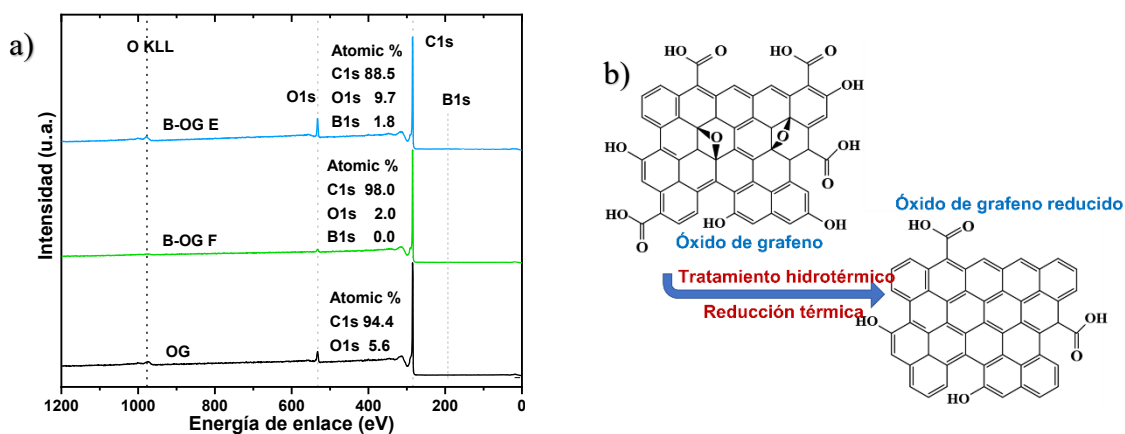


Figura 16. Espectro XPS general de OG, B-OG F y B-OG E (a), estructura y grupos funcionales en OG y rGO (b).

Con la variación de la intensidad de las señales de O1s y C1s, permitió identificar la modificación superficial de los grupos funcionales de oxígeno (COH, COOH, COC, OCO) del OG. Esto confirmó lo reportado en la literatura para la reducción de OG con el tratamiento hidrotérmico y térmico, como se observa en la Figura 16 b). Este efecto se detectó inicialmente con el primer análisis XPS, apreciando cambios en el porcentaje atómico de oxígeno en la estructura del OG y por la disminución de grupos funcionales de oxígeno.

En las Figura 17 a), b) y c) se muestran las deconvoluciones de las señales de C1s, O1s y B1s, para los materiales OG, B-OG F y B-OG E. La deconvolución del pico C1s reveló señales similares para los tres materiales; C-C, con hibridación sp^2 (dominio del carbono hexagonal), C-O/C=O (por los grupos funcionales de oxígeno). En el OG los defectos por el enlace C-C se presenta a mayor energía de enlace (0.7-1 eV) del pico principal de 284.4 eV, asociado a defectos en la estructura de carbono de hibridación sp^2 y a estructuras sp^3 [17-72]. En los materiales B-OG F y B-OG E este tipo de defecto resulta por daños estructurales de tipo vacancias y/o la presencia del heteroátomo, finalmente la presencia de la señal C-B en B-OG E se debe al dopaje con B de la estructura reticulada hexagonal del grafeno. Por otro lado, analizando los espectros de O1s de los tres materiales, se observa que en el OG predominan los grupos C=O y C-O de tipo aromático (C-OH). En el material B-OG F, la reducción del OG hace que el pico asociado a C-O disminuya. Para B-OG E, la banda decreciente es la de C=O, lo que sugiere que este es el grupo involucrado en el proceso de dopaje. Los grupos C-O aromáticos también se modifican durante la reacción y tienden a formar grupos funcionales de tipo carboxilo durante el proceso. Finalmente, en el material B-OG E fue posible detectar las configuración BC_3 y CBO_2/C_2BO en la deconvolución de la señal de B1s a 191.1 eV y 192.1 eV respectivamente [17], [64], [73], que confirman el éxito del dopaje. Mismo que se favoreció con la implementación de la etapa de separación, que permitió una mayor interacción entre el OG y el precursor de boro durante el tratamiento térmico.

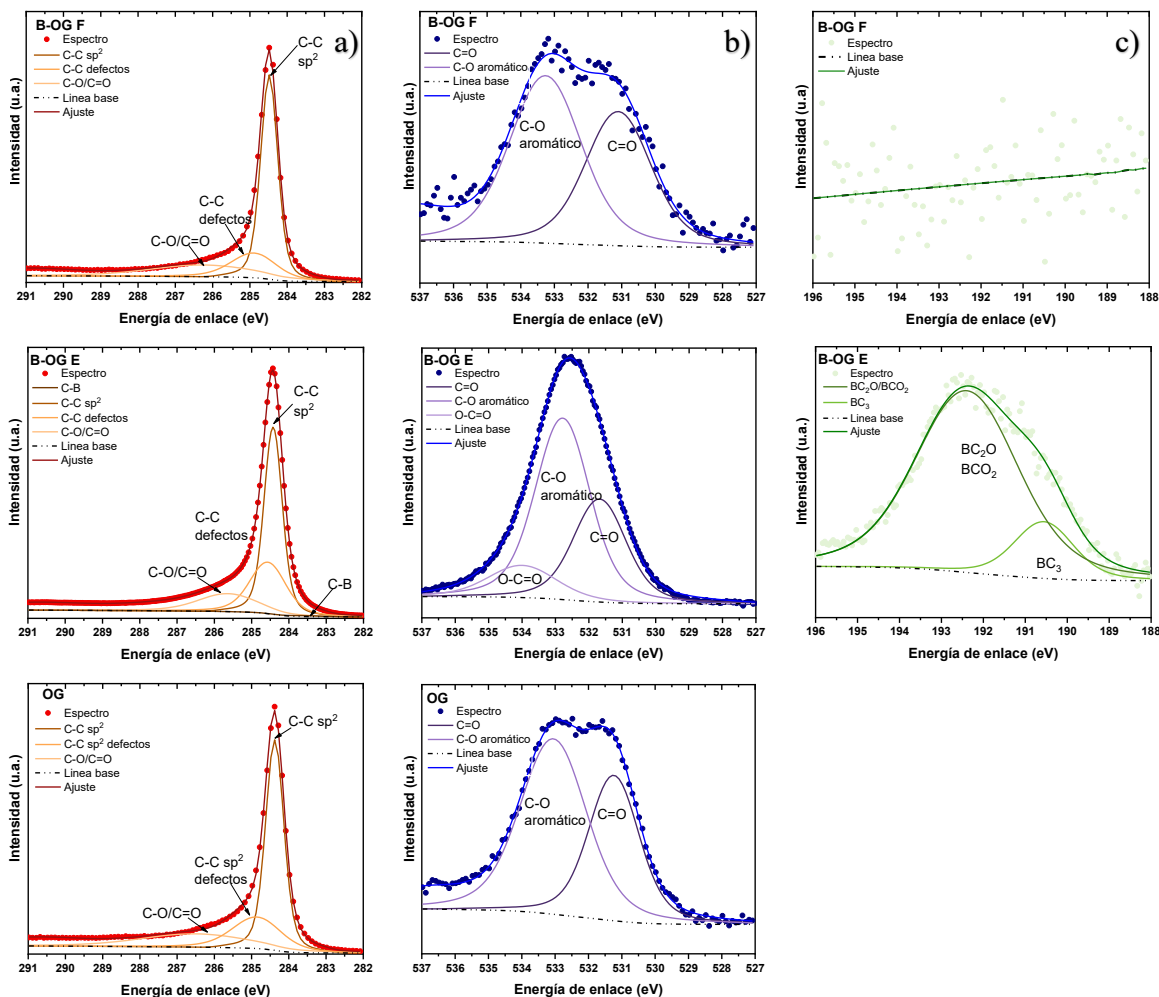


Figura 17. Espectro XPS de C1s (a), O1s (b) y B1s (c) de B-OG-F, B-OG-E y OG.

La Tabla 12 resume la composición elemental de C, O y B de los tres materiales mencionados anteriormente. Consulte la Tabla A. 2, en la sección de Anexos para obtener detalles sobre los porcentajes atómicos y las posiciones de energía de enlace para cada estructura identificada en la deconvolución de los espectros.

Tabla 12. Composición elemental por XPS de C, O, B y la especiación de boro en B-OG F y B-OG E.

Muestra	Composición elemental (% at.)			Deconvolución por especies de boro de B1s (% at.)	
	C (284.8 eV)	O (533 eV)	B (192 eV)	BC ₃ (191.1 eV)	BC ₂ O/BCO ₂ (192.1 eV)
OG	94.4	5.6	--	--	--
B-OG F	98.0	2.0	--	--	--
B-OG E	88.5	9.7	1.8	0.3	1.5

Utilizando los resultados de la deconvolución XPS, se pudo determinar el porcentaje atómico elemental de carbono y oxígeno presente en los materiales. La relación C/O expresa e indica el grado de reducción de un material de carbono [62]. Estos valores se muestran en la Tabla 13, denotando que el tratamiento hidrotérmico promueve una reducción parcial mientras que el tratamiento térmico en atmósfera inerte incrementa la reducción del material de carbono.

Tabla 13. Porcentaje atómico de C, O y relación C/O en los materiales de OG y B-OG

Material	%at C1s	%at O1s	C/O
OG	94.4	5.6	17.0
B-OG-2 (1:10) F sTT	95.4	4.6	20.8
B-OG-5 (1:10) F TT900	98.0	2.0	50.0
B-OG-3 (1:100) F s TT	95.3	4.7	20.1
B-OG-6 (1:10) E TT900	88.5	9.7	9.1

Los espectros de C1s y O1s de XPS de B-OG-2 y B-OG-3 se muestran en la Figura A. 1 del Anexo A.1

3.5.1.2 Resultados de DRX de B-OG

El análisis inicial se realizó con OG comercial y según la especificación química de la ficha técnica, se indica que corresponde a óxido de grafeno con bajo contenido de oxígeno (< 5%). El número de láminas y/o capas es de 15 a 20. Estas especificaciones pueden ser confirmadas con técnicas de caracterización de XPS y DRX. En la Figura 18 se muestra el espectro de DRX del OG que se compara con el de grafito de ficha cristalográfica en la base de datos RRUFF (R090047). Los datos de ambos materiales se graficaron al 100% de intensidad normalizada. En esta comparación, ambos difractogramas muestran una gran similitud tanto en la intensidad de pico como en los planos cristalográficos, lo que indica que el OG comercial corresponde a estructura cristalina de grafito de baja oxidación.

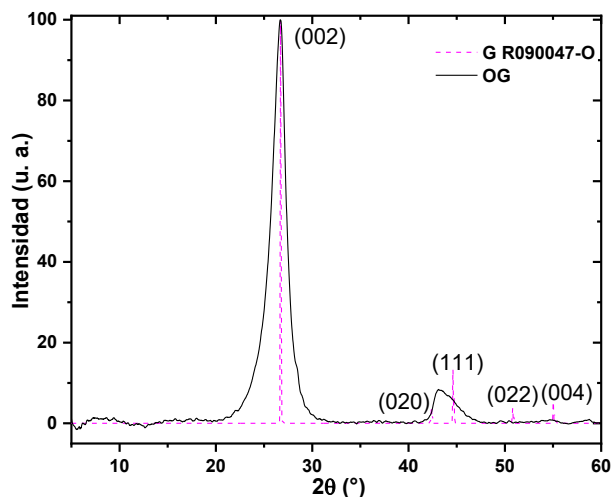


Figura 18. Difractograma de OG y grafito (R090047)

El pico de máxima intensidad en el ángulo $2\theta=26.48^\circ$ corresponde al plano cristalino (002) de la estructura de grafito [74]. Con esta señal, los valores de la distancia interplanar (d) ancho promedio de cristalito (D) y tamaño de cristalito en el plano (L) se calcularon con ayuda de las ecuaciones de Bragg, Dedye-Scherrer y Likewise respectivamente. Finalmente, el número promedio de capas se calculó utilizando la ecuación dada en la sección 3.4.2. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 14. El número de capas del OG y sus características corresponde más a una estructura de óxido de grafito.

Tabla 14. Parámetros obtenidos por DRX para OG.

Material	2θ	d (nm)	D (Å)	L (Å)	Número de capas (n)
OG	26.70	0.3339	45.56	94.2	15

Los patrones de difracción de los materiales B-OG F y B-OG E se muestran en la Figura 19 y su comparación con OG. Aparentemente, el material no cambió en relación con el plano cristalográfico (002), que se encuentra a un ángulo 2θ de 26.7° . El cambio más evidente es la intensidad de este pico, que se muestra estrecho para el material dopado.

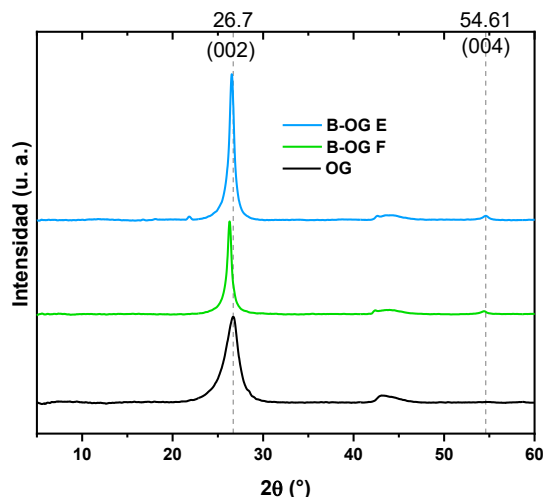


Figura 19. Difractograma de OG, B-OG F y B-OG E.

Se encontró que la distancia interplanar d , resultó de 0.3389 nm y 0.3358 nm para B-OG F y B-OG E respectivamente. Los resultados para ambos materiales e incluso el resultado de OG (0.3339 nm) son similares. El hecho de que el pico del plano (002) sea angosto se debe al reacomodo estructural del material. Al calcular los parámetros del material D y L, se determinó que B-OG E es menor que B-OG F. Estos parámetros se reportan en la Tabla 15 junto con el valor del número de capas, que resultaron en 39 y 43 para B-OG E y B-OG F respectivamente.

Tabla 15. Parámetros obtenidos por DRX para B-OG F y B-OG E.

Material	2θ	d (nm)	D (Å)	L (Å)	Número de capas (n)
OG	26.70	0.3339	45.56	94.2	15
B-OG F	26.30	0.3389	143.48	296.6	43
B-OG E	26.54	0.3358	128.59	265.8	39

Un aumento en el número de capas indica que el material está grafitado o transformado a estructura de grafito cristalino, que puede reconocerse como una estructura de tipo nanolámina de grafito. El proceso de grafitización es la transformación de láminas de OG en un material de tridimensional, ordenado como un tipo de grafito cristalino [75]. También se reconoce como el grado en que los átomos de carbono forman una estructura cristalina de grafito hexagonal compacta. El grado de grafitización de los materiales se puede calcular utilizando la siguiente ecuación [74]

$$g(\%) = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} * 100$$

donde $g(\%)$ es el grado de grafitización, 0.3440 es el espacio entre capas (nm) de carbono completamente sin grafitar y 0.3354 es el espacio entre capas (nm) de un cristal de grafito ideal. El espacio entre capas de (d_{002}) se obtiene del patrón de DRX usando la ecuación de Bragg. El cálculo del grado de grafitización ($g\%$) de los dos materiales sintetizados da un 94.8% y un 59.8%, para B-OG E y B-OG F, respectivamente. Estos resultados confirman que el efecto de la etapa de separación de fases impacta en la estructura del material.

3.5.1.3 Resultados de Raman de B-OG

Los espectros Raman se obtuvieron con dos tipos de láseres de excitación y se seleccionaron de acuerdo con el tipo de heteroátomo presente en la muestra. Los materiales con boro se analizaron con un láser azul de 455 nm y los materiales con nitrógeno con un láser verde de 532 nm. Los materiales OG y OG-M se analizaron con el láser de 532 nm, que es el más común y el rango de longitud de onda más amplio de 3500 a 50 cm^{-1} . El láser de 455 nm debido a su naturaleza y longitud de onda está limitado a un rango de 2000 a 50 cm^{-1} . Se opta su uso para analizar los desplazamientos de elementos de bajo peso atómico y mejorar la señal.

La Figura 20 muestra los espectros de OG, B-OG F y B-OG E, para los cuales es posible identificar las bandas D y G, a número de onda de (1344-1362) y (1571-1590) respectivamente [17], [37], [70], [73]. El OG presenta una banda G (1571 cm^{-1}) más intensa y definida en comparación con la banda D (1345 cm^{-1}) que tiende a ser más ancha y menos intensa. La deconvolución del espectro de OG en la Figura A. 2 de la sección de anexos, se identifican las bandas D, G, D' y D'', que se utilizaron para calcular las relaciones I_D/I_G y $I_D/I_{D'}$ con valores de 0.44 y 1.33, lo que indica que es un material muy ordenado con una estructura de grafito con defectos en los bordes. Los materiales B-OG F y B-OG E muestran la misma banda G (1571 cm^{-1}) generalmente de la misma intensidad que OG, pero menos ancha, lo que indica que el dominio sp^2 del carbono está preservado. La modificación más evidente fue la banda D (1545 cm^{-1}), cuya señal es menos intensa y poco ancha, lo que supone un menor número de defectos en la estructura resultante. El desplazamiento Raman a altas

frecuencias (1360 cm^{-1}), se debe a la energía del láser de excitación y no por efecto del material.

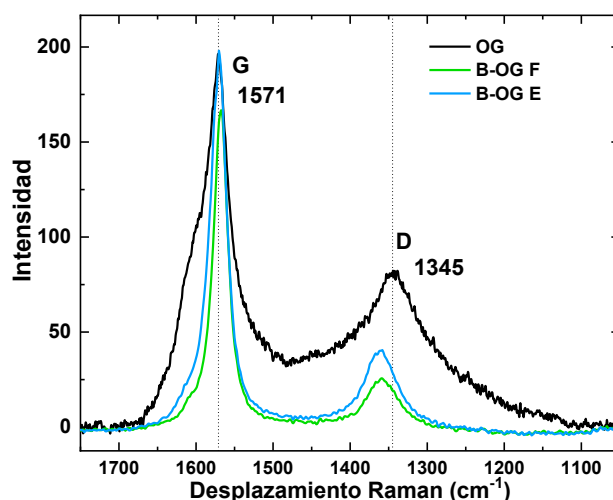


Figura 20. Espectro Raman de OG, B-OG F y B-OG E.

La relación I_D/I_G fue de 0.15 para B-OG F y de 0.21 para B-OG E. El hecho de que el material evaporado presente un mayor valor, se debe a los defectos provocados por la incorporación de átomos de boro en la estructura de grafeno. Con respecto al valor de OG ($I_D/I_G=0.44$) indica una menor cantidad de defectos en los materiales por la disminución de los defectos de borde. La relación $I_D/I_{D'}$ confirma los tipos de defectos en las estructuras, para B-OG F ($I_D/I_{D'} = 8.15$, defectos de hibridación tipo sp^3) y para B-OG E ($I_D/I_{D'} = 2.65$, defectos de borde y límite de grano).

3.5.1.4 Resultados de SEM de B-OG

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar la microestructura de los materiales OG, B-OG F y B-OG E (Figura 21). Se identificaron gránulos no homogéneos de diferentes tamaños para OG, la mayoría de los cuales son menores de $1\ \mu\text{m}$. Con un aumento 20000X, se puede ver un apilamiento de estos agregados laminares, característicos del grafito [76]. En B-OG F se aprecian diferentes tamaños, espesores y longitudes, así como escamas y granos gruesos, lo que se entiende como el apilamiento de láminas de material. Por XPS se encontró que este material no contiene boro y por DRX se encontró un grado de grafitización de 59.8%. Este porcentaje cobra sentido con las micrografías, donde se observa que hay escamas interconectadas entre sí, con huecos y porosidad. Donde pareciera que el material

se está recuperando, por efecto de la reducción, para formar un bloque cristalino más grande. El material B-OG E, con 1.8% at. de B encontrado por XPS, presenta una microestructura en forma de bloque con grietas o hendiduras en la estructura y bordes con apariencia escamosa. En la superficie de este bloque existen pequeños fragmentos (menos de 1 μm) con una estructura irregular, el crecimiento del bloque esta relacionado con la incorporación de boro y la reducción del OG.

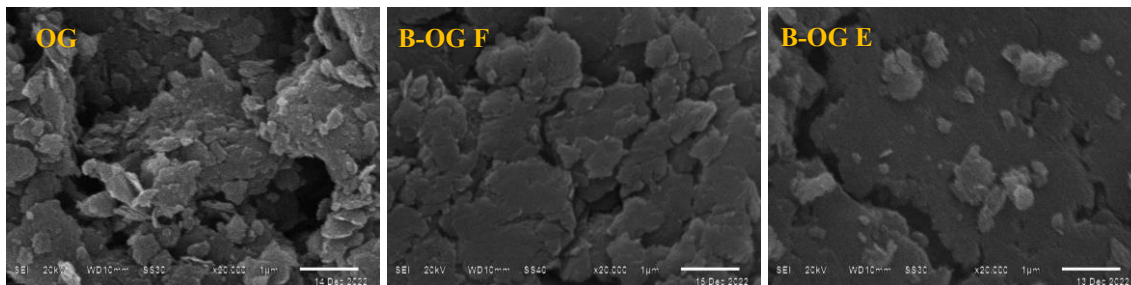


Figura 21. Micrografías SEM de OG, B-OG F y B-OG E

3.5.2 Resultados de la caracterización electroquímica de B-OG

Las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados para la RRO se analizaron mediante técnicas electroquímicas. Los sistemas electroquímicos permiten medir las propiedades de los materiales según la interacción entre el electrolito y la especie de interés (O_2 en este estudio).

3.5.2.1 Resultados de VC y EDR de materiales B-OG.

Las Figura 22 a) y b) muestran los gráficos de VC y de EDR de los materiales OG, B-OG-1, B-OG-2 y B-OG-3, para analizar el efecto de la relación másica del precursor. En los voltamogramas cíclicos de la Figura 22 a) se identifica un pico relacionado con la actividad redox del material en la zona catódica entre potenciales de 0.8 y 0.9 V, su formación se debe a la adsorción de moléculas de O_2 y procesos faradaicos que corresponde con el potencial de inicio para la RRO. El pico es más evidente en B-OG-2 y B-OG-3 que en B-OG-1 y OG, esto indica mayor actividad. También se encontró que los materiales B-OG-2 y B-OG-3 tienen corrientes capacitivas más altas en comparación con los materiales B-OG-1 y OG. En la curva de polarización por EDR de la Figura 22 b) compara la actividad catalítica del material en la RRO con la curva de polarización de 900 rpm. De aquí se destaca que B-OG-2 y B-OG-3 tienen potenciales de inicio más positivo indicando una cinética más rápida para la RRO. Conforme a estos resultados, se prefiere B-OG-2 de B-OG-3, por dos razones, 1) requiere menor cantidad de ácido bórico para la preparación y 2) presenta una alta densidad de corriente límite. Por otro lado, B-OG-1 no muestra una actividad catalítica atractiva para esta aplicación.

Las Figura 22 c) y d) muestran los gráficos de VC y EDR de los materiales OG, B-OG-2, B-OG-4 y B-OG-5 para analizar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico. El gráfico de VC en la Figura 22 c) muestran un pico en la zona catódica entre potenciales de 0.8 y 0.9 V, con un aumento de intensidad para los materiales que fueron tratados térmicamente, atribuido a su alta actividad para reducir la molécula de oxígeno. Para B-OG-4 y B-OG-5, la corriente capacitiva se reduce en gran medida para ser comparable al voltamograma de OG comercial, pero acompañada por la respuesta del proceso faradaico para la RRO. En la curva de polarización por EDR de la Figura 22 d) se observa que el tratamiento térmico a la temperatura de 500 °C no aportó un beneficio a la actividad catalítica del material, ya que se

aprecia una disminución del potencial de inicio y de la densidad de corriente límite. Por otro lado, con la curva de polarización de B-OG-5 se encontró que el tratar térmicamente el material a 900 °C no le aportó un beneficio significativo a la actividad catalítica del material. Ya que la respuesta en potencial de inicio de B-OG-5 es muy parecida a la de B-OG-2 y que, además, presenta mayor densidad de corriente límite. Sin embargo, hay que recordar que B-OG-5 no contiene boro en su estructura.

Las Figura 22 e) y f) muestran los gráficos de VC y de EDR de los materiales OG, B-OG-5 y B-OG-6, para el análisis del efecto de la etapa de separación y permitir que la interacción entre OG y precursor del heteroátomo favoreciera el dopaje durante el tratamiento térmico. Se encontró por VC en Figura 22 e) que los voltamogramas son muy similares, y que tanto B-OG-5 y B-OG-6 presentan el pico catódico entre los potenciales 0.8 y 0.9 V. Identificando que el pico de B-OG-6 presenta un desplazamiento a altos potenciales. La corriente capacitiva es muy similar al OG. La respuesta encontrada en el EDR indica que el cambio en la etapa de separación favoreció al potencial de inicio y la densidad de corriente límite. Además, proporcionó una alta estabilidad en la zona de transferencia de masa, como se muestra en la Figura 22 f).

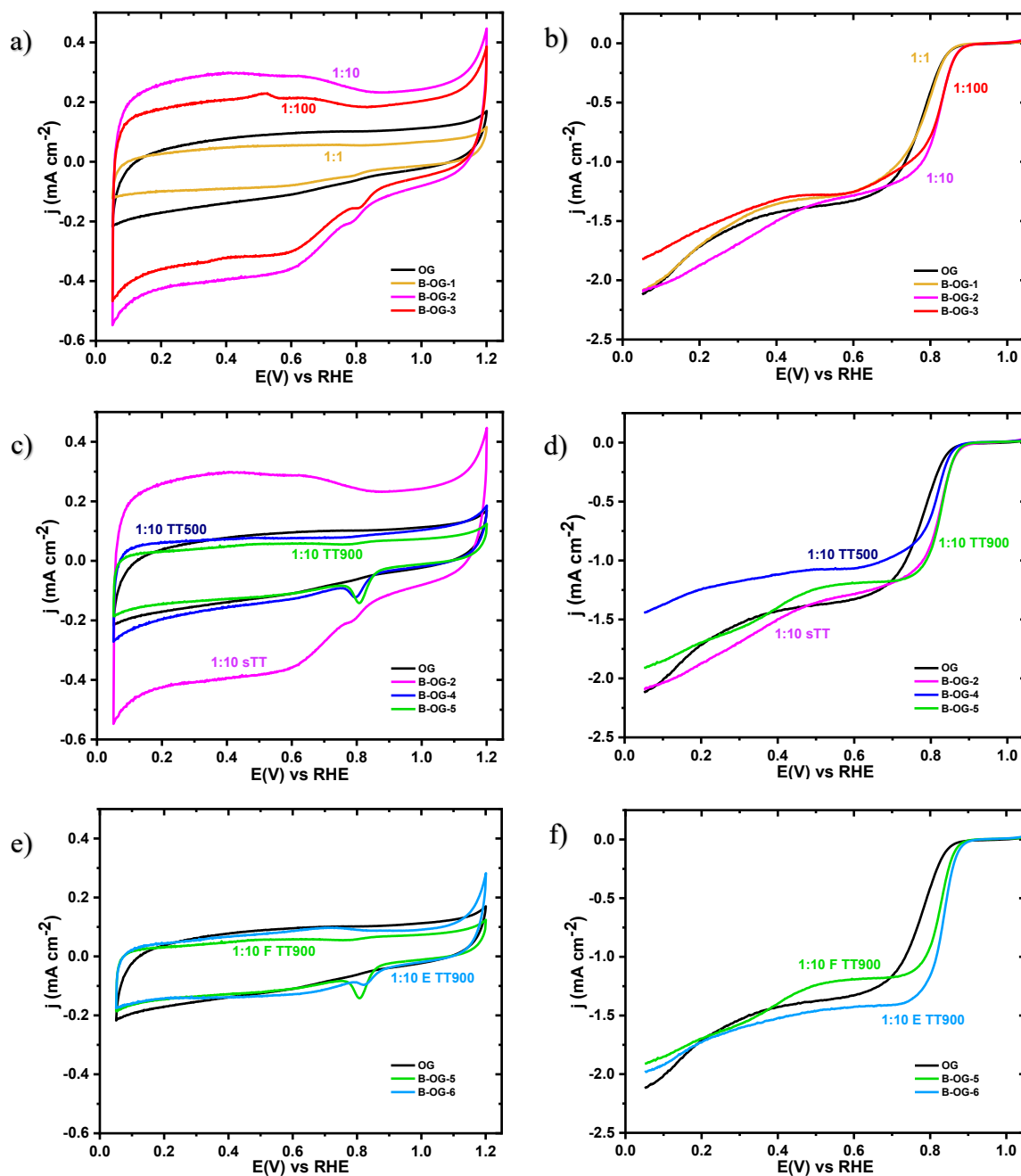


Figura 22. Voltamograma cíclico de a) efecto de relación másica, c) efecto del tratamiento térmico, e) efecto de la etapa de separación y curvas de polarización de EDR para b) efecto de la relación másica, d) efecto del tratamiento térmico y f) efecto de la etapa de separación.

La principal razón por la que los VC presentan claras diferencias en el tamaño del voltamograma se debe a la capacidad de almacenar cargas o energía en el material (respuesta capacitiva). Esto les otorga una característica relevante a los materiales de OG dopado, que permite acumular cargas durante la mayor parte del proceso y descarga al potencial de reducción del oxígeno.

La capacidad del material para reducir el oxígeno puede confirmarse por la forma de la curva de polarización del EDR. Generalmente muestra tres zonas de potencial: 1) *región cinética* ($E > 0.8$ V), 2) *región mixta* ($0.6 < E < 0.8$) y 3) *región de transferencia de masa* ($E < 0.6$ V). El potencial de inicio (E_{onset}), es el valor donde inicia la reacción de reducción. La densidad de corriente límite (j_L) corresponde a la corriente máxima entregada. Todos son valores cuantitativos que indican el desempeño catalítico de los materiales por esta técnica.

El número de electrones transferidos durante la reacción se calcula como un promedio a diferentes potenciales usando las cinco curvas de polarización del EDR y la ecuación de Koutecky-Levich (j^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ en su presentación gráfica) tal cómo se muestra en Figura 23. Usando este gráfico, es posible identificar la ruta preferente que sigue la reacción a un potencial fijo. La Figura 23 también incluye las pendientes teóricas para transferencia de 2 y 4 electrones. Las pendientes de K-L experimentales para los materiales de OG con boro se reportan a un potencial (de 0.25 V) y en su mayoría son lineales, lo que indica una cinética de primer orden para la RRO. Las pendientes de los resultados experimentales para K-L se localizan entre las pendientes teóricas, indicando que el mecanismo para la RRO es por transferencia multi-electrónica (ambas rutas).

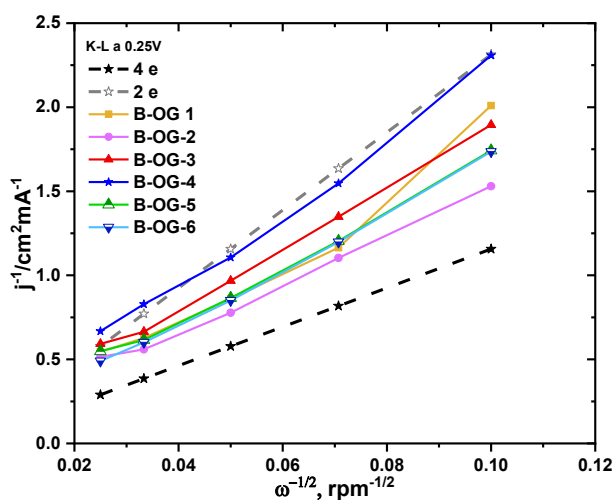


Figura 23. Gráfica de K-L de materiales B-OG.

De la Figura 23, las pendientes de los materiales B-OG-2 (1:10 F sTT), B-OG-5 (1:0 F TT900) y B-OG-6 (1:10 E TT900) toman gran interés por estar próximas a la pendiente teórica de transferencia de 4 electrones. El análisis de caracterización física de estos tres

materiales indicó que B-OG-2 y B-OG-5 no contienen boro y que su actividad se debe a especies de quinona/hidroquinona que implican procesos redox [77]. Para este trabajo la profundización de B-OG-2 no se realizó dado que el objetivo fue analizar un material de OG dopado con boro como lo es B-OG-6, que sí contiene boro en su estructura y que también está próxima a la pendiente teórica de transferencia de 4 electrones.

Las pendientes de Tafel que se muestran en la Figura 24 y que se calcularon después de realizar la corrección de transferencia de masa. El valor de la pendiente de Tafel correlaciona el sobrepotencial aplicado y la densidad de corriente. El valor fue determinado para cada material evaluado en la RRO y se muestran en la Tabla 16. Estos valores suelen estar entre 60 y 120 mV dec⁻¹ y depende de la región de sobrepotencial. Los valores obtenidos en este trabajo son inferiores a 60 mV dec⁻¹, lo que indica una cinética de reacción rápida por la transferencia de 2 electrones. Si el valor de la pendiente está alrededor de 60 mV, la actividad catalítica se considera alta [37].

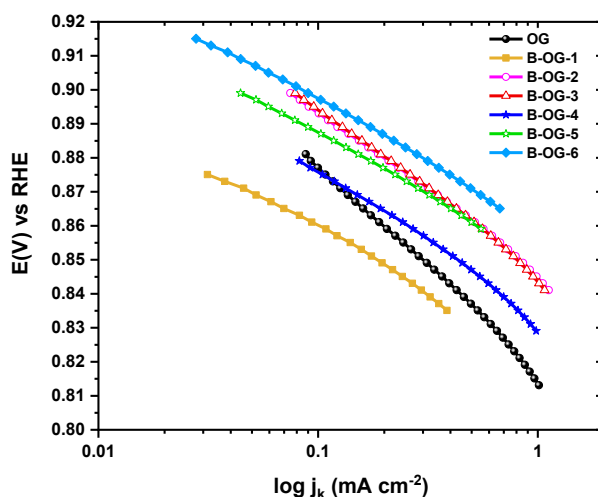


Figura 24. Gráfica de pendientes de Tafel de materiales B-OG.

El valor de la densidad de corriente cinética (j_k) se determina a partir de la pendiente de Tafel. Para los materiales de OG con B, el valor de j_k se calculó a potencial de 0.890 V a partir de la ecuación obtenida por ajuste logarítmico utilizando un rango de datos experimentales de voltaje correspondientes para una década en escala logarítmica de densidad de corriente. Según lo encontrado por XPS para B-OG-6 fue el único material con

boro y que además es el presenta el valor más alto de j_k . En resumen, la Tabla 16 muestra el potencial de inicio (E_{onset}), j_k y n para cada material de OG con boro.

Tabla 16. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados de B-OG.

Material	E_{onset} (V) a -0.1 mA cm ⁻²	j_k a 0.890 V (mA cm ⁻²)	n promedio (0.25-0.75 V)	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)
OG	0.841	0.067	2.41	62.16
B-OG-1	0.841	0.014	1.94	36.84
B-OG-2	0.865	0.125	2.65	48.35
B-OG-3	0.867	0.121	2.23	48.35
B-OG-4	0.851	0.055	1.76	46.05
B-OG-5	0.865	0.087	2.29	36.84
B-OG-6	0.873	0.159	2.33	36.84

3.5.2.2 Resultados de EIS de B-OG

Se realizó espectroscopía de impedancia electroquímica para los materiales OG, B-OG F y B-OG E. Los diagramas de Nyquist a tres potenciales de estudio (0.267, 0.520 y 0.867 V vs RHE) se muestran en la Figura A. 3 en el Anexo 5. Donde los datos experimentales corresponden a los puntos coloreados, y la línea gris sólida indica el mejor ajuste realizado con el software Z-view.

Los diagramas de impedancia muestran un comportamiento diferente según el potencial aplicado. Por lo general, en la región cinética, se ha informado que la formación de semicírculos está relacionada con la resistencia a la transferencia de carga. Los espectros obtenidos experimentalmente con estos materiales muestran una tendencia a la formación de semicírculos en esta región. También tiende a formarse un segundo semicírculo asociado a la resistencia a la transferencia de masa [17], [78].

En cambio, a bajos potenciales (0.267 y 0.520 V vs RHE), la impedancia atribuible a la resistencia electrónica no logró formarse a altas frecuencias, después de tener presente la R_s . Esto indica que la presencia de R_{ct} es mínima, y se favorece la RRO. De este análisis, se concluye que la RRO a altos potenciales depende principalmente de la transferencia de carga y por la transferencia del primer electrón.

Para obtener información cuantitativa del estudio y obtener valores de resistencia y conductancia, se ajustaron los datos experimentales con un circuito equivalente, que se mostró en la Figura 15 de la sección 3.3. Los elementos R_{ct} y $CPE1$ modelan el

comportamiento de transferencia de carga del proceso de reducción de O_2 a H_2O_2 y los elementos R_{mt} y $CPE2$ modelan la resistencia de especies adsorbidas, así como procesos no faradaicos y procesos de difusión de especies.

a) Comparativa de OG, con B-OG F y B-OG E

En la Figura 25, se muestran los espectros de impedancia de OG comercial en comparación a B-OG F y B-OG E a tres potenciales aplicados. La tendencia observada para la R_{ct} a un potencial de 0.867 V es que B-OG F y B-OG E presentan valores más bajos en comparación con OG. Mientras que, a potenciales de 0.520 y 0.267 V, la R_{ct} tiende a ser menor y puede analizarse con un aumento en la región de altas frecuencias. La contribución más evidente es de la R_{mt} .

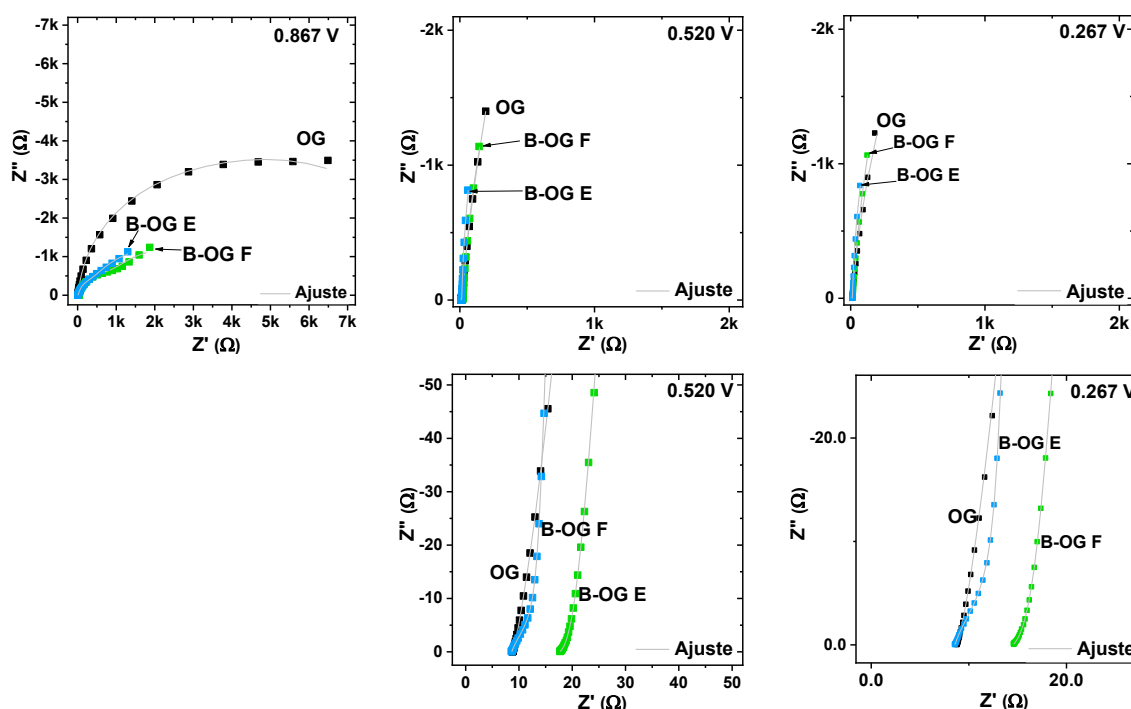


Figura 25. Diagramas de Nyquist de OG, B-OG F y B-OG E a 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea sólida.

Una vez realizado el análisis gráfico, los valores de las resistencias se obtuvieron con el programa Z-view con el circuito equivalente propuesto y se reportan en la Tabla 17. Encontrando que el valor de R_{ct} es mayor a potencial de 0.867 V y disminuye con los potenciales de 0.520 y 0.267 V. Además, estos materiales presentan un valor más alto de conductancia a bajos potenciales, siendo B-OG E el mejor de todos. El hecho de que la R_{mt}

incremente a bajos potenciales puede estar relacionado con la formación de la doble capa eléctrica y es consistente con la respuesta del CPE. Los ajustes para el CPE en la mayoría tienen valores cercanos a 1 para n_1 y n_2 , indicando la presencia de una respuesta capacitiva a los tres potenciales.

Tabla 17. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG, B-OG F y B-OG E evaluando la RRO.

Material	E/RHE (V)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_1	n_1	R_{mt} (Ω)	Q_2	n_2	G (S)
OG	0.867	8.88	1887.0	0.0028	1.05	7610	0.0005	0.87	0.0005
	0.520	8.81	363.7	0.0011	0.72	12556	0.0020	1.03	0.0027
	0.267	8.75	6.8	0.0033	0.57	15588	0.0013	0.96	0.1470
B-OG F	0.867	32.31	678.9	0.0013	0.94	3322	0.0011	0.77	0.0015
	0.520	17.63	7.7	0.0007	0.45	18818	0.0015	0.97	0.1300
	0.267	14.51	4.6	0.0009	0.47	21124	0.0016	0.97	0.2177
B-OG E	0.867	8.79	183.5	0.0122	1.08	3730	0.0006	0.73	0.0054
	0.520	8.63	5.3	0.0010	0.74	23726	0.0024	0.99	0.1885
	0.267	8.57	4.7	0.0010	0.75	17043	0.0023	0.99	0.2139

3.5.3 Resultados de las caracterizaciones físicas de N-OG

En esta parte, se presentan los resultados de las caracterizaciones físicas de materiales de OG dopado con nitrógeno. Se decidió caracterizar solo el material N-OG-7, que mostró mayor actividad catalítica hacia la RRO. Además, fue sintetizado con relación másica de 1:10, utilizando la evaporación y el tratamiento térmico de 900 °C.

3.5.3.1 Resultados de XPS de N-OG-7

El análisis de XPS de N-OG E permitió conocer los arreglos químicos obtenidos con la metodología de síntesis implementada. La Figura 26 muestra los espectros generales de XPS de N-OG E y OG. Los porcentajes atómicos elementales en la estructura de N-OG E fueron 96.9% at. de C, 2.6% at. de O y 0.5% at. de N. Esto confirma el éxito del dopaje con nitrógeno utilizando urea. Respecto a los porcentajes atómicos de C y O en el OG se observó una disminución en N-OG E que indico la reducción del material.

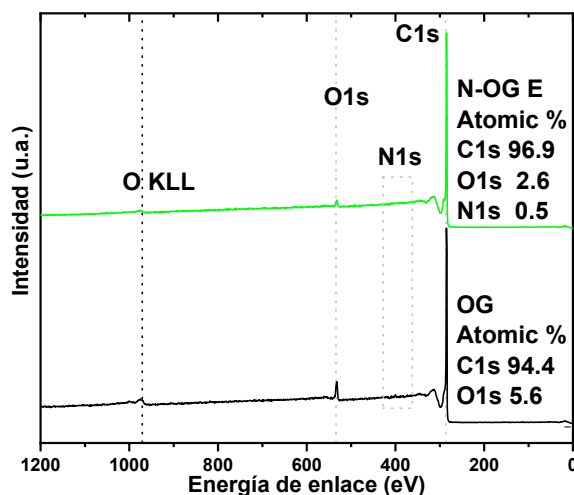


Figura 26. Espectro XPS general de N-OG E.

En la Figura 27 se muestra que N-OG E presenta señales características para C, O y N. Este material en la deconvolución de la señal de C1s dio lugar a señales de C-C, con hibridación sp^2 (dominio del carbono hexagonal), C-O/C=O (debido a grupos funcionales de oxígeno residuales), defectos C-C atribuidos a daños estructurales tipo vacancias. Por otro lado, el análisis del espectro de O1s de este material revela la existencia de grupos como C=O y C-O tipo aromático que estaban presentes originalmente en la estructura de OG. Sin embargo, durante el proceso de dopaje incrementa la cantidad de estos grupos de C-O tipo alifático (hidroxilos y epóxidos en la superficie del OG). Finalmente, fue posible identificar una señal para el N1s en el material N-OG E.

Las posibles configuraciones del nitrógeno en la red de grafeno son de tipo grafitico (N-cuaternario), donde N reemplaza un átomo de C en la estructura de típica del grafeno y queda unido a tres carbonos en forma de anillo hexagonal. N-pirrólico con estructura de anillo de cinco miembros, y con un par de electrones libres en el orbital p, N-piridínico que ocurre en un anillo de seis miembros sobre los bordes, donando un electrón del orbital p al anillo aromático [48]. Cada especie puede identificarse con su energía de enlace de acuerdo a: N-piridínico (398.6 eV), N-pirrólico (400.3 eV), N-cuaternario (401.1 eV) y N-oxidado (404.6 eV) [57], [37], [58], cuyas estructuras se muestran en la Figura 28. Las señales en energía de enlace identificadas en el espectro de N1s de N-OG E fueron a 398.5 y 400.86 eV que corresponden a N-piridínico (0.1% at.) y N-cuaternario (0.4% at.).

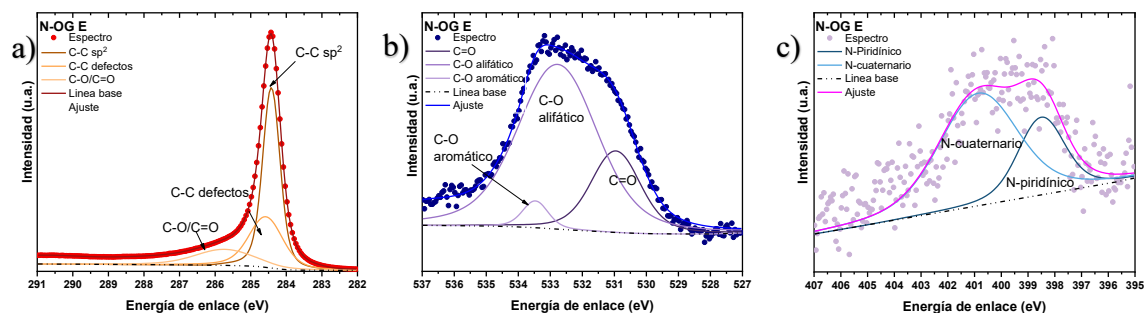


Figura 27. Espectro XPS de Cls (a), O1s (b) y N1s (d) para N-OG-E.

El grafeno dopado con nitrógeno y presente en la red reticular hexagonal ha sido investigado como electrocatalizador para la RRO [37]. De forma general los resultados han coincidido en que N-piridínico y N-cuaternario son las especies más importantes. Así mismo, se ha identificado que N-piridínico se asocia con aumento en el potencial de inicio de reacción y N-cuaternario con aumento en la densidad de corriente [37].

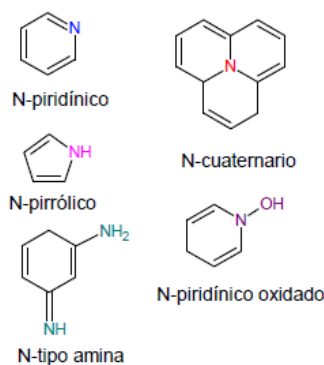


Figura 28. Esquema de especies nitrogenadas presentes en el dopaje con nitrógeno [37].

En la Tabla 18, se muestra un resumen de la composición elemental de C, O y N para el material N-OG E.

Tabla 18. Composición elemental de C, O y N por XPS y especiación de nitrógeno en N-OG E

Muestra	Composición elemental (% at.)			Deconvolución por especies nitrogenadas de N1s (% at.)			
	C (284.8 eV)	N (~400 eV)	O (~533 eV)	N-piridínico (398.6 eV)	N-pirrólico (400.3 eV)	N-cuaternario (401.1 eV)	N-oxidado (404.6 eV)
OG	94.4	--	5.6	--	--	--	--
N-OG E	96.9	0.5	2.6	0.1	--	0.4	--

Para más detalle del porcentaje atómico en cada una de las estructuras identificadas, así como la posición a energía de enlace, consultar la Tabla A. 2, en la sección de Anexos.

3.5.3.2 Resultados de DRX de N-OG-7

El difractograma del material N-OG E se muestra en la Figura 29, donde se encontró un pico característico para grafito a ángulo de $2\theta=26.7^\circ$ correspondiente al plano (002) [74]. La intensidad del pico es alta y angosta. Se encontró que la distancia interplanar d es de 0.3360 nm, que es similar al valor de OG de 0.3339 nm. Nuevamente, lo angosto del pico y alta intensidad se puede atribuir a reordenamientos del material vistos como crecimiento de cristal por grafitización del dominio cristalino. El valor del porcentaje de grafitización del N-OG E resultó ser de 93.02%. El tamaño del cristal se analizó comparando los valores D y L de OG y N-OG E que se muestran en la Tabla 19. Una vez más, el material sintetizado produce una estructura de tipo nanoláminas de grafito.

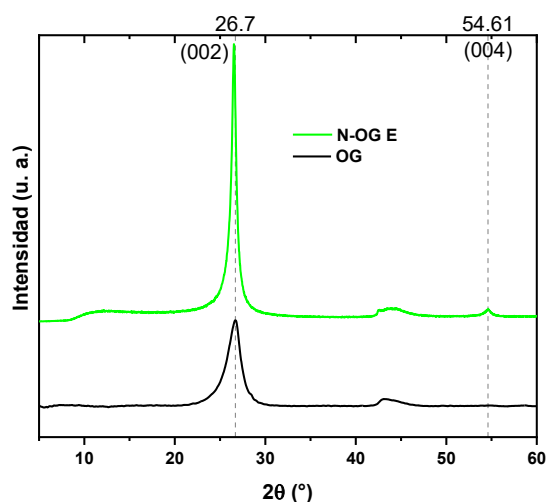


Figura 29. Difractograma de OG y N-OG E.

El valor de ancho promedio de cristalito da a entender que el material restauró la estructura de OG dañada al eliminar los grupos funcionales de oxígeno e incorporar átomos de nitrógeno que facilitaron el crecimiento de los cristales por la reducción hidrotérmica y térmica.

Tabla 19. Parámetros obtenidos por DRX para OG y N-OG E.

Material	2θ	d (nm)	D (Å)	L (Å)	Número de capas (n)
OG	26.70	0.3339	45.56	94.2	15
N-OG E	26.53	0.3360	121.76	251.7	37

3.5.3.3 Resultados de Raman de N-OG-7

La Figura 30 muestra los espectros Raman de OG y N-OG E, y se encontró que las relaciones I_D/I_G son 0.44 y 0.40 respectivamente. Este fenómeno indica una disminución de defectos en N-OG E y con la disposición sp^2 conservada en su mayor parte. Por otro lado, la relación $I_D/I_{D'}$, incrementa para el material N-OG E y se debe a los defectos presentes en la estructura de OG (1.33, defectos de borde) y N-OG E (4.36, defectos de tipo vacancias).

De acuerdo con algunos reportes, el dopaje se puede confirmar analizando el desplazamiento de la banda G con espectroscopía Raman, según el tipo de dopante (tipo p o tipo n). Para el tipo p, el cambio ocurre a frecuencias altas y para el tipo n, el cambio ocurre a frecuencias bajas [79]. Para N-OG E se observa una diferencia de 3 cm^{-1} para la banda G con respecto al OG, lo que sugiere un dopaje tipo n con nitrógeno en OG.

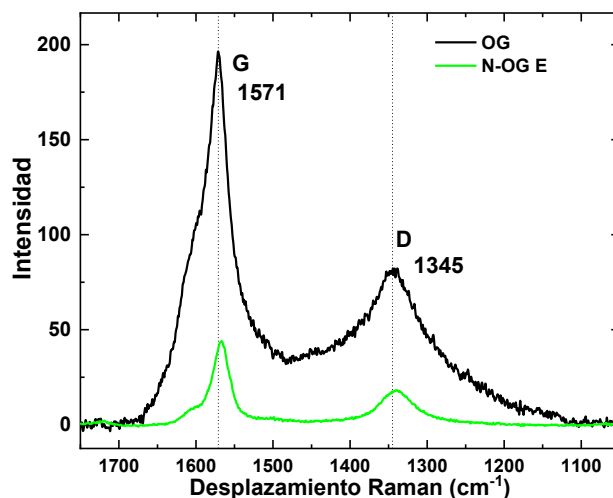


Figura 30. Espectro Raman de OG y N-OG E.

3.5.3.4 Resultados de SEM de N-OG-7

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para analizar la microestructura de los materiales OG y N-OG E (Figura 31). La apariencia de OG se discutió en la sección 3.5.1.4. Aquí se compara con la micrografía de N-OG E de resolución 20000X, que muestra una estructura en forma de escamas poco apiladas pero interconectadas. Para el material N-OG E con 0.5% at. de N por XPS y con 93.4% de grafitización por DRX indican la presencia

de una estructura mayoritariamente cristalina y ordenada. La micrografía muestra que el material tiene grandes bloques interconectados que incluyen hojuelas delgadas.

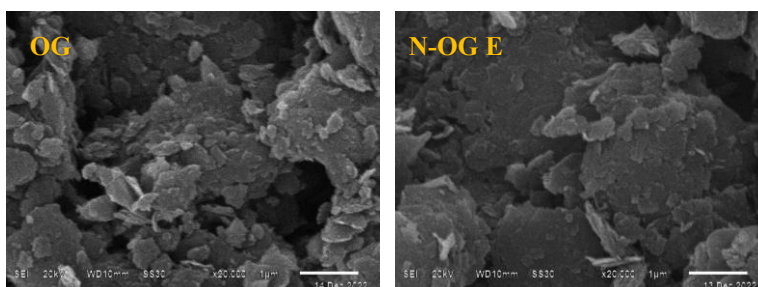


Figura 31. Micrografías SEM de OG, N-OG E.

3.5.4 Resultados de la caracterización electroquímica de N-OG

Las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados para la RRO se analizaron mediante técnicas electroquímicas (VC, EDR) y su resistencia a la transferencia de carga se midió mediante EIS.

3.5.4.1 Resultados de VC y EDR de materiales N-OG

En las Figura 32 a) y b) se muestran los gráficos de VC y de EDR de los materiales OG, N-OG-1, N-OG-2, N-OG-3 y N-OG-4 que permiten analizar el efecto de la relación másica de precursores. En el voltamograma de la Figura 32 a) el pico en la zona catódica, entre los potenciales de 0.8 y 0.9 V, confirma la actividad del material. El pico es más intenso para N-OG-2 en relación con el tamaño del voltamograma. N-OG-1 exhibe la densidad de corriente de pico catódico máxima, mientras que N-OG-4 exhibe un comportamiento intermedio en comparación con los dos materiales discutidos anteriormente. Por otro lado, N-OG-3 muestra un desplazamiento de pico hacia bajos potenciales que repercute en la respuesta de EDR. Los cambios de forma en los voltamogramas de estos materiales son pequeños en comparación con el de OG comercial, donde el proceso capacitivo se conserva en su mayoría, pero están acompañados por procesos faradaicos. La curva de polarización de EDR en la Figura 32 b) compara la actividad catalítica de estos materiales para la RRO, con las curvas en EDR a 900 rpm. A partir de estos resultados, las respuestas de N-OG-1 y N-OG-4 se caracterizan por potenciales de inicio más positivos y densidad de corriente límite más alta. Se prefiere N-OG-1 de N-OG-4, por dos razones, 1) requiere menos urea para su preparación y 2) tiene una densidad de corriente límite más alta. Por otro lado, N-OG-2 y N-OG-3, son catalíticamente

activos para esta aplicación, pero son menos reactivos en términos de corriente límite y potencial de inicio.

En las Figura 32 c) y d) se muestran los gráficos de VC y de EDR de los materiales OG, N-OG-1 y N-OG-5, para analizar el efecto de la etapa de separación. Se encontró que este cambio favoreció el potencial de inicio cuando se dopo el OG con boro. En el voltamograma de la Figura 32 c) se aprecia una respuesta similar para los dos materiales, identificando el pico catódico a un potencial aproximado de 0.8 V. En la curva de polarización de EDR de la Figura 32 d) se observó una respuesta similar en zona cinética, pero la respuesta en la zona de transferencia de masa cambió cuando se disminuyó el potencial. El material N-OG-5 con la etapa de separación por evaporación mostró un aumento en corriente límite, que es preferible para estos materiales.

En las Figura 32 e) y f) se muestran los gráficos de VC y EDR de los materiales OG, N-OG-5, N-OG-6 y N-OG-7, para analizar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico. Después de encontrar una respuesta favorecida con la etapa de evaporación. El voltamograma de la Figura 32 e) muestra el pico catódico entre potenciales de 0.8 y 0.9 V, con mayor intensidad con el material tratado 900 °C, que indica ser más activo y con menor corriente capacitiva. La similitud entre los materiales N-OG-5 y N-OG-6 es mínima, y en particular a un potencial de 0.8 V, se ve que el pico catódico para N-OG-6 aparece a un menor potencial, que, además, presenta una densidad de corriente de pico catódico menor.

Las curvas de polarización de EDR de estos materiales en la Figura 32 f) muestran que el tratamiento térmico a una temperatura de 500 °C no fue favorable para la actividad catalítica ya que se ve una disminución en el potencial de inicio y en j_l . Por otro lado, se encontró que el tratamiento térmico con material a 900 °C tiene un efecto positivo en la actividad catalítica y produce un potencial de inicio más alto que el N-OG-5, aunque j_l disminuye.

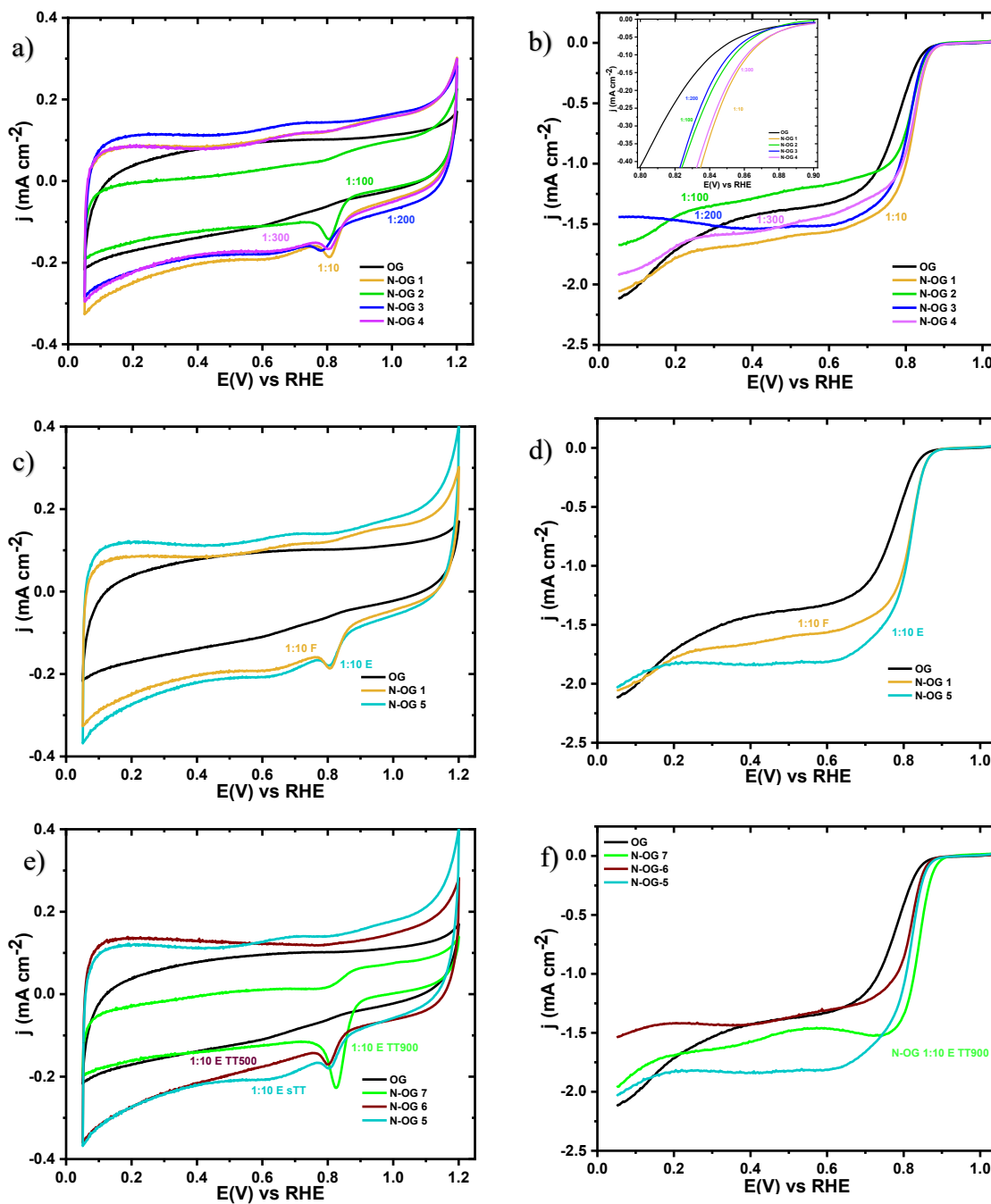


Figura 32. Voltamograma cíclico de a) efecto de relación másica, c) efecto de la etapa de separación, e) efecto del tratamiento térmico y curva de polarización de EDR para b) efecto de la relación másica, d) efecto de la etapa de separación y f) efecto de temperatura de tratamiento térmico.

Las pendientes de K-L, para los materiales de OG con N se muestran en la Figura 33, calculadas a potencial de 0.25 V. La mayoría de las pendientes son lineales indicando una cinética de primer orden, y con transferencia multielectrónica (ambas rutas).

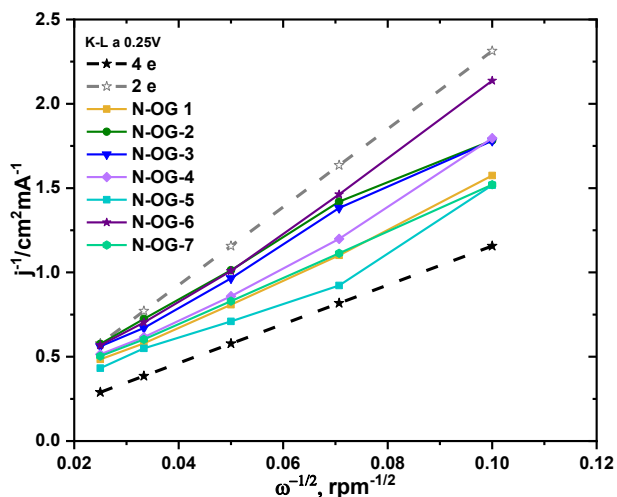


Figura 33. Gráfica de K-L de materiales N-OG.

La pendiente del material N-OG-5 (1:10 E sTT) de la Figura 33 destaca de las demás por su proximidad a la pendiente teórica de transferencia de 4 electrones. Los siguientes dos materiales con este comportamiento son N-OG-1 (1:10 F sTT) y N-OG-7 (1:10 E TT900). La mejor respuesta por número de electrones transferidos (a potencial de 0.25 V) es para N-OG-5, pero esto no está necesariamente asociado con una cinética alta. Para confirmar esto, se calculó el valor de la pendiente de Tafel (Figura 34) para los materiales de OG con nitrógeno, mismos que se muestran en la Tabla 20. Nuevamente, los valores son menores a 60 mV dec⁻¹, aludiendo a una cinética de reacción rápida por la transferencia de 2 electrones [37]. Esto indica que los materiales aquí presentados muestran una alta actividad y una cinética rápida.

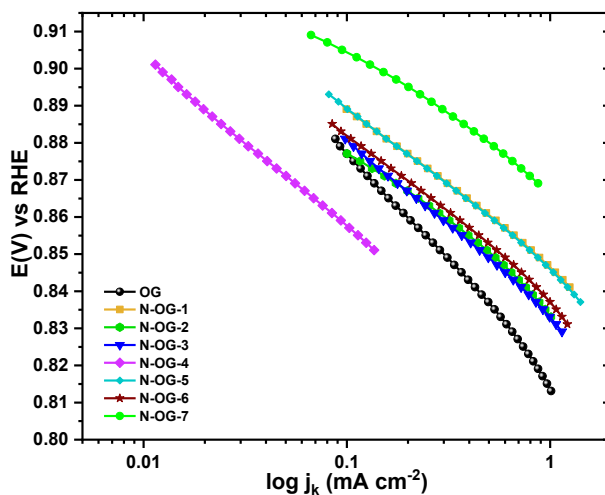


Figura 34. Pendiente de Tafel de materiales N-OG.

A partir de la pendiente de Tafel en la Figura 34, se obtuvo el valor j_k , a potencial de 0.890 V, con la ecuación obtenida por ajuste logarítmico. Los materiales de OG con nitrógeno con potencial de inicio más alto presentan valor de j_k elevado siendo N-OG-7 con ambos parámetros más altos, como se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados dopados con nitrógeno.

Material	E_{onset} (V) a -0.1 mA cm^{-2}	j_k a 0.890 V (mA cm^{-2})	n promedio (0.25-0.75 V)	Pendiente de Tafel (mV dec^{-1})
OG	0.841	0.067	2.41	62.16
N-OG-1	0.861	0.103	2.60	43.75
N-OG-2	0.853	0.059	2.14	43.75
N-OG-3	0.851	0.061	2.98	46.05
N-OG-4	0.861	0.020	2.31	43.74
N-OG-5	0.861	0.099	2.99	43.74
N-OG-6	0.855	0.074	1.97	46.05
N-OG-7	0.881	0.258	3.02	34.53

3.5.4.2 Resultados de EIS de materiales N-OG

Se realizó el estudio de impedancia electroquímica para el material N-OG E y su comparativa con el OG.

a) Comparativa de OG con N-OG E

En la Figura 35, se muestran los espectros de impedancia OG en comparación con N-OG E, a los potenciales aplicados. Un comportamiento similar con los materiales de OG con boro ocurre con el material N-OG E. A un potencial de 0.867 V, la R_{ct} disminuye de manera significativa respecto a la resistencia del OG. A potenciales bajos el valor de R_{ct} es imperceptible gráficamente, pero se visualiza cuando se realiza un aumento en la zona de altas frecuencias.

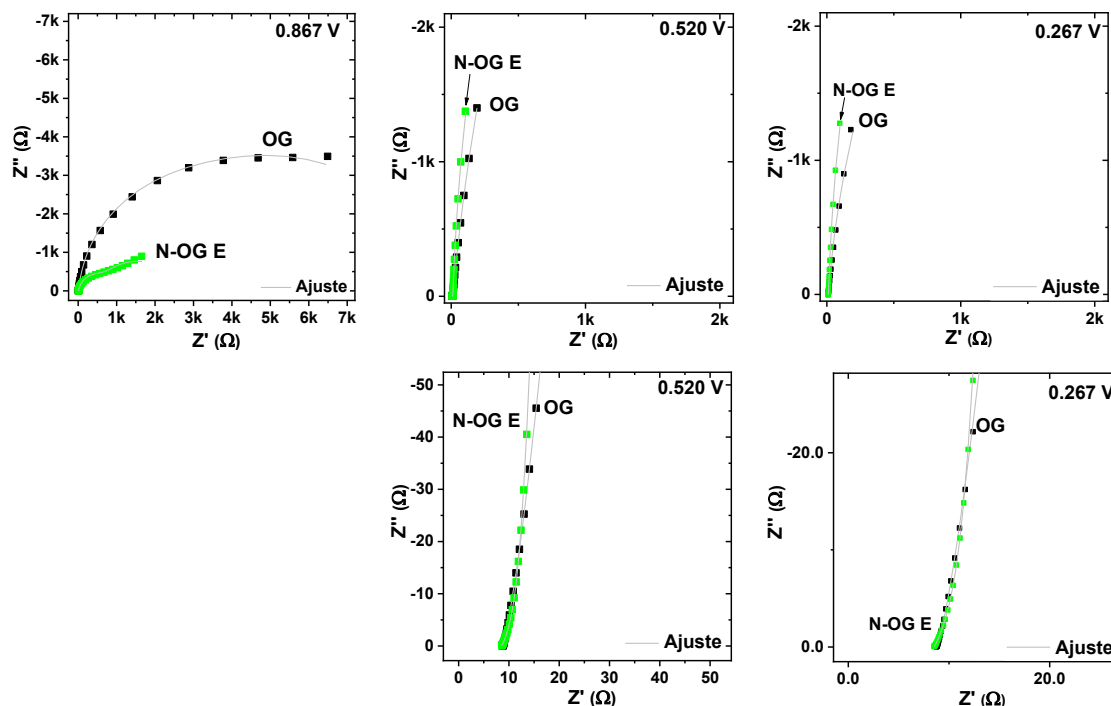


Figura 35. Diagramas de Nyquist de OG y N-OG a 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea.

Después de realizar el análisis gráfico, se confirma el comportamiento con los valores obtenidos del ajuste del circuito equivalente. Estos valores se reportan en la Tabla 21 y son consistentes con el análisis gráfico. Las contribuciones bajas de R_{ct} a bajos potenciales para el N-OG E favorece la conductancia. Se encontró una respuesta capacitiva con valor de n_1 y n_2 cercano a la unidad y se debe a la formación de la doble capa eléctrica. El valor de la R_s es un valor comprendido entre 8.51 y 8.88 Ω , para ambos materiales. Los valores de conductancia más altos corresponden al material N-OG E.

Tabla 21. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG y N-OG E evaluando la RRO.

Material	E/RHE (V)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_1	n_1	R_{mt} (Ω)	Q_2	n_2	G (S)
OG	0.867	8.88	1887.0	0.0028	1.05	7610	0.0005	0.87	0.0005
	0.520	8.81	363.7	0.0011	0.72	12556	0.0020	1.03	0.0027
	0.267	8.75	6.8	0.0033	0.57	15588	0.0013	0.96	0.1470
N-OG E	0.867	8.67	482.5	0.0016	0.99	2256	0.0007	0.75	0.0021
	0.520	8.55	5.0	0.0012	0.61	35014	0.0013	0.98	0.2013
	0.267	8.51	4.4	0.0012	0.60	31423	0.0015	0.98	0.2283

El valor de conductancia se calculó como el inverso de la R_{ct} , ya que es la contribución de transferencia de electrones y está relacionado con la cinética de la RRO. Este valor es mayor para el N-OG E a potencial (0.867 V).

3.6 Comparación de mejores resultados de B-OG y N-OG

El análisis de la reacción de reducción de oxígeno inducida por el EDR utilizando los materiales sintetizados indicaron que B-OG E y N-OG E son los catalizadores más atractivos de entre los materiales de óxido de grafeno preparados con boro y nitrógeno. En esta sección se presenta una comparación de los resultados de ambos materiales. La Tabla 22 resume los parámetros electrocinéticos más importantes de estos materiales, comparándolos con OG comercial y con 20% en peso Pt/C E-Tek y carbón vulcan (soporte para catalizador comercial).

Tabla 22. Parámetros electrocinéticos de los mejores materiales sintetizados comparados con OG, carbón vulcan y Pt/C E-Tek.

Material	E_{onset} (V) a -0.1 mA cm^{-2}	j_k a 0.890 V (mA cm^{-2})	n promedio (0.25-0.75 V)	Pendiente de Tafel (mV dec^{-1})
OG	0.841	0.067	2.41	62.16
Vulcan	0.811	0.002	1.37	50.65
B-OG E	0.873	0.159	2.33	36.84
N-OG E	0.881	0.258	3.02	39.14
Pt/C 20% wt.	0.992	24.817	4.08	59.86

Teniendo en mente que un buen catalizador, debe presentar un potencial de inicio de reacción (cercano al potencial teórico para la RRO, $E_0 = 1.23 \text{ V}$) y una alta densidad de corriente cinética, se puede decir que tanto B-OG E y N-OG E son buenos catalizadores. N-OG E posee un $E_{onset} = 0.881 \text{ V}$ y una $j_k = 0.258 \text{ mA cm}^{-2}$, mientras que B-OG E tiene un $E_{onset} = 0.873 \text{ V}$ y una $j_k = 0.159 \text{ mA cm}^{-2}$. Los valores de potencial de inicio son similares a los reportados en literatura [17], [32], [37], [80].

En la Figura 36 se muestra la curva de polarización del EDR para B-OG E y N-OG E como atractivos catalizadores sintetizados para la RRO. Las comparaciones se realizan con OG comercial y con Pt/C E-tek (catalizador comercial). Es evidente que la respuesta electroquímica para la RRO fue mayor con estos materiales respecto al OG comercial y se

debe a la actividad catalítica por la generación de defectos y por la incorporación de heteroátomos tipo p y tipo n que favorecen la formación de sitios activos para la RRO.

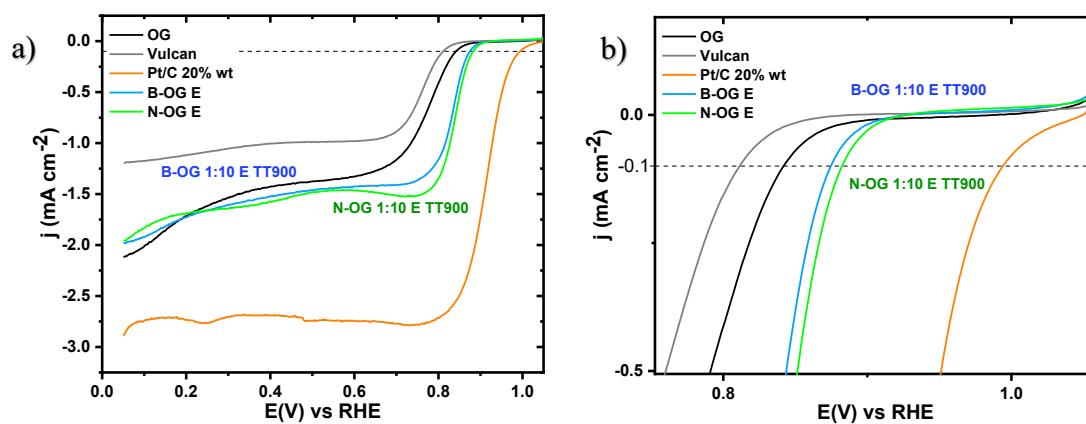


Figura 36. a) Comparativa de B-OG E y N-OG E en curva de polarización, como mejores materiales con actividad catalítica para RRO, b) Potencial de inicio en zona cinética a -0.1 mA cm^{-2} .

3.7 Conclusiones generales del capítulo III.

1. Se sintetizaron electrocatalizadores de OG dopado individualmente con B y N, utilizando el método hidrotérmico, donde se analizó el efecto de la etapa de separación (Filtrado y Evaporado) y el resultado de utilizar OG comercial.
2. Se encontró que la etapa de evaporación favoreció la interacción entre B-OG y N-OG encontrando cantidades de porcentajes atómicos de B y N por XPS en estructuras de B-OG E (1.8% at.) y N-OG E (0.5% at.). Además, se encontraron cambios en la composición de C1s y O1s en el material dopado indicando la reducción del OG.
3. Tanto el ácido bórico como la urea actúan como agentes reductores para el OG favoreciendo el crecimiento de las láminas de grafeno en una estructura tridimensional de acuerdo con los resultados de DRX y SEM. También se encontró que la estructura de OG comercial corresponde a un óxido de grafito.
4. La relación I_D/I_G obtenida por Raman indicó que con el dopaje del OG se incrementaron los defectos estructurales de tipo vacancias por la presencia del heteroátomo en las estructuras de B-OG E ($I_D/I_G = 0.21$) y N-OG E ($I_D/I_G = 0.40$). La relación fue mayor en N-OG E, indicando mayor cantidad de defectos que en B-OG E.
5. Los materiales de OG dopados con B y con N preparados por método hidrotérmico, evaporados y tratados térmicamente a 900 °C son los que presentaron mayor respuesta electroquímica para la RRO, es decir, mayor potencial de inicio, densidad de corriente cinética (a 0.89V) y con transferencia multi-electrónica (ruta de 2 y 4 electrones).
6. Al realizar la comparación en la respuesta electroquímica de B-OG E y N-OG E, se encuentra que el dopaje con nitrógeno es mayor a la que presenta el dopado con boro, ambos preparados bajo las mismas condiciones de síntesis. La respuesta se debe a una estructura con exceso de electrones y por la presencia de un heteroátomo tipo n, lo que permite la electrodonación para que ocurran reacciones redox en la superficie del material.
7. Los resultados de EIS mostraron que la resistencia a la transferencia de carga aumentó a un potencial de 0.867 V y disminuyó a potenciales más bajos, lo que confirma el comportamiento de la curva de polarización en densidad de corriente. Además, es característico de los materiales de carbono que se observen respuestas capacitivas a los tres potenciales.

CAPÍTULO IV

OG-M DOPADO INDIVIDUALMENTE CON B y CON N

4.1 Materiales y reactivos

- a) Materiales y reactivos para la modificación de OG comercial por método Hummer modificado.

Los reactivos utilizados fueron óxido de grafeno (Sigma Aldrich), agua destilada, ácido fosfórico (H_3PO_4 , 86.5%, J. T. Baker), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 96.5%, Meyer), permanganato de potasio ($KMnO_4$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 3% p/p, Jalmek).

- b) Materiales y reactivos para preparar los materiales de OG-M dopado con B y N.

Los reactivos utilizados para el dopaje son los descritos en el Capítulo III, en el apartado 3.1.

4.2 Síntesis de OG-M

Para la síntesis, se colocaron en un matraz 600 mg de OG comercial y se dispersaron en 16 mL de una mezcla $H_3PO_4:H_2SO_4$, (relación 1:9 v/v) durante 30 min a temperatura ambiente en baño de sonicación. A continuación, la mezcla se enfría por debajo de 10 °C con agitación magnética continua. Después de alcanzar la temperatura, se añadieron lentamente 1.8 g de $KMnO_4$. Luego se calienta a 60 °C y se agregan 27 mL de agua desionizada controlando que la temperatura no cambie. Se deja a 60 °C durante 5 h con agitación constante. Después la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se agita durante 48 h. Finalmente, se añaden 9 mL de solución de H_2O_2 3% p/p. La suspensión resultante se lavó con agua destilada y se centrifugó hasta alcanzar un pH neutro. El material se secó en estufa a 60 °C durante 48 h.

La Figura 37 muestra las diferencias físicas macroscópicas observadas con la modificación estructural del OG comercial. En estado sólido, el OG tiende a ser más opaco, mientras que el OG-M es menos opaco y tiene una textura más brillante. En solución, el OG tiende a ser más hidrofóbico debido a su bajo grado de oxidación, mientras que OG-M, que está altamente oxidado, es más hidrofílico y tiende a dispersarse más fácilmente en soluciones acuosas. Su tonalidad en solución es marrón en comparación con la solución de OG comercial que es más oscura y con baja tonalidad marrón.

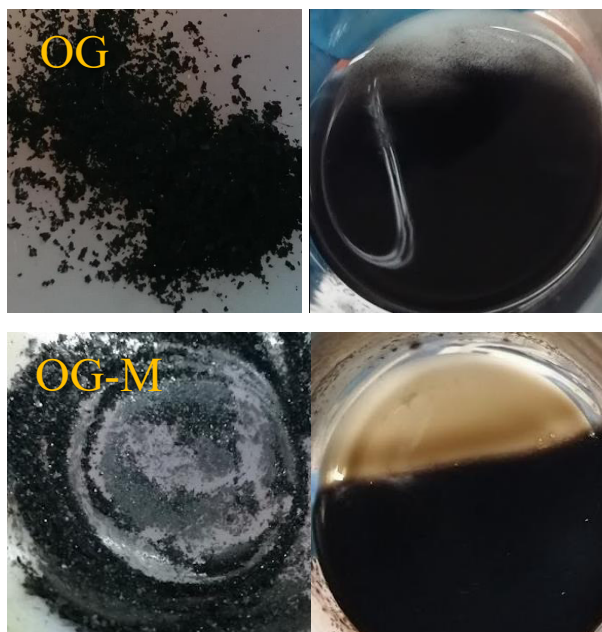


Figura 37. Diferencias físicas del OG y OG-M en sólido y en solución acuosa.

4.2.1 Síntesis de OG-M dopado individualmente con B y con N

La modificación del OG comercial se realizó para aumentar los sitios de interacción entre OG con B y N y así incrementar el nivel de dopaje en las estructuras finales. Una vez obtenido el OG-M, se replicó la metodología de síntesis utilizada para obtener los materiales de B-OG E y B-OG F con el tratamiento térmico a 900 °C con una relación másica de OG a precursor de 1:10. Las condiciones de síntesis se ajustaron de manera que se pudiera analizar únicamente la respuesta por usar OG comercial y OG-M.

Los materiales obtenidos con OG-M y ácido bórico son B-OG-M F y B-OG-M E, y los materiales obtenidos con OG-M y urea son N-OG-M F y N-OG-M E. Todos con un tratamiento térmico a 900 °C.

4.3 Evaluación electroquímica

La caracterización electroquímica de estos materiales se realizó exactamente como se describe en la metodología de la sección 3.3, para adquirir gráficos de VC, EDR y EIS utilizando el mismo equipo en condiciones similares.

4.4 Caracterización física

Las técnicas de caracterización física son las mismas que las descritas en la Sección 3.4 del Capítulo III, así como las condiciones y equipos utilizados para adquirir espectros de XPS, Raman, patrón de DRX y micrografía SEM.

4.5 Resultados y discusión

4.5.1 Resultados de la caracterización física

En la siguiente sección, se presentan los resultados de la caracterización física de la modificación del OG comercial, y los resultados del dopaje de OG-M con B y N para analizar la etapa de filtración y evaporación.

4.5.1.1 Resultados de XPS

Los resultados de XPS utilizando OG-M se analiza en tres partes para comprender la configuración estructural por 1) modificación de OG a OG-M, 2) dopaje con boro y 3) dopaje con nitrógeno.

1) Análisis de configuración estructural por la modificación de OG a OG-M

El análisis XPS de OG-M permitió conocer el arreglo químico obtenido con la metodología de modificación de OG comercial. En la Figura 38 se muestra el espectro general de XPS de OG-M y OG comercial. Se encontró que el contenido atómico elemental en la estructura de OG-M resultó de 73% at. de C y 27% at. de O. Esto indica que se logró una alta oxidación del grafeno con la metodología de síntesis implementada.

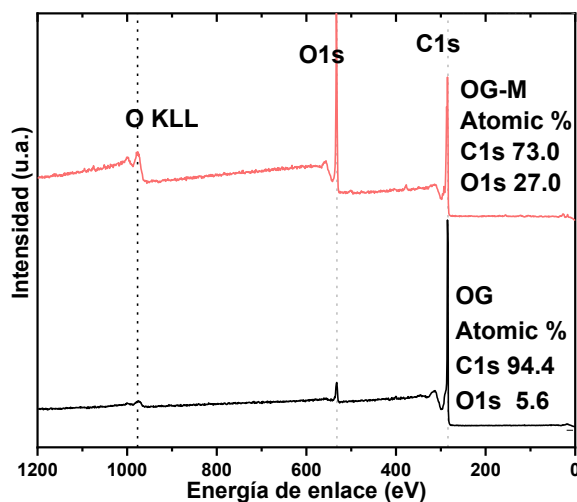


Figura 38. Espectro XPS general de OG y OG-M.

La Figura 39 muestra los espectros XPS de C1s (a) y O1s (b) de OG y OG-M. La deconvolución de la señal de C1s en OG-M produce una señal de C-C con hibridación sp^2 (dominio del carbono hexagonal), la señal de C-O/C=O tiende a incrementar y es posible diferenciar la especie C-O de C=O, que se habían considerado como una sola para OG. El tamaño de las bandas es mucho mayor y se debe a la incorporación de grupos funcionales de oxígeno. El número de defectos de C-C resultó en un cambio de defectos en la estructura del carbono con defectos C-C sp^2 tipo C-C sp^3 . Esto se debe a la presencia de cadenas alifáticas. Por otro lado, el análisis del espectro de O1s del OG-M revela que la señal de C-O aromático cambia de OG a C-O alifático en OG-M, correspondiente a los grupos hidroxilo y epóxidos en la superficie del grafeno [39]. Consulte la Tabla A. 3 del Anexo A.1 para obtener detalles sobre la posición de las señales en términos de energías de enlace y porcentajes atómicos de los elementos.

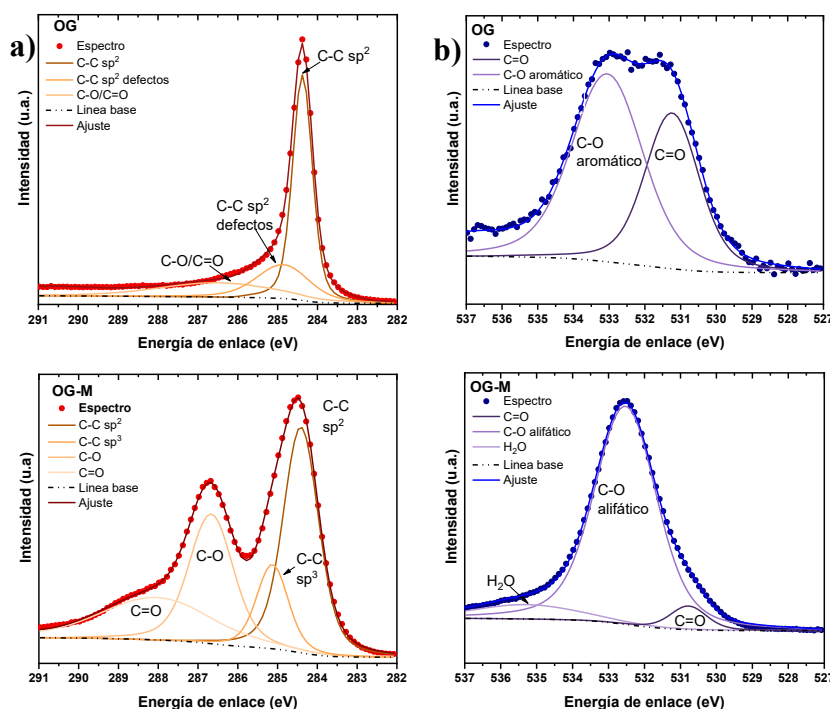


Figura 39. Espectro XPS de C1s (a) y O1s (b) para OG y OG-M.

2) Análisis de configuración estructural por dopaje con boro

El análisis XPS de los materiales de B-OG-M F y B-OG-M E permitió conocer los arreglos químicos obtenidos con el método de dopaje propuesto para analizar el efecto de la etapa de separación. La Figura 40, muestra los espectros XPS de estos materiales y el de OG-M. Nuevamente, hay un cambio en la composición elemental de C1s y O1s respecto al OG-M.

El porcentaje atómico elemental de B1s en la estructura de B-OG-M F fue del 0.3%, mientras que en el B-OG-M E fue de 2.6%. Estos resultados confirman que una alta oxidación de OG favorece la interacción con el precursor del heteroátomo, lo que lleva a niveles más altos de dopaje. Además, de manera similar al material B-OG E analizado en la Sección 3.5.1.1, se ha encontrado que el contenido de oxígeno en los materiales sintetizados es directamente proporcional al contenido de porcentaje atómico elemental de B1s, debido a las estructuras que se forman (CBO_2 y C_2BO). Por otro lado, los resultados son bastante atractivos porque B-OG-M F exhibe cierto nivel de dopaje, que se logró durante el método hidrotérmico, y con el tratamiento térmico promovió la formación del sitio BC_3 , que corresponde con el sitio activo para el desempeño de la RRO [17], [80]. El nivel de dopaje de B en B-OG-M F resultó ser menor a los encontrados en B-OG E de la Sección 3.5.1.1 y de B-OG-M E.

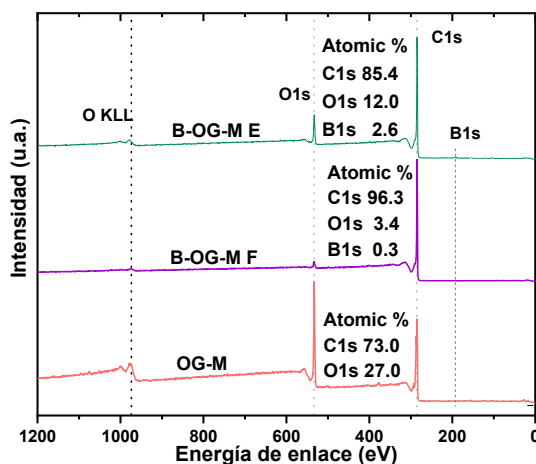


Figura 40. Espectro XPS general de OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E.

En las Figura 41 a), b) y c) se muestran las deconvoluciones de las señales de C1s, O1s y B1s para los materiales B-OG-M F y B-OG-M E. Mediante la deconvolución del pico C1s, se identificaron señales características en común para los tres materiales; C-C con hibridación sp^2 (dominio del carbono hexagonal), C-O/C=O (por los grupos funcionales de oxígeno residual), los defectos de C-C con desplazamientos a altas energías de enlace (0.7-1.0 eV) del pico principal de 284.4 eV, asociado a defectos estructurales sp^3 [17], [72], para ambos materiales sintetizados. También se pudo observar una señal para enlace B-C a bajos valores de energía de enlace para estos dos materiales. Por otro lado, al analizar los espectros de O1s de los dos materiales, se observa la presencia de grupos C=O en ambos espectros. Un cambio

significativo en ambos espectros se relaciona con los grupos alifáticos C-O presentes en el material filtrado, los cuales desaparecen en el material evaporado. Una explicación de este fenómeno se puede atribuir al hecho de que este grupo funcional junto con C=O continúan interactuando con el boro, aumentando el dopaje durante el tratamiento térmico y por tanto su señal disminuye en este material. En estos espectros y los analizados para los materiales de OG con boro de la Sección 3.5.1.1, se observó que el C-O tipo aromático (C-OH) es el predominante en la estructura en forma de oxígeno residual, y que indica tener mínima interacción durante el proceso de dopaje y que resulta de difícil reducción. Finalmente, para los materiales B-OG-M E y B-OG-M F, fue posible identificar la configuración BC_3 en ambos materiales y la configuración CBO_2/C_2BO solo se pudo reconocer en el material evaporado. En la Figura 41 c) con la deconvolución de la señal de B1s se localizaron las señales a $\sim 191.1\text{eV}$ (BC_3) y $\sim 192.1\text{eV}$ (CBO_2/C_2BO) [17], [73], [64], confirmando el éxito del dopaje. En este caso, se comprobó que la modificación del OG facilitó el dopaje y junto con la etapa de evaporación implementada para separar las fases favoreció un mayor grado de dopaje de las láminas de grafeno con átomos de boro.

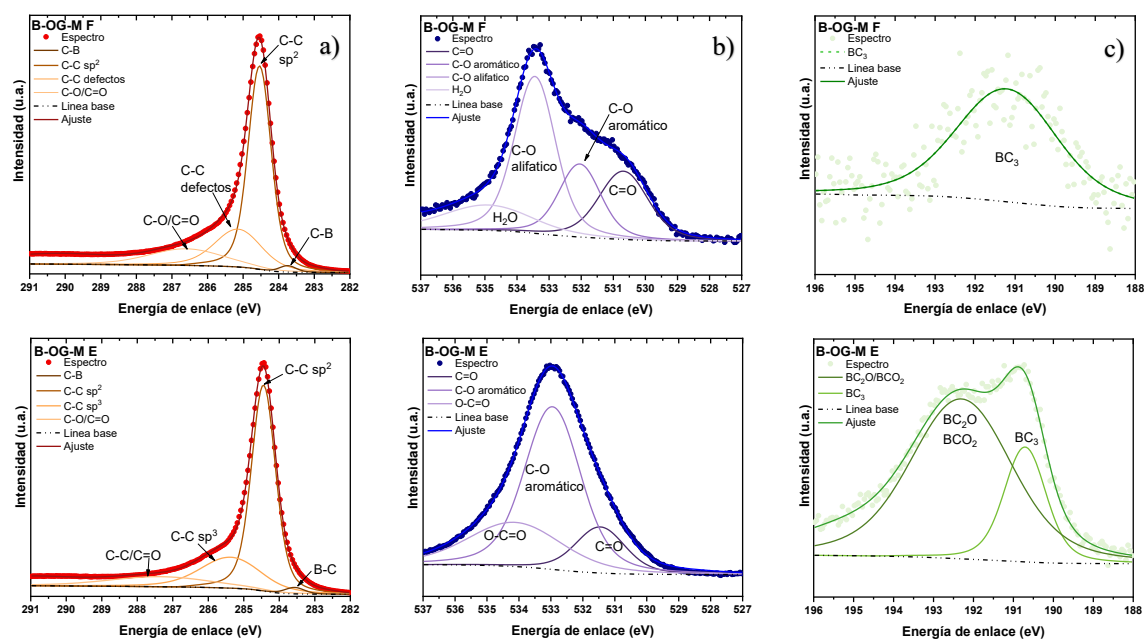


Figura 41. Espectro XPS de C1s (a), O1s (b) y B1s (c) para B-OG-M F y B-OG-M E.

La Tabla 23 muestra un resumen de la composición elemental de C, O y B de los materiales antes descritos.

Tabla 23. Composición elemental de C, O y B por XPS y especiación de boro en B-OG-M F y B-OG-M E.

Muestra	Composición elemental (% at.)			Deconvolución por especies de boro de B1s (% at.)	
	C (284.8 eV)	O (533 eV)	B (192 eV)	BC ₃ (191.1 eV)	BC ₂ O/BCO ₂ (192.1 eV)
OG M	73.0	27.0	--	--	--
B-OG-M F	96.3	3.4	0.3	0.3	0.0
B-OG-M E	85.4	12.0	2.6	0.6	2.0

Consulte la Tabla A. 3 del Anexo A.1 para obtener detalles sobre la posición de las señales en términos de energías de enlace y porcentajes atómicos de los elementos.

3) *Análisis de configuración estructural por dopaje con nitrógeno*

El análisis XPS de los materiales N-OG-M F y N-OG-M E permitió conocer los arreglos químicos obtenidos con el método de dopaje propuesto para analizar el efecto de la etapa de separación. En la Figura 42 muestra los espectros generales XPS de estos materiales y de OG-M. Se encontró que el porcentaje atómico elemental de N1s en la estructura de N-OG-M F es de 4.5%. En cambio, para N-OG-M E fue de 3.8%. Estos resultados confirman que una alta oxidación del OG favorece las interacciones con el precursor del heteroátomo para lograr niveles de dopaje más altos. Los resultados evidencian que el método hidrotérmico también favorece la reducción del OG-M y permite la incorporación del nitrógeno en la red del grafeno.

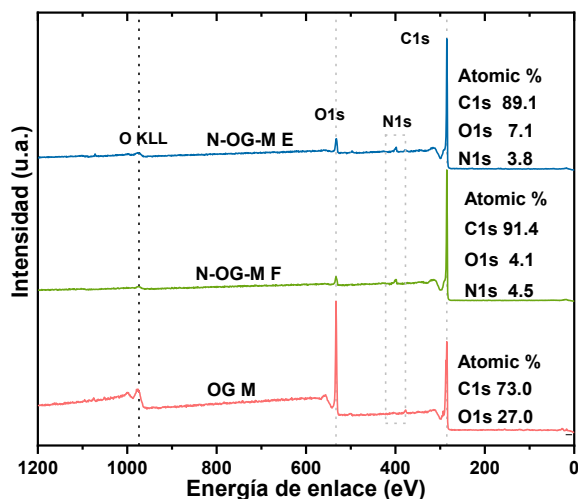


Figura 42. Espectro XPS general de OG-M, N-OG-M F y N-OG-M E.

Las Figura 43 a), b) y c) muestran la deconvolución de las señales de C1s, O1s y N1s, de los materiales N-OG-M F y N-OG-M E. La deconvolución de C1s muestran señales de C-C de hibridación sp^2 , C-O/C=O de grupos funcionales de oxígeno residual, los defectos de C-C a desplazamiento de energía de enlace mayor (0.7-1.0 eV) del pico principal de 284.4, se asociaron con defectos de estructura sp^3 [17], [72] en ambos materiales. Por otro lado, analizando el espectro de O1s para los dos materiales, se observa la presencia del grupo C=O en ambos espectros, un cambio significativo en los dos espectros es para el grupo alifático C-O, el cual está mayormente presente en el material filtrado y que disminuye en el material evaporado. La explicación de este comportamiento es atribuida a que este grupo funcional junto con C=O continúan interactuando con el nitrógeno para aumentar el dopaje durante el tratamiento térmico y por esto disminuye para este material. Finalmente, también se detectó una señal para N1s en estos materiales. Las configuraciones de nitrógeno se discutieron en la Sección 3.5.4.1 del Capítulo III. Los picos identificados en N1s para N-OG-M E, son: 398.09 eV (N-piridínico), 399.63 eV (N-pirrólico), 401.26 eV (N-cuaternario) y 404.98 eV (N-oxidado) y en N-OG-M F, los picos detectados son: 398.07 eV (N-piridínico), 399.15 eV (N-pirrólico), 400.94 eV (N-cuaternario) y 404.44 eV (N-oxidado). Los porcentajes atómicos de estas configuraciones se reporta en la Tabla 24 junto con las composiciones elementales de O y C de los dos materiales.

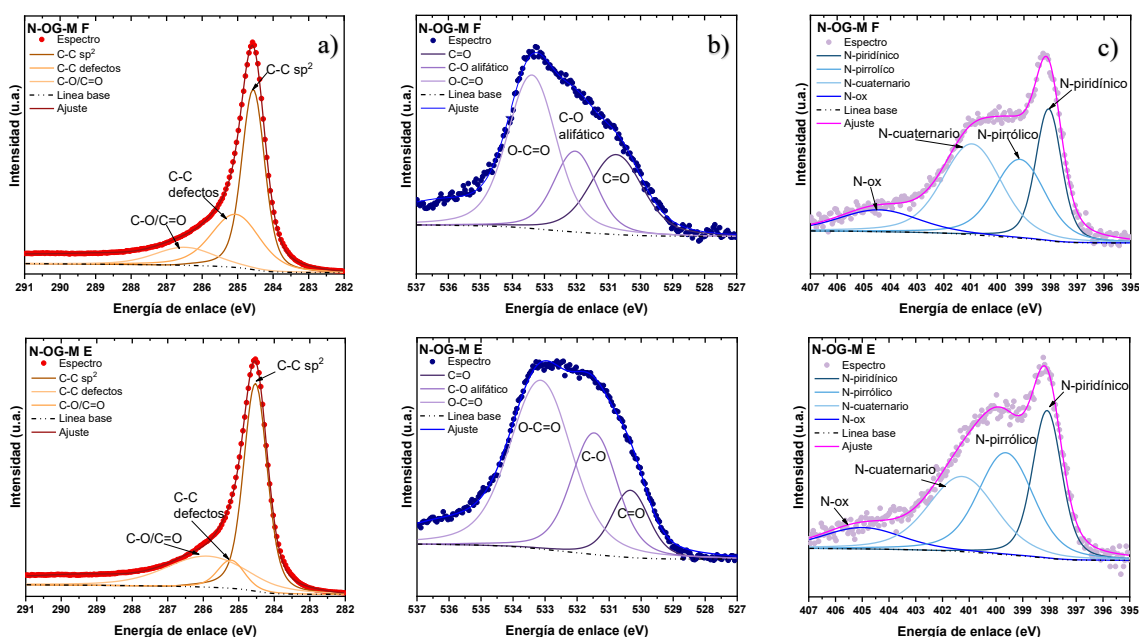


Figura 43. Espectro XPS de C1s (a), O1s (b) y N1s (c) para N-OG-M F y N-OG-M E.

Las especies de nitrógeno en mayor proporción en N-OG-M F y N-OG-M E corresponden a N-cuaternario y N-piridínico, y de acuerdo con lo mencionado en el Capítulo III corresponden a las especies más importantes para la RRO.

Tabla 24. Composición elemental por XPS de y especiación de nitrógeno en N-OG-M F y N-OG-M E.

Muestra	Composición elemental (% at.)			Deconvolución por especies nitrogenadas de N1s (% at.)			
	C (284.8 eV)	N (~400 eV)	O (~533 eV)	N-piridínico (398.6 eV)	N-pirrólico (400.3 eV)	N-cuaternario (401.1 eV)	N-oxidado (404.6 eV)
OG M	73.0	--	27.0	--	--	--	--
N-OG-M F	91.4	4.5	4.1	1.1	1.3	1.7	0.5
N-OG-M E	89.1	3.8	7.1	1.0	1.3	1.2	0.4

Consulte la Tabla A. 3 del Anexo A.1 para obtener detalles sobre la posición de las señales en términos de energías de enlace y porcentajes atómicos de los elementos.

4.5.1.2 Resultados de DRX

La Figura 44 muestra el difractograma de los materiales OG y OG-M. En la Sección 3.5.1.2 se comentó que la estructura de OG es similar al grafito. Y debido a los bajos porcentajes atómicos de B y N encontrados por XPS en los materiales de OG dopados, se decidió modificar la estructura del OG comercial para tener más sitios de interacción con el precursor del heteroátomo. Con la modificación realizada al OG, detallada en la Sección 4.2 fue posible incrementar la distancia interplanar d . Este cambio se identificó en el difractograma, donde desapareció el pico de 26.7° del OG y se formó uno nuevo a 11.6° que es característico para el plano (001) [37], [81] debido a la oxidación del grafito. El nuevo espaciado interplanar dio como resultado $d = 0.76 \text{ nm}$, un valor similar al reportado para el óxido de grafeno de pocas capas [35], [81]. Este resultado indica que la exfoliación del grafito fue exitosa con la formación de grupos funcionales de oxígeno que resulta en óxido de grafeno [74]. La oxidación completa del grafito se logró por el método de Tour, que es una variante del método Hummers modificado, misma que se confirmó en el difractograma del OG-M, sin pico característico para el plano (002).

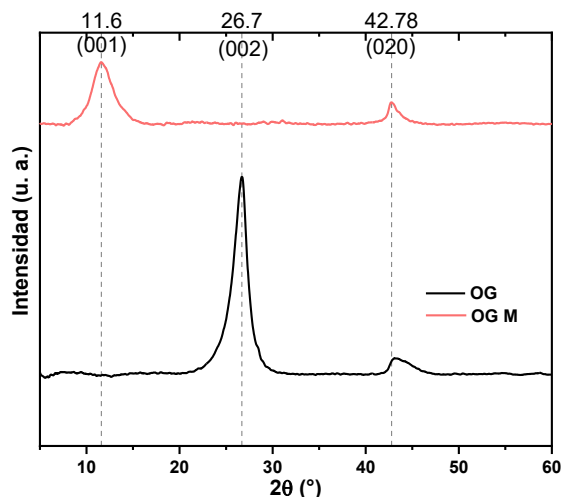


Figura 44. Difractograma de OG y OG-M.

Los valores de D y L de OG-M fueron 31.58 Å y 65.3 Å, respectivamente, lo cuales son más pequeños en comparación con OG, mismos que se dan en la Tabla 25. Esto puede interpretarse como fisuras provocadas por la oxidación del material. Calculando el número de capas de este material se obtuvo un valor de 5, indicando que este material corresponde a óxido de grafeno de pocas capas y que además es altamente oxidado.

Tabla 25. Parámetros obtenidos por DRX para OG y OG-M.

Material	2θ	d (nm)	D (Å)	L (Å)	Número de capas (n)
OG	26.70	0.3339	45.56	94.2	15
OG-M	11.60	0.7628	31.58	65.3	5

Respecto a los materiales de OG-M y dopado, se observa en los difractogramas de la Figura 45 y Figura 46 que tanto con boro como con nitrógeno muestran un desplazamiento muy claro hacia la formación del plano (002), y la desaparición completa del plano (001) del OG-M. Tanto la intensidad y el ancho del pico para plano (002) es diferente para cada material.

Para los materiales B-OG-M F y B-OG-M E, se encontró que la distancia interplanar resultó ser de 0.3333 nm y 0.3356 nm respectivamente, este parámetro disminuyó en referencia del valor inicial de OG-M ($d=0.7628$ nm). El número de capas de estos dos materiales fue de 14 para el filtrado y de 18 para el evaporado. Esto indica un apilamiento de las láminas de grafeno durante el proceso de dopaje. Los valores calculados se muestran en la Tabla 26.

Estos resultados demuestran la influencia de la etapa de separación sobre la estructura del material, indicando que la evaporación favorece el crecimiento promedio de cristal.

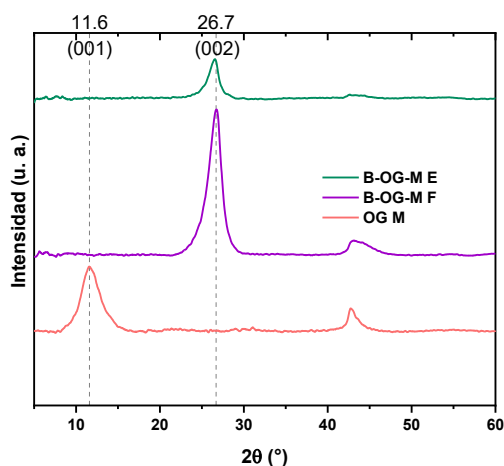


Figura 45. Diffractograma de OG, B-OG-M F y B-OG-M E.

Tabla 26. Parámetros obtenidos por DRX para OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E.

Material	2θ	d (nm)	D (Å)	L (Å)	Número de capas (n)
OG-M	11.60	0.7628	31.58	65.3	5
B-OG-M F	26.75	0.3333	44.75	92.5	14
B-OG-M E	26.56	0.3356	56.65	117.1	18

Los difractogramas de los materiales N-OG-M E y N-OG-M F se muestran en la Figura 46, con la formación del plano (002), y la desaparición completa del plano (001) del OG-M para ambos materiales. La intensidad y ancho del pico para el plano (002) se intensifica en los materiales dopados.

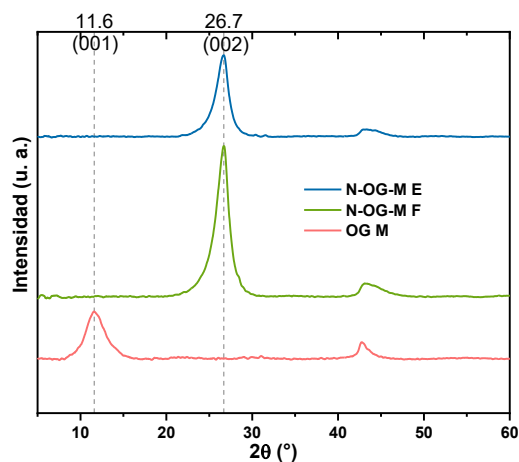


Figura 46. Diffractograma de OG, N-OG-M F y N-OG-M E.

La distancia interplanar resultó ser de 0.3341 nm para ambos materiales, y que disminuyó respecto a OG-M. El número de capas en estos dos materiales resultó ser de 16 en el evaporado y 15 en el filtrado, indicando el apilamiento de las láminas de grafeno. Los valores calculados son reportados en la Tabla 27.

Analizando los parámetros cristalinos de los materiales dopados con nitrógeno no se observan cambios debidos a la etapa de separación, ya que los valores de distancia interplanar y número de capas son idénticos para los dos materiales.

Tabla 27. Parámetros obtenidos por DRX para OG-M, N-OG-M F Y N-OG-M E.

Material	2 θ	d (nm)	D (Å)	L (Å)	Número de capas (n)
OG-M	11.60	0.7628	31.58	65.3	5
N-OG-M E	26.68	0.3341	48.71	100.7	16
N-OG-M F	26.68	0.3341	46.65	96.4	15

4.5.1.3 Resultados de Raman

La modificación del OG comercial resultó en un aumento de la intensidad de la banda D (1445 cm^{-1}) como se muestra en la Figura 47, debido a la modificación promovida por la introducción de defectos y la presencia de grupos de oxígeno superficiales. Se encontró que las relaciones I_D/I_G e $I_D/I_{D'}$ son 1.28 y 2.34 respectivamente, estos resultados indican que el material resultante es un óxido de grafeno con alto grado de oxidación y con defectos de borde.

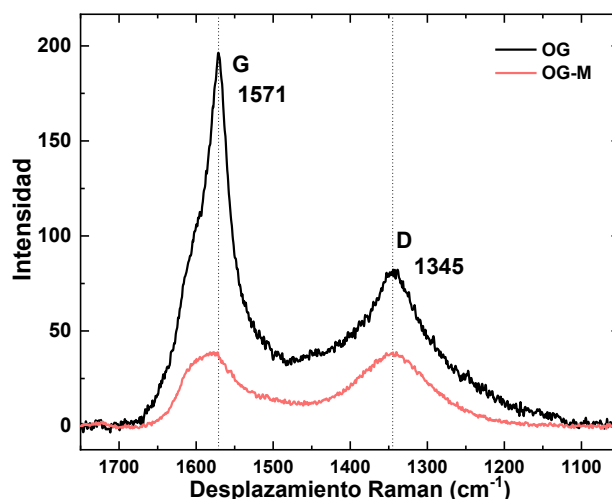


Figura 47. Espectro Raman de OG y OG-M.

La Figura 48 muestra los espectros Raman de OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E, donde el desplazamiento de la banda D a un desplazamiento Raman más alto (1360 cm^{-1}) se debe al láser de excitación. La relación de I_D/I_G de cada material fue la siguiente: OG-M (1.28), B-OG-M F (1.45) y B-OG-M E (1.25), donde la relación del material filtrado es la más alta. Esto indica que este material tiene la mayor cantidad de defectos, mientras que el material evaporado presenta el menor valor de relación. Analizando la relación $I_D/I_{D'}$ de estos materiales se observó lo siguiente: B-OG-M F (3.75) y B-OG-M E (4.02). En ambos casos, el valor de la relación $I_D/I_{D'}$ está asociado a un aumento en el número de defectos de tipo vacancia, y resulta ser mayor para B-OG-M E que además presenta un grado de dopaje alto.

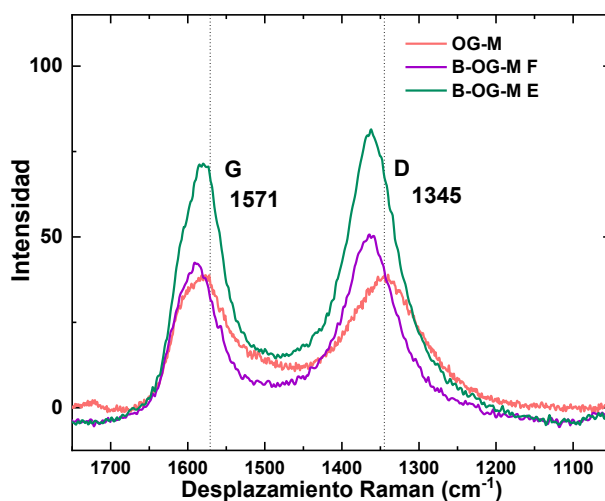


Figura 48. Espectro Raman de OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E.

Los espectros Raman de los materiales N-OG-M E y N-OG-M F se muestran en la Figura 49, donde se puede observar que ambos materiales presentan la banda D a un valor de 1345 cm^{-1} , mientras que la banda G presenta un desplazamiento Raman a bajas frecuencias (1573 cm^{-1}) respecto a la banda G de OG-M (1576 cm^{-1}). La diferencia es de 3 cm^{-1} , lo que indica tener materiales dopados tipo n. Se encontró que la relación I_D/I_G es 1.15 para el filtrado y de 1.21 para el evaporado. Analizando la relación $I_D/I_{D'}$ se encontró en OG-M (2.34), N-OG-M F (1.68) y N-OG-M E (2.89) indicando que los tres materiales presentan defectos de borde y de límite de grano.

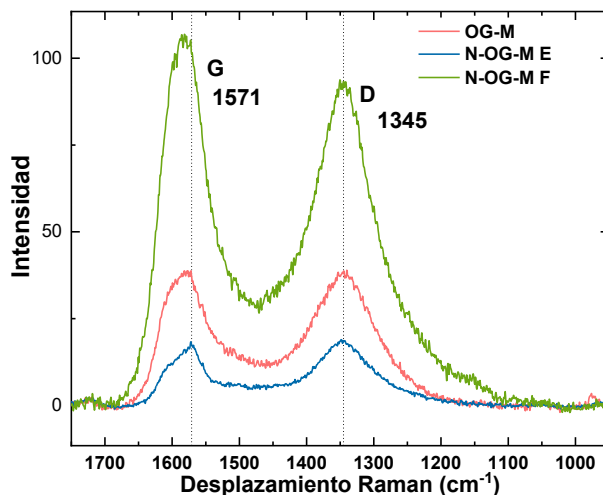


Figura 49. Espectro Raman de OG, N-OG-M F y N-OG-M E.

4.5.1.4 Resultados de SEM

Las micrografías SEM de OG-M se presentan en la Figura 50, que muestra la recuperación estructural con láminas anchas y delgadas, de tipo hojuela o escama poco apiladas, debidas a la exfoliación del grafito. La mayoría de los fragmentos son mayores de $1 \mu\text{m}$. En comparación con OG, este material es de apariencia lisa, ancha y delgada.

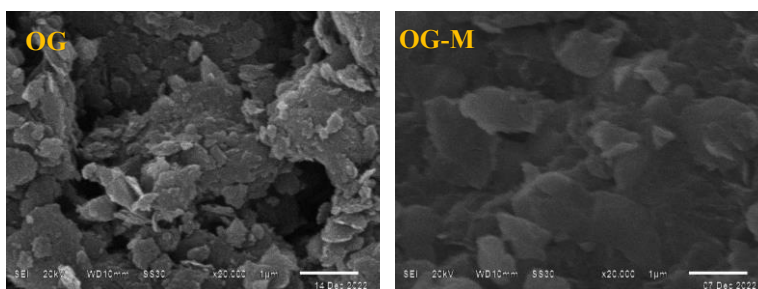


Figura 50. Micrografías SEM de OG y OG-M.

En la Figura 51 se muestra una micrografía de B-OG-M F y B-OG-M E en comparación con OG-M. El método de dopaje generó un cambio en la morfología que se aprecia con la magnificación de 20000X. Láminas delgadas con múltiples arrugas agregadas al azar, dan como resultado un sólido tridimensional desordenado [82] y de huecos visibles entre las láminas que forman arrugas características de la estabilidad del grafeno [17], [83]. El contenido de boro de B-OG-M F fue de 0.3% que promovió la unión de las láminas de B-OG-M F y produjo la formación de poros [17]. El pequeño espesor de las láminas confirman

el bajo nivel de apilamiento, que es característico de la reducción de OG-M durante el proceso de dopaje [83]. La micrografía de B-OG-M E en la Figura 51 muestra una estructura similar a B-OG-M F y muy diferente de OG-M. La morfología muestra el desprendimiento de hojas arrugadas. Por XPS se encontró que el material contiene un porcentaje atómico de boro de 2.6% que promueve la interconexión de capas de B-OG-M E que genera porosidad [17]. Este material también tiene una morfología tridimensional porosa.

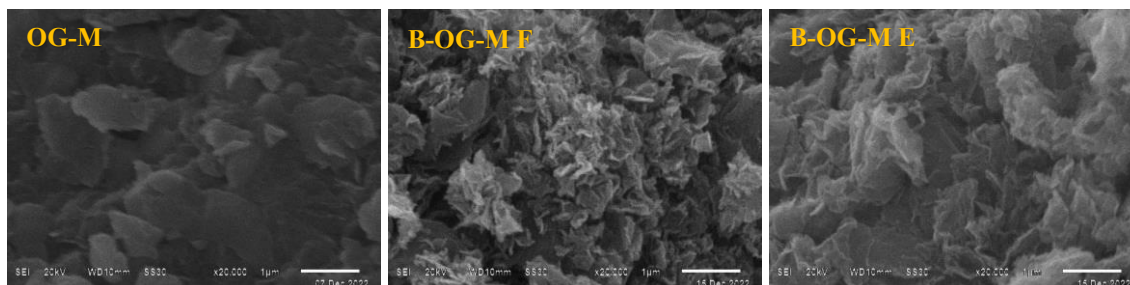


Figura 51. Micrografías SEM de OG-M, B-OG-M F y B-OG-M E

La micrografía del material N-OG-M F se muestra en la Figura 52 a 20000X, que da evidencia de una estructura ordenada de baja porosidad, hojuelas más pequeñas y arrugadas. Algunas láminas arrugadas se ven desprendidas, debida al acomodo aleatorio. Aquí, las hojuelas arrugadas y entrelazadas se deben al elemento dopante [84]. Para el material N-OG-M E la micrografía muestra una morfología de hojuela laminar con arrugas debidas al desdoblamiento por los grupos funcionales y al elemento dopante [81]. Estas láminas arrugadas están enlazadas aleatoriamente y forman una estructura sólida tridimensional desordenada por la presencia de átomos de nitrógeno [84].

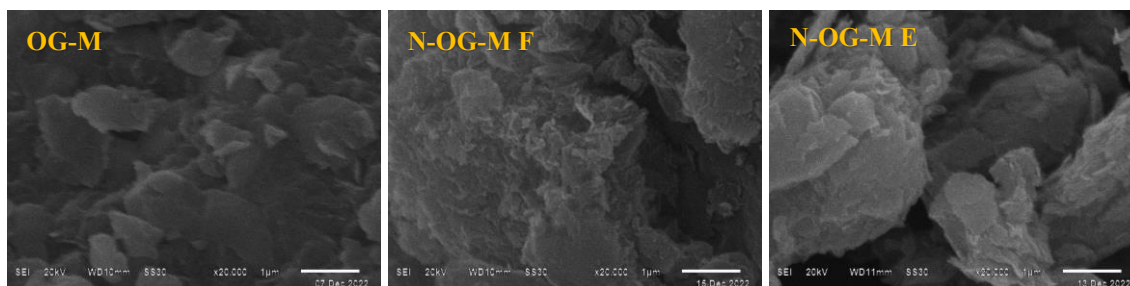


Figura 52. Micrografías SEM de OG-M, N-OG-M F y N-OG-M E

4.5.2 Resultados de la caracterización electroquímica.

4.5.2.1 Resultados de VC y EDR

Las Figura 53 a) y b) muestran los gráficos de VC y de EDR para OG y OG-M. En el voltamograma se aprecia que OG-M da más respuesta capacitiva que OG. Hay una señal pequeña para la actividad de RRO a un potencial de 0.9 V donde hay un cambio de pendiente. Por otro lado, los picos a altos y bajos potenciales se deben al proceso reversible de oxidación/reducción de los grupos funcionales de oxígeno generados con la modificación del OG. La respuesta en la curva de EDR sigue un comportamiento similar a OG, pero con un potencial de inicio más positivo y con densidad de corriente limite más baja.

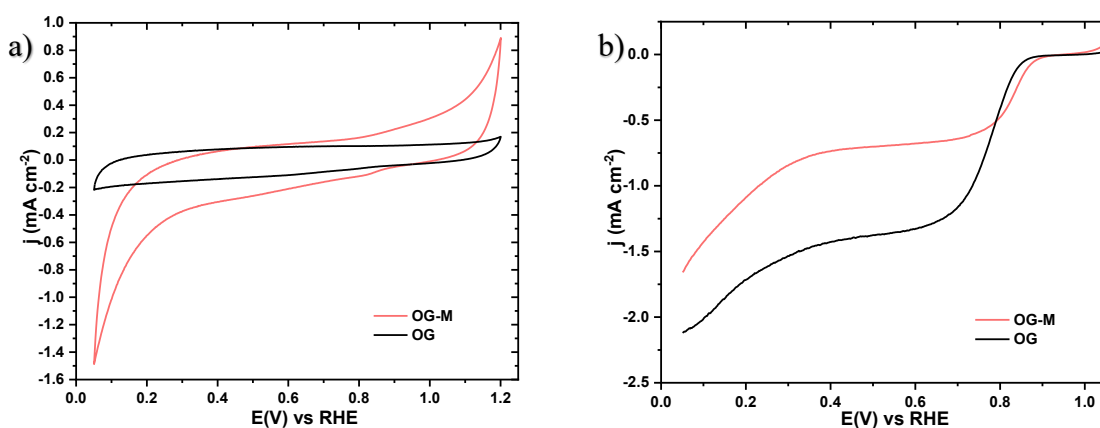


Figura 53. Voltamograma cíclico a) y curva de polarización de EDR b) de OG y OG-M.

a) Resultados de OG-M dopado con boro.

En las Figura 54 a) y b) se muestran los gráficos de la VC y de EDR para B-OG-M F y B-OG-M E. En el voltamograma se aprecia el pico catódico entre potenciales de 0.6 y 0.9 V. La respuesta del material B-OG-M E es más capacitiva en comparación con el material filtrado. Este último presenta una respuesta parecida a los materiales de B-OG F y B-OG E analizados en la Sección 3.5.2.1, pero con pico catódico más intenso y desplazado a potenciales bajos. En la curva de polarización de EDR se aprecia que B-OG-M E presenta un potencial de inicio más positivo. Si bien el material B-OG-M F presenta un potencial de inicio menor, sí presenta una alta densidad de corriente limite, pero con procesos secundarios que ocurren a potenciales de 0.4 y 0.6 V, su actividad está relacionada con el porcentaje atómico de boro y las especies de boro contenidas en su estructura. Cuyo material solo presenta la especie tipo BC_3 , que bien ha favorecido a la corriente limite, pero con procesos

secundarios. Por otro lado, el material evaporado, contiene especies tipo borónico y borínico que afectan la densidad de corriente límite y su estabilidad.

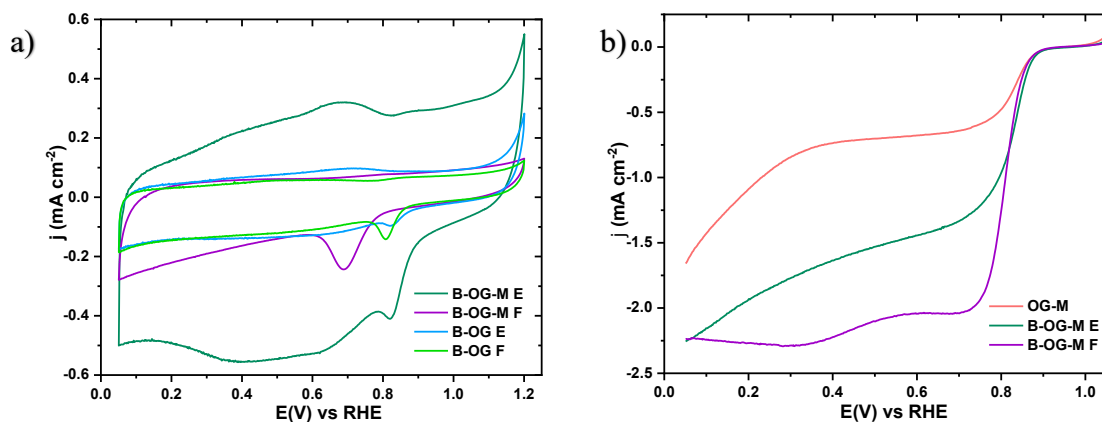


Figura 54. Voltamograma cíclico a) y curva de polarización de EDR b) de B-OG-M F y B-OG-M E.

Para estos materiales, las pendientes de K-L a 0.25 V en la Figura 55 muestran linealidad que indica una cinética de primer orden y que están próxima a la pendiente teórica para transferencia de 4 electrones.

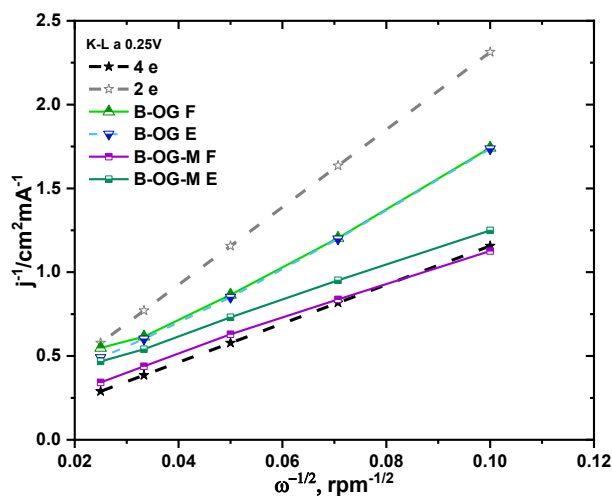


Figura 55. Gráfica de K-L de materiales B-OG-M F, B-OG-M E, B-OG F y B-OG E.

Las pendientes de Tafel de la Figura 56 para los materiales de OG-M dopado con boro muestran un comportamiento parecido a de los materiales de la Sección 3.5.2.1. El valor de la pendiente de Tafel obtenido para estos materiales se reporta en la Tabla 28 y se comparan

con los valores de dos mejores materiales obtenidos con OG comercial descritos en el Capítulo III.

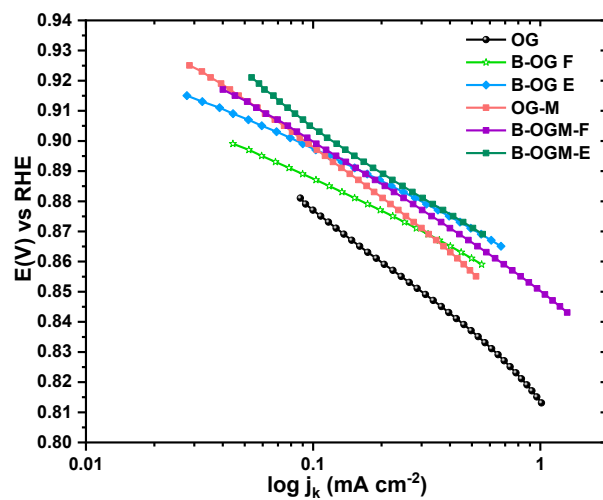


Figura 56. Pendientes de Tafel de materiales de OG y OG-M dopados con B.

A partir de la pendiente de Tafel de la Figura 56, se obtuvo el valor j_k para un potencial de 0.890 V, usando la ecuación de ajuste logarítmico. Los materiales de OG-M dopados con boro presentan un potencial de inicio más alto que los obtenidos con OG comercial dopado con boro. Este cambio favoreció a que j_k resultará en con un valor más grande que se correlaciona con materiales cinéticamente más activos y que favorecen la ruta preferente de transferencia de 4 electrones como se reporta en la Tabla 28, donde se incluyeron los resultados de los materiales B-OG F y B-OG E del Capítulo III.

Tabla 28. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados dopados con boro.

Material	E_{onset} (V) a -0.1 mA cm^{-2}	j_K a 0.890 V (mA cm^{-2})	n promedio (0.25-0.75 V)	Pendiente de Tafel (mV dec^{-1})
OG	0.841	0.067	2.41	62.16
OG-M	0.865	0.134	1.50	55.26
B-OG F	0.865	0.087	2.29	36.84
B-OG E	0.873	0.159	2.33	36.84
B-OG-M E	0.873	0.205	3.46	50.65
B-OG-M F	0.867	0.156	4.28	73.68

b) Resultados de OG-M dopado con nitrógeno

En las Figura 57 a) y b) se muestran los gráficos de VC y de EDR para N-OG-M F y N-OG-M E. En el voltamograma aparece el pico catódico para los dos materiales a potencial de 0.8 V. La respuesta para ambos materiales es de gran similitud y contienen alta respuesta

capacitiva. En la curva de polarización de EDR se aprecia que N-OG-M E presenta un potencial de inicio más positivo, pero con menor densidad de corriente límite. Mientras N-OG-M F exhibe el comportamiento opuesto, con menor potencial de inicio y una alta densidad de corriente límite, que depende del porcentaje de especies de nitrógeno detectadas por XPS. Donde se encontró que N-OG-M F tiene mayor cantidad de N-cuaternario que está relacionada con el incremento corriente límite, y por otro lado se encontró que N-OG-M E tiene un porcentaje atómico mayor de N-piridínico que se atribuye a mejorar el potencial de inicio. Además, N-OG-M E presenta una mayor estabilidad en la densidad de corriente sin procesos secundarios y por estas características podría ser considerado como el mejor catalizador obtenido, caso contrario ocurre con el N-OG-M F.

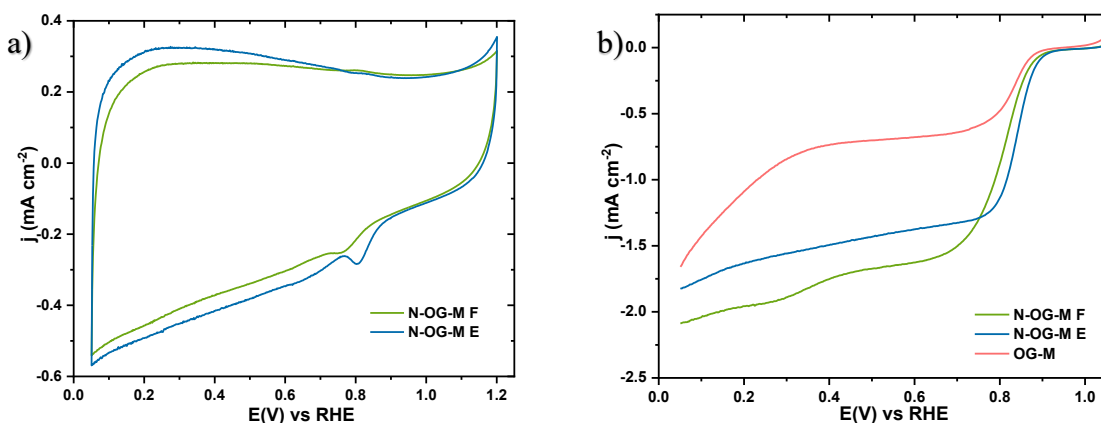


Figura 57. Voltamograma cíclico a) y curva de polarización de EDR b) de N-OG-M F y N-OG-M E.

La pendiente de K-L fue calculada para los materiales N-OG-M F y N-OG-M E y se muestran en la Figura 58 donde fue calculada para un potencial de 0.25 V. Ambas pendientes presentan linealidad por la cinética de primer orden y además otorgan una transferencia multi-electrónica.

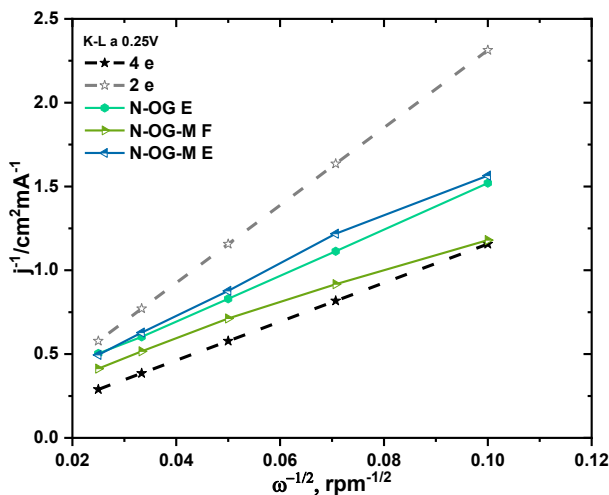


Figura 58. Gráfica de K-L de materiales N-OG-M F, N-OG-M E y N-OG E.

Las pendientes de Tafel se muestran en la Figura 59 y con valor reportado en la Tabla 29 que se comparan con los valores del mejor material de OG comercial dopado con nitrógeno del Capítulo III.

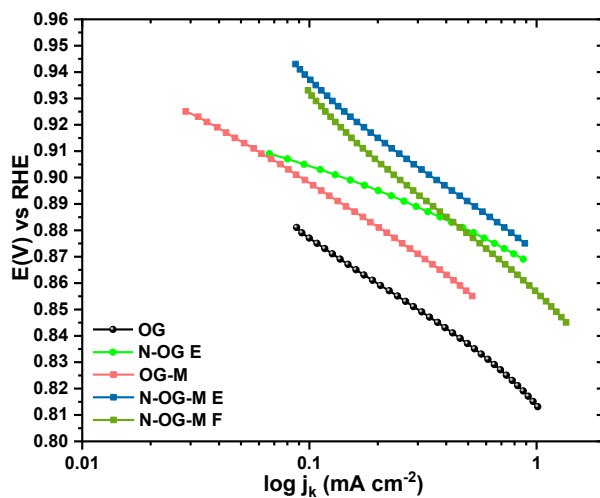


Figura 59. Pendientes de Tafel de materiales de OG y OG-M dopados con N.

Los valores de j_k calculados a potencial de 0.89 V a partir de la pendiente de Tafel de la Figura 59 y utilizando la ecuación de ajuste tipo logarítmico se presenta en la Tabla 29. Y corresponden para los materiales de OG-M dopado con nitrógeno. Estos materiales presentan un potencial de inicio más alto que OG comercial dopado con nitrógeno. El valor de j_k resultó ser más alto para N-OG-M E indicando ser el más activo de todos los materiales sintetizados.

Tabla 29. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados dopados con nitrógeno.

Material	E_{onset} (V) a -0.1 mA cm^{-2}	j_K a 0.890 V (mA cm^{-2})	n promedio (0.25-0.75 V)	Pendiente de Tafel (mV dec^{-1})
OG	0.841	0.067	2.41	62.16
OG-M	0.865	0.134	1.50	55.26
N-OG E	0.881	0.258	3.02	34.53
N-OG-M E	0.891	0.506	2.89	64.47
N-OG-M F	0.879	0.346	3.88	73.68

4.5.2.2 Resultados de EIS

a) Comparativa de OG con OG-M

En la Figura 60, se muestra una comparación de los espectros de impedancia de los materiales OG comercial y OG-M, a tres potenciales de estudio. La tendencia es similar en los tres espectros a diferentes potenciales, donde OG presenta una mayor resistencia a la transferencia de carga en comparativa con OG-M.

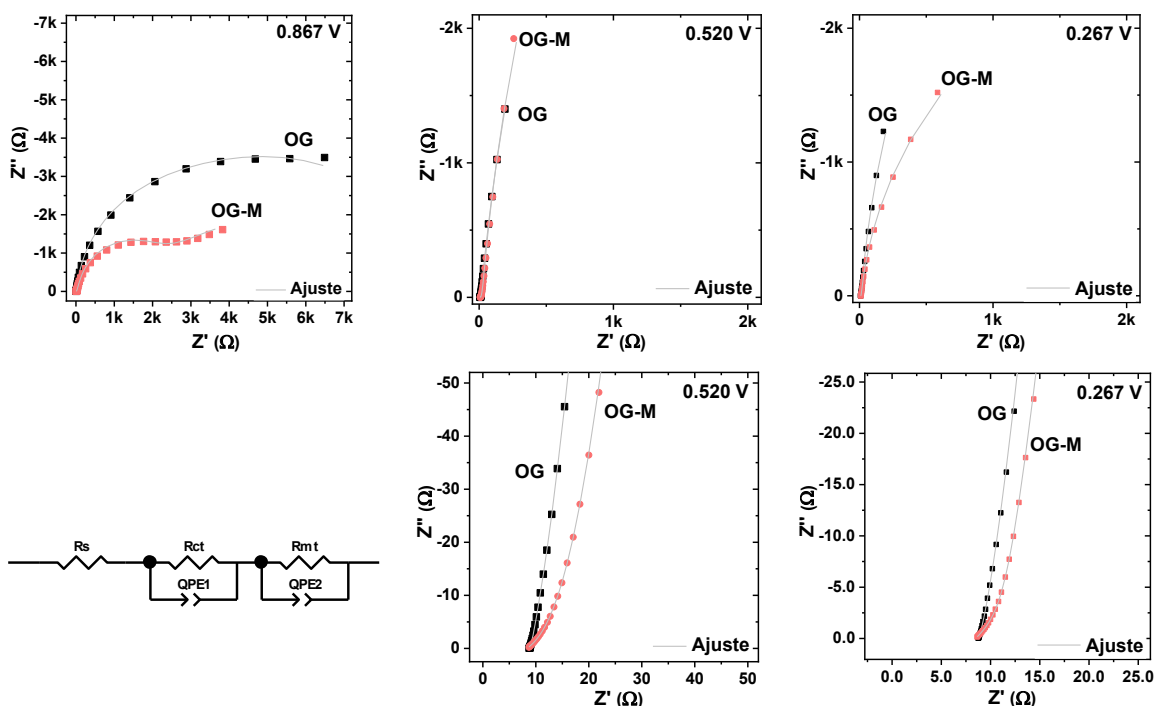


Figura 60. Diagramas de Nyquist de OG y OG-M para 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea.

En la Tabla 30, se reportan los valores del ajuste encontrado por Z-View, destacando que OG-M presenta valores de R_{ct} más bajos en comparación con OG en los tres potenciales de

estudio. Indicando que la modificación incrementó la conducción del material. Como se aprecia en la última columna con los valores de conductancia (G). Además, la resistencia del electrolito resultó entre los valores de 8.37 y 8.95 Ω para los dos materiales a los tres potenciales.

Tabla 30. Valores del ajuste de espectro de impedancia de los materiales OG y OG-M evaluando la RRO.

Material	E/RHE (V)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_1	n_1	R_{mt} (Ω)	Q_2	n_2	G (S)
OG	0.867	8.88	1887.0	0.0028	1.05	7610	0.0005	0.87	0.0005
	0.520	8.81	363.7	0.0011	0.72	12556	0.0020	1.03	0.0027
	0.267	8.75	6.8	0.0033	0.57	15588	0.0013	0.96	0.1470
OG-M	0.867	8.95	1737.0	0.0007	1.03	7034	0.0033	0.61	0.0006
	0.520	8.37	28.1	0.0332	0.43	29941	0.0011	0.96	0.0355
	0.267	8.48	4.8	0.0262	0.49	5798	0.0012	0.94	0.2071

El valor de conductancia se calculó como el inverso de la R_{ct} , ya que es la contribución de la transferencia de electrones y está relacionado con la cinética para la RRO. Los valores más altos de conductancia son para el OG-M.

b) Comparativa de OG-M con B-OG-M E y B-OG-M F

Los diagramas de Nyquist de los materiales de OG-M dopado con boro se analizaron para ver los cambios por la etapa de separación y se muestran en la Figura 61. El comportamiento observado es que las resistencias de los materiales dopados son menores a la de OG-M, esto se observa con el tamaño del semicírculo formado a bajas frecuencias. En el diagrama de Nyquist a potencial de 0.867 V se aprecia claramente la contribución de la R_{ct} y R_{mt} . Mientras que los espectros de Nyquist para los potenciales bajos las contribuciones de R_{ct} son menores que pueden verse haciendo un aumento en el espectro a altas frecuencias.

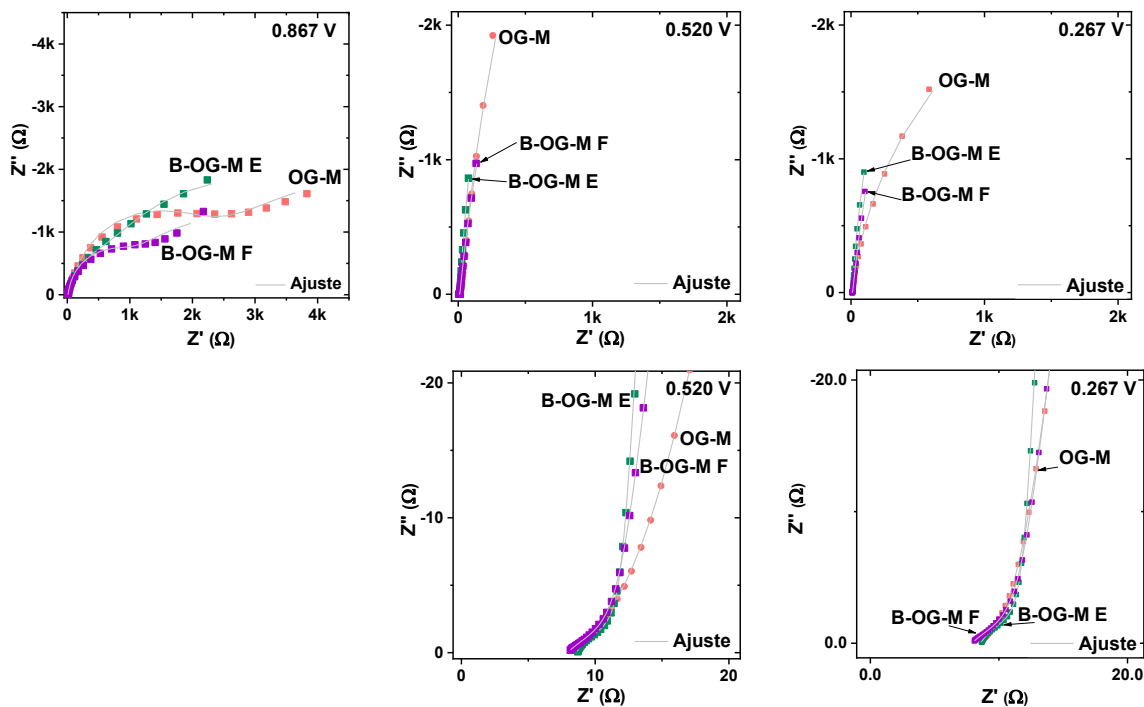


Figura 61. Diagramas de Nyquist de OG y N-OG-M F y B-OG-M E a 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea.

Los datos cuantitativos obtenidos del ajuste con el circuito equivalente dan valores de las contribuciones de R_{ct} y de R_{mt} , que se presentan en la Tabla 31. Un valor de resistencia pequeño implica una conductividad eléctrica más alta y por lo tanto se favorecen los procesos faradaicos. El valor de conductancia (G) es mayor para el material B-OG-M E. Por otro lado, OG-M muestra los valores más bajos de conductancia, mientras que los valores para B-OG-M F son intermedios entre ambos materiales. Este comportamiento coincide con la respuesta encontrada en EDR. La formación de la doble capa eléctrica provoca una actividad capacitiva que se observa con los valores de n_1 y n_2 cercanos a la unidad, aunque también es posible ver valores aproximados de 0.5 que aluden a procesos difusivos que ocurren en su mayoría a potenciales bajos.

Tabla 31. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG, B-OG-M F y B-OG-M E evaluando la RRO.

Material	E/RHE (V)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_1	n_1	R_{mt} (Ω)	Q_2	n_2	G (S)
OG-M	0.867	8.95	1737.0	0.0007	1.03	7034	0.0033	0.61	0.0006
	0.520	8.37	28.1	0.0332	0.43	29941	0.0011	0.96	0.0355
	0.267	8.48	4.8	0.0262	0.49	5798	0.0012	0.94	0.2071
B-OG-M F	0.867	8.99	761.3	0.0020	1.06	3801	0.0057	0.72	0.0013
	0.520	7.94	4.9	0.0185	0.50	26273	0.0022	0.94	0.2022
	0.267	7.89	4.8	0.0234	0.49	27040	0.0028	0.94	0.2066
B-OG-M E	0.867	9.50	387.0	0.0043	1.05	5011	0.0039	0.80	0.0026
	0.520	8.59	3.6	0.0068	0.64	34238	0.0025	0.97	0.2771
	0.267	8.57	3.5	0.0063	0.65	17937	0.0024	0.97	0.2873

c) Comparativa de OG-M con N-OG-M E y N-OG-M F

Los diagramas de Nyquist de los materiales de OG-M dopado con nitrógeno para analizar la etapa de separación se muestran en la Figura 62, mostrando un comportamiento parecido al de los materiales de OG-M dopados con B. Gráficamente pareciera que la R_{ct} del N-OG-M E es mayor a la del OG-M y del N-OG-M F a los tres potenciales de estudio, por el tamaño del semicírculo formado. Sin embargo, al realizar un aumento en la región de altas frecuencias se aprecia que N-OG-M E es el que presenta el menor valor de R_{ct} .

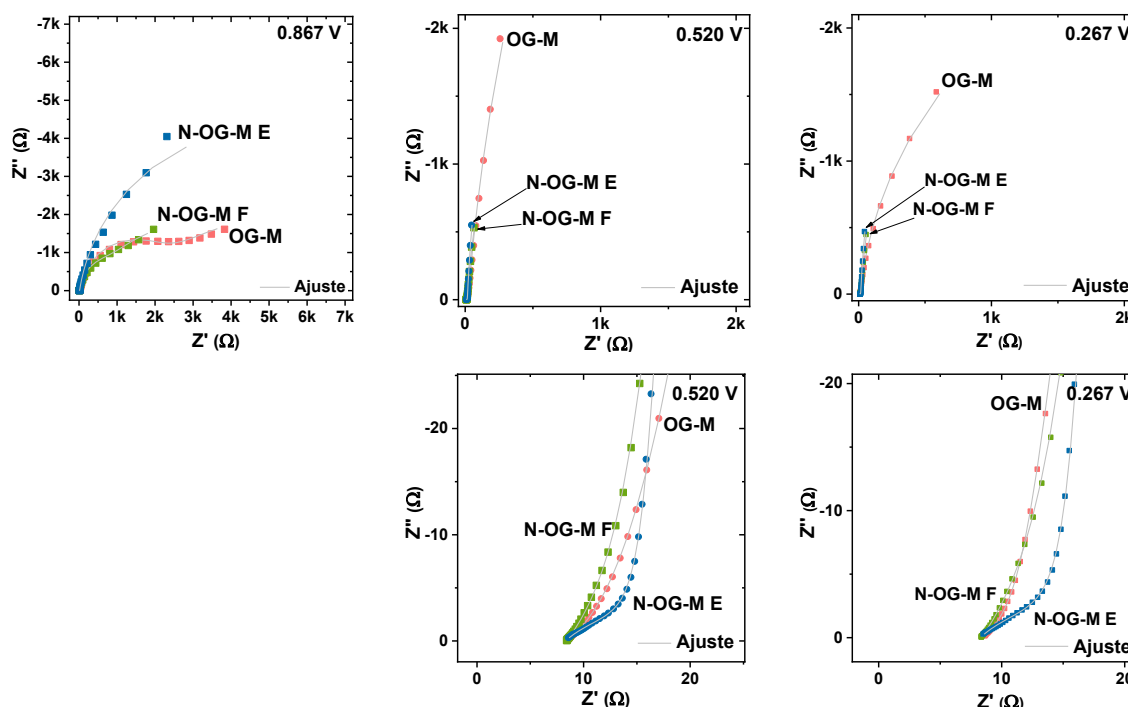


Figura 62. Diagramas de Nyquist de OG y N-OG-M F y N-OG-M E a 0.867, 0.520 y 0.267 V. Datos experimentales en color y ajuste con software Z-view línea.

El ajuste realizado con el circuito equivalente aportó valores de resistencia que se muestran en la Tabla 32 y que coinciden con el análisis gráfico. Los valores de R_{ct} para N-OG-M E y N-OG-M F son más bajos que OG-M, y disminuyen de forma directa con potencial aplicado. Se encontró que N-OG-M E tiene los valores de R_{ct} más bajos respecto a OG-M y N-OG-M F. Analizando los valores de conductancia calculados, se encontró que el material N-OG-M E tiene la conductancia más alta a valor de potencial más alto. Este comportamiento coincide con la respuesta de la evaluación en EDR. Su respuesta a la RRO es debida a una combinación de procesos difusivos, capacitivos y de corriente faradaica.

Tabla 32. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG-M, N-OG-M F y N-OG-M E evaluando la RRO.

Material	E/RHE (V)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_1	n_1	R_{mt} (Ω)	Q_2	n_2	G (S)
OG-M	0.867	8.95	1737.0	0.0007	1.03	7034	0.0033	0.61	0.0006
	0.520	8.37	28.1	0.0332	0.43	29941	0.0011	0.96	0.0355
	0.267	8.48	4.8	0.0262	0.49	5798	0.0012	0.94	0.2071
N-OG-M F	0.867	8.89	470.1	0.0071	1.13	4906	0.0054	0.77	0.0021
	0.520	8.39	9.9	0.0008	0.55	12182	0.0032	0.97	0.1008
	0.267	8.31	10.5	0.0010	0.55	10230	0.0039	0.97	0.0950
N-OG-M E	0.867	9.65	5.3	0.0028	0.64	9918	0.0030	0.90	0.1898
	0.520	8.31	8.8	0.0182	0.47	22231	0.0039	0.98	0.1133
	0.267	8.25	8.8	0.0212	0.46	14678	0.0045	0.98	0.1135

4.6 Mejores resultados obtenidos con OG y OG-M dopados con B y N

Finalmente, se compara la respuesta electroquímica de los materiales de OG y OG-M dopados con B y N, que se presentaron en este trabajo. La Tabla 33 muestra los resultados de los parámetros para la RRO más interesantes.

Tabla 33. Parámetros electrocinéticos de los mejores materiales de OG y OG-M dopados y su comparación con Pt/C.

Material	E_{onset} (V) a -0.1 mA cm^{-2}	j_K a 0.890 V (mA cm^{-2})	n promedio (0.25-0.75 V)	Pendiente de Tafel (mV dec^{-1})
OG	0.841	0.067	2.41	62.16
OG-M	0.865	0.134	1.50	55.26
N-OG E	0.881	0.258	3.02	34.53
N-OG-M E	0.891	0.506	2.89	64.47
N-OG-M F	0.879	0.346	3.88	73.68
B-OG F	0.865	0.087	2.29	36.84
B-OG E	0.873	0.159	2.33	36.84
B-OG-M E	0.873	0.205	3.46	50.65
B-OG-M F	0.867	0.156	4.28	50.65
Pt/C E-Tek 20% wt	0.992	24.817	4.08	59.86

Con base en estos resultados, las dos mejores respuestas en termino de j_k son para los materiales de N-OG-M E y N-OG E, debido al exceso de electrones del átomo de nitrógeno que permite la donación de electrones para las reacciones redox. Además, presenta dos sitios activos para la RRO (N-piridínico y N-cuaternario). Por otro lado, los materiales B-OG-M E y B-OG E también presentan alta actividad catalítica, y de acuerdo con su valor de j_k son menores a las obtenidas con nitrógeno. Este efecto se atribuye a las propiedades del átomo de boro, que presenta un déficit de electrones y a la donación de electrones en la reacción redox es más lenta, además, presenta un solo sitio activo (BC_3) para la RRO. Por tanto se concluye que la actividad catalítica del OG dopado con boro es menor que la del OG dopado con nitrógeno y que coincide con otros reportes de la literatura [12].

4.7 Conclusiones de materiales OG-M y dopados con B y N

1. La modificación de OG comercial permitió obtener un óxido de grafeno de pocas capas y con porcentaje atómico de oxígeno de 27% encontrado por XPS. Con un incremento en los grupos de oxígeno superficiales en grafeno.
2. La preparación de electrocatalizadores de OG-M dopado individualmente con B y N se obtuvieron por el método hidrotérmico para analizar el efecto de la etapa de separación (filtración y evaporación).
3. Se encontró un mayor grado de dopaje utilizando OG-M y se confirmó que la evaporación favorece la interacción entre B-OG y N-OG. El porcentaje atómico de B y N encontrado por XPS en las estructuras de B-OG-M E (2.6%) y N-OG-M E (3.8%) fue mayor al encontrado con OG comercial dopado. Además de encontrar cambios en la composición de C1s y O1s de los materiales dopados, que confirman la reducción del OG-M.
4. El ácido bórico y la urea actuaron como agente reductor para el OG-M que promovió el crecimiento de láminas de grafeno y formar un arreglo tridimensional de acuerdo con los resultados de DRX y SEM.
5. Con la relación I_D/I_G obtenida por Raman, se encontró un aumento en el número de defectos presentes el OG-M, que promovieron mayor interacción con los precursores y aumentar el dopaje. Los valores de la relación I_D/I_G en los materiales B-OG-M E

(1.25) y N-OG-M E (1.21) indican presencia de defectos estructurales tipo vacancias por el elemento dopante.

6. La obtención de los materiales de OG-M dopados con boro y nitrógeno, confirmó que el método de síntesis utilizado es reproducible y que los materiales con etapa de evaporación dan valores altos de potencial de inicio y densidad de corriente cinética (a 0.89 V) para la RRO. Además, que la reacción ocurre por ambas rutas por transferencia multi-electrónica.
7. La comparación de la respuesta electroquímica de B-OG-M E y N-OG-M E confirma que el dopaje con nitrógeno fue mejor. Debido a que genera más sitios activos y al exceso de electrones por el heteroátomo de tipo n, que permite la electrodonación en la superficie del material para reacciones redox.
8. Los resultados de EIS mostraron que la resistencia a la transferencia de carga de los materiales de OG-M dopados disminuyó y por tanto la transferencia electrónica se incrementó para favorecer la cinética de la reacción. Además, se encontró que durante la reacción ocurren procesos difusivos y actividad capacitiva debida a la formación de la doble capa eléctrica.

CAPÍTULO V

OG-M CODOPADO CON B y N

El OG dopado individualmente con B y N, ha demostrado tener actividad catalítica para la RRO. El éxito de dopaje se debe a que el carbono tiene un tamaño atómico parecido a los elementos (B y N) para introducirse en la red del grafeno. En general, se ha reportado que un grafeno codopado con átomos (B y N) provocará un efecto sinérgico que conferirá mayor actividad catalítica para la RRO que un dopaje individual, debido a la estructura electrónica única [47], [85], [86]. Los métodos de síntesis utilizados para grafeno dopado individualmente son CVD, tratamiento térmico, y síntesis solvotérmica. Para conseguir un grafeno codopado se requiere utilizar otros métodos de dopaje como tratamiento térmico, y reacción sólido térmico.

Xu *y col.* [47] lograron obtener un grafeno codopado con B y N, mostrando que este material tiene una actividad superior para RRO. La síntesis fue en dos pasos 1) reacción hidrotérmica de óxido de grafito con urea y quitosano para producir un material tridimensional o aerogel de OG dopado con N. Posteriormente el material se mezcló con ácido bórico y fue pirolizado en atmósfera de Ar para producir aerogel de grafeno dopado con B y N (N, B-GAs) que mostró una actividad catalítica alta, excelente tolerancia al metanol y durabilidad. La metodología de síntesis requirió de productos químicos altamente disponibles y de baja toxicidad y que lo hacen amigable con el ambiente. En el caso de Kim *y col.* [86] obtuvieron un grafeno codopado utilizando el método hidrotérmico acoplado a microondas, pero utilizando el bborato de amonio tetrahidratado $(NH_4)B_4O_7 \cdot 4H_2O$ que es corrosivo y provoca irritación cutánea, además de presentar una toxicidad específica en ciertos órganos. Por otro lado Tai *y col.* [48] sintetizó un grafeno codopado con método de dos pasos utilizando el método hidrotérmico y el tratamiento térmico. Los precursores fueron ácido bórico y urea, con el que se obtuvo un potencial de inicio de 0.795 V.

5.1 Metodología de síntesis del electrocatalizador codopado N-B-OG-M

La metodología de síntesis es similar a la de Xu *y col.* [47] y de Tai *y col.* [48] con algunas modificaciones. La síntesis del óxido de grafeno codopado con B y N se realizó en dos pasos:

- 1) A partir de la solución de OG-M (4 mg mL^{-1}) y en baño de sonicación por 90 min se le adicionó cierta cantidad de urea manteniendo la relación másica de 1:10, la cual se mantuvo por 60 min en agitación magnética. A continuación, la mezcla se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido con teflón de 45 mL. Se utilizó agua desionizada como solvente en la síntesis. El tratamiento hidrotérmico se realizó colocando el reactor en una estufa a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h utilizando una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Transcurrido el tiempo, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente, luego se evaporó la solución a temperatura controlada.
- 2) En el segundo paso, el sólido separado por evaporación se mezcló con ácido bórico en una relación másica de 1:10 y se molió en un mortero de ágata para producir una mezcla homogénea. La cual se trató térmicamente en atmósfera de N_2 con rampa de calentamiento a $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y ajustada durante una hora. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto obtenido se lavó con 100 mL de agua destilada a una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante por 1 h. Finalmente, el material se filtró con una membrana de tamaño de poro de $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. A continuación, la muestra fue secada en una estufa a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ por una noche.

El material fue identificado como B-N-OG-M y fue evaluado en celda de tres electrodos en VC a 20 mV s^{-1} y atmósfera de nitrógeno, mientras que la curva de polarización en EDR fue obtenida en KOH 0.5 M saturado con O_2 , a velocidad angular de rotación de 100, 200, 400, 900 y 1600 rpm.

5.2 Resultados de la respuesta electroquímica de OG-M codopado con B y N.

La Figura 63 a) muestra el voltamograma del material de B-N-OG-M junto con los voltamogramas de N-OG-M E y B-OG-M E y evaluados en las mismas condiciones. En el gráfico se aprecia que el voltamograma de B-N-OG-M es de menor tamaño y con una respuesta capacitiva más baja que los voltamogramas del OG-M dopado individualmente, indicando que los procesos faradaicos están más favorecidos. Además, en el voltamograma

de este material no es posible observar la formación del pico catódico asociado a la actividad para la RRO, sin embargo, si se aprecia un cambio en la densidad de corriente entre 0.7 y 0.9 V. En la Figura 63 b) se muestran las curvas EDR de los materiales de OG-M codopado y dopados individualmente con B y N, donde se muestra que el material codopado presenta un potencial de inicio similar a B-OG-M E y N-OG-M E. También se muestra que hay mayor estabilidad en densidad de corriente a partir del potencial de 0.70 V, cuya respuesta es similar al material N-OG-M E. En este sentido, es posible ver que la densidad de corriente límite coincide con la corriente de B-OG-M E a potenciales bajos. Estos análisis permiten concluir que hay una contribución sinérgica por ambos átomos (B y N) dentro de la estructura de la red de grafeno dopado para obtener una respuesta más estable en la curva de polarización con altos valores de potencial de inicio y de corriente límite.

En la Figura 63 c) corresponde a un aumento de la zona cinética de la curva de polarización en EDR, de los materiales anteriormente descritos. Mostrando que el E_{onset} del material codopado está comprendido entre el potencial de inicio de los materiales de OG-M dopados individualmente con B y N. Esta respuesta indica que durante la síntesis se formaron enlaces tipo C-N-B que disminuyen la actividad catalítica para la RRO [48]. En la Figura 63 d) se muestran las respuestas de los materiales dopados y codopado en comparación con Vulcan y Pt/C E-tek, apreciando que estos materiales preparados muestran un potencial de inicio y mayor densidad de corriente que el carbón vulcan y se debe a la formación de los sitios activos formados con el heteroátomo presente en la red del grafeno. Por otro lado, se aprecia que la respuesta de estos materiales dopados muestra una curva de polarización muy similar a la que presenta el catalizador comercial es decir a potenciales altos la corriente cambia rápidamente, mientras que a potenciales bajos el cambio es poco esta cambia poco y se debe a la dependencia de la corriente con el oxígeno que llega a la superficie del electrodo. Además, se destaca el hecho de que estos materiales no contienen metales en su estructura.

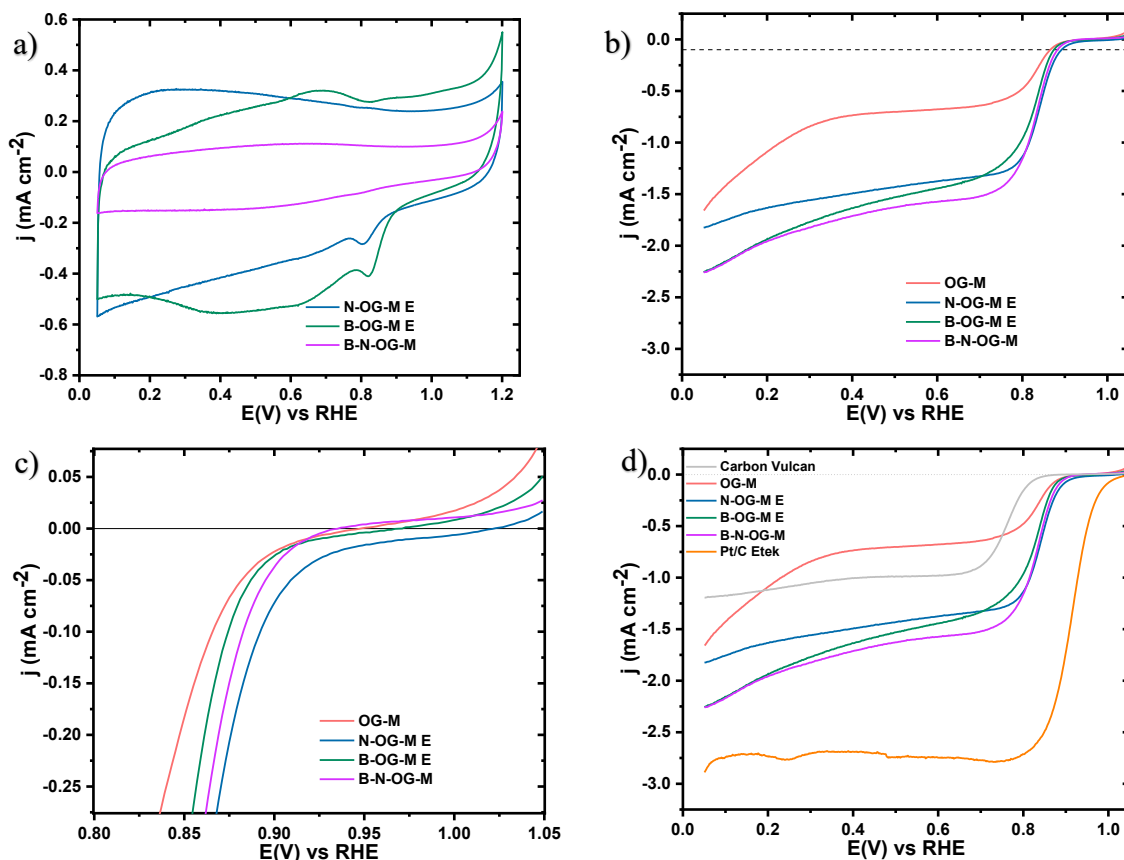


Figura 63. Voltamograma cíclico a), curvas de polarización de EDR a 900 rpm de OG-M, B-OG-M E, N-OG-M E y B-N-OG-M b), aumento de la zona cinética de la curva de polarización en EDR d), y curva de polarización en EDR a 900 rpm de los materiales sinterizados y su comparación con Vulcan y Pt/C d).

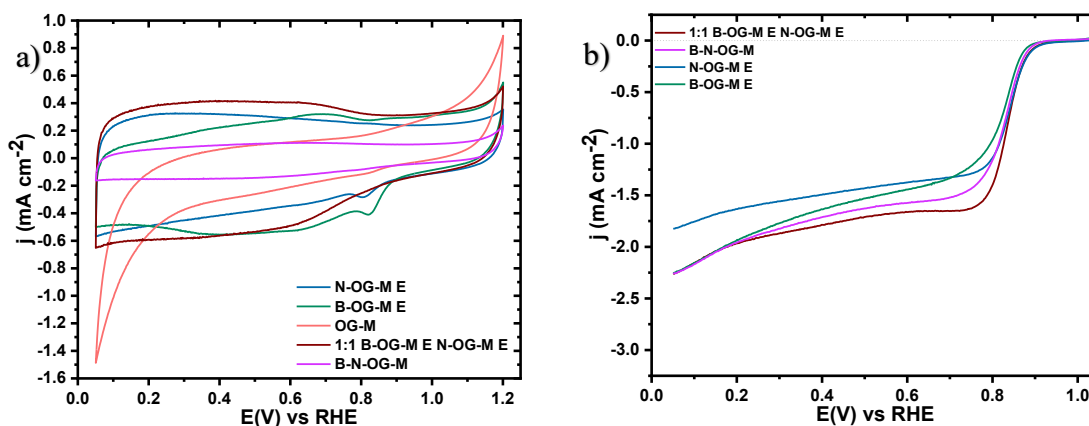
5.3 Catalizador codopado mediante mezcla mecánica

A partir de los materiales de B-OG-M E y N-OG-M E se realizó una mezcla mecánica homogénea utilizando partes iguales en masa (1:1) de estos dos materiales para evaluarse como un electrocatalizador codopado de OG-M con B y N. El material obtenido se nombró como 1:1 B-OG-M E N-OG-M E para analizar su respuesta en VC y en EDR.

En la Figura 64 a) se muestran los voltamogramas de los materiales de OG-M dopado individualmente con B y N, B-N-OG-M y del material obtenido con la mezcla mecánica, en comparación con OG-M sin dopar donde se observa que el voltamograma de 1:1 B-OG-M E N-OG-M E es de tamaño similar a los voltamogramas de OG-M dopado individualmente, pero con la diferencia en que el pico catódico no se forma. Este mismo comportamiento se observó con el material de codopado B-N-OG-M. Sin embargo, sí se observa una respuesta

faradaica a potencial menor de 0.9 V, que deberá coincidir con el potencial de inicio de la RRO. Por otro lado, con el voltamograma de OG-M es de menor tamaño, pero con procesos faradaicos en el barrido catódico a potenciales bajos, mientras que en el barrido anódico ocurren a altos potenciales. Estos procesos disminuyen considerablemente con los materiales dopados y codopados.

En la Figura 64 c) muestra las curvas de polarización en EDR de los materiales de B-OG-M E, N-OG-M E, B-N-OG-M y 1:1 B-OG-M E N-OG-M E. Encontrando que la respuesta del material obtenido con mezcla mecánica muestra un comportamiento similar al del codopado de B-N-OG-M. Sin embargo, se aprecia que la densidad de corriente comienza a estabilizarse desde potenciales más altos (0.75 V). Con este material también se obtuvo un valor de j_l idéntico al del material B-OG-M E y del codopado (B-N-OG-M), que alude a la contribución por parte del dopaje tipo p. Por otro lado, el potencial de inicio de la Figura 64 d), muestra que el material obtenido por mezcla física tiene un valor cercano al material de N-OG-M E, que alude a la contribución del dopaje n. Lo que permite concluir que ciertamente existe un efecto sinérgico por las estructuras resultantes en el dopaje de grafeno con B y N, coincidiendo con lo que otros autores han reportado [48], [64], [87]. Finalmente, en la Figura 64 e) se realiza una comparativa general en respuesta de EDR a 900 rpm concluyendo que estos materiales codopados han dado evidencia de la existencia de un efecto sinérgico dentro de la estructura del grafeno dopado y que además esta se presenta cuando se realiza una mezcla mecánica homogénea, que le da estabilidad a la corriente y permite tener altos valores en densidad de corriente y potencial de inicio.



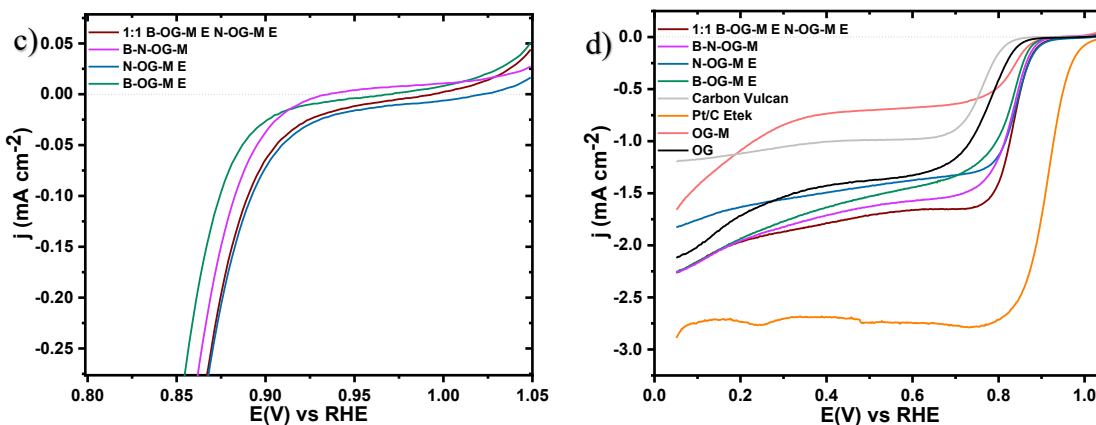


Figura 64. Voltamograma ciclico a), curvas de polarización de EDR a 900 rpm de OG-M, N-OG-M E, B-OG-M E, mezcla 1:1 de N-OG-M E B-N-OG-M b), aumento en zona cinética de estos materiales en curva de polarización en EDR a 900 c) y comparativa en EDR de estos materiales con Vulcan, OG y Pt/C d).

5.4 Resultados de K-L de los materiales B-N-OG-M y 1:1 B-OG-M E N-OG-M E

En la Figura 65 a) se muestra el gráfico de K-L para un potencial de 0.25 V que permite conocer el número de electrones transferidos. El material codopado (B-N-OG-M) tiene una pendiente de gran similitud a la pendiente de N-OG-M E que prefiere la transferencia de 4 electrones. Así también 1:1 B-OG-M E N-OG-M E presenta una pendiente preferente por la transferencia de 4 electrones. Se destaca que todas las pendientes son de ajuste lineal que es característica para una reacción de primer orden.

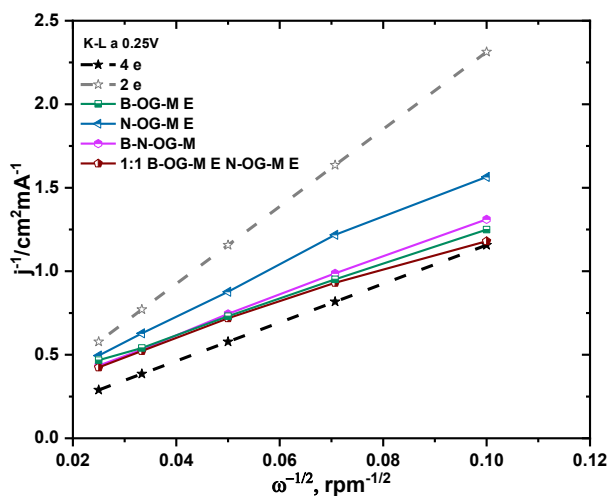


Figura 65. Gráfica de K-L de materiales de OG-M dopado y codopado con B y N.

Las pendientes de K-L a cinco valores de potencial se muestran en la Figura 66 y corresponden para los materiales B-N-OG-M a) y mezcla física 1:1 B-OG-M E N-OG-M E b). Con pendientes experimentales contiguas a la pendiente teórica por transferencia de 4 electrones, indicando que con estos materiales la reacción ocurre por ambas rutas con transferencia multi-electrónica y preferentemente por la ruta de 4 electrones.

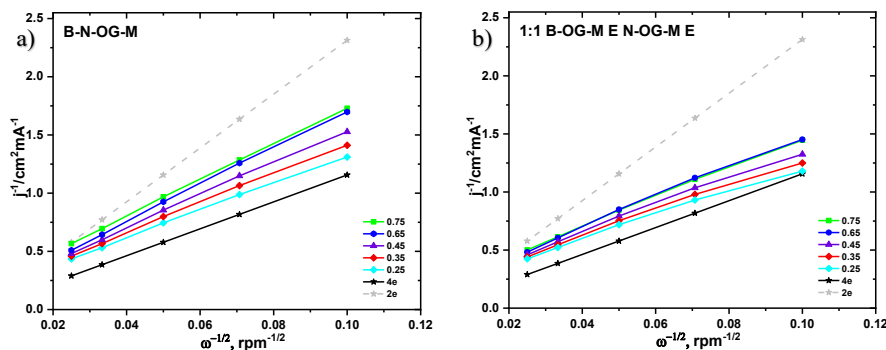


Figura 66. Pendiente de K-L a diferentes potenciales para B-N-OG-M a) y 1:1 B-OG-M E N-OG-M E b).

La pendiente de Tafel de la Figura 67 para los materiales de OG-M dopado individualmente con B y N, el material codopado (B-N-OG-M) y 1:1 B-OG-M E N-OG-M E, muestran un comportamiento lineal y correlacionan el potencial aplicado con la densidad de corriente cinética. De este gráfico el material obtenido con mezcla mecánica tiene la segunda mejor respuesta en actividad cinética, mientras que la actividad cinética más alta encontrada en este trabajo corresponde para el material de N-OG-M E. Los valores de pendiente de Tafel calculados para estos materiales se reporta en la Tabla 34 donde se comparan con los valores de los mejores materiales del Capítulo IV (B-OG-M E y N-OG-M E).

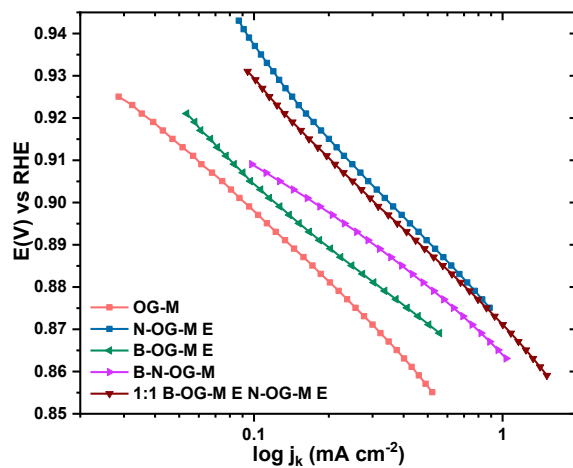


Figura 67. Gráficas de pendientes de Tafel de materiales de OG dopado a) y OG-M dopado.

Además, en la Tabla 34, se presentan los parámetros cinéticos calculados para estos materiales. En el caso de OG-M codopado (B-N-OG-M) tiene un potencial de inicio con valor intermedio entre B-OG-M E y N-OG-M E de igual manera el valor de j_k tiene un comportamiento similar y se debe a la contribución sinérgica de ambos átomos. La respuesta más atractiva es la respuesta de la mezcla física 1:1 de B-OG-M E N-OG-M E con valores altos de E_{onset} y de j_k de gran similitud con N-OG-M E, pero con la particularidad de preferir mayormente la ruta de transferencia de 4 electrones y con un aporte en una disminución de intermediarios formadores de peróxido.

Tabla 34. Parámetros cinéticos de los materiales dopados y codoapados.

Material	E_{onset} (V) a -0.1 mA cm^{-2}	j_k a 0.890 V (mA cm^{-2})	n promedio ($0.25-0.75 \text{ V}$)	Pendiente de Tafel (mV dec^{-1})
OG-M	0.865	0.134	1.50	55.26
B-OG-M E	0.873	0.205	3.46	50.65
N-OG-M E	0.891	0.506	2.89	64.47
B-N-OG-M	0.881	0.281	3.39	43.75
1:1 B-OG-M E N-OG-M E	0.889	0.462	4.06	57.56

5.5 Conclusiones de materiales codopados con B y N.

1. Se obtuvo un material codopado implementado un método de síntesis de dos pasos. Dopando primero OG-M con nitrógeno con el método hidrotérmico y luego un dopaje con boro en una reacción de estado sólido acompañada de un tratamiento térmico.
2. El material codopado exhibe un E_{onset} y j_k intermedio a los de los materiales de OG-M dopados individualmente con B y N. Su respuesta se atribuyó a la formación de enlace B-N que provoca cinética lenta y por esto es menor al N-OG-M E. Que tiene transferencia electrónica similar al B-OG-M E mostrando existencia de efecto sinérgico.
3. Con la mezcla física 1:1 de B-OG-M E N-OG-M E se encontró que el dopaje tipo n aporta significativamente en potencial de inicio, mientras que el dopaje tipo p lo hace en la densidad de corriente límite. Además, se encontró que en conjunto contribuyeron en la estabilidad de la corriente a bajos potenciales y que favoreció la ruta de 4 electrones.
4. Con la respuesta en EDR de la mezcla física permite concluir que resultó ser mejor material que el codopado y obtenido con método de síntesis de 2 pasos. Que evita la formación de enlaces B-N que es perjudicial para la cinética.
5. Se confirmó que si hay un efecto sinérgico que contribuye a la respuesta electroquímica para la RRO, donde los valores de los parámetros: potencial de inicio, j_k y número de electrones transferidos son altos.

CONCLUSIONES GENERALES

A. Determinación de las condiciones para OG dopado

- Se sintetizaron electrocatalizadores libres de metales a base de óxido de grafeno dopado con boro y nitrógeno utilizando el método hidrotérmico.
- Los electrocatalizadores sintetizados que utilizaron el método de separación de evaporación y que recibieron un tratamiento térmico post-síntesis a 900°C presentaron mayor actividad catalítica para la RRO respecto a los materiales obtenidos por filtración y sin tratamiento térmico, lo cual, se atribuye a que la evaporación aumenta el nivel de dopaje y que aumenta las especies de boro (sustitucional/borínico/borónico) y nitrógeno (piridínico/pirrólico/cuaternario) formados.
- A partir de un análisis de XPS se encontró que los cambios de porcentaje atómico de C1s y O1s en los materiales de OG fueron promovidos por el método hidrotérmico y el tratamiento térmico que provocaron la reducción de óxido de grafeno incrementando el nivel dopaje.
- A partir de la evaluación catalítica mediante VC y EDR se encontró que el OG dopado con B y N presenta mayor actividad para la RRO respecto al OG comercial y el Carbón Vulcan.
- Los electrocatalizadores libres de metales presentan menor actividad catalítica que el catalizador comercial Pt/C evaluado a las mismas condiciones, sin embargo, son materiales de bajo costo y el método de síntesis es reproducible, lo cual resulta atractivo para ser utilizados como cátodos en celdas de combustibles.

B. Dopaje de OG-M con B y N

- El óxido de grafeno modificado a partir de método Hummers aumento el grado de oxidación del OG con un menor número de láminas (n=5) de acuerdo con los resultados de caracterización de XPS y DRX, respectivamente.

- A partir de los resultados de Raman se encontró que el material de OG-M presenta mayor cantidad de defectos, lo cual favorece el nivel de dopaje
- Las especies de boro y nitrógeno obtenidas dependen del método de separación evaporación versus filtración.
- El dopaje del OG-M con B y N presentaron actividad catalítica para la RRO siendo mayor la respuesta obtenida utilizando un dopaje tipo N.
- Se encontró que el co-dopaje de óxido de grafeno modificado con ambos heteroátomos N-B se mejora al realizar una mezcla mecánica de dos materiales de OG-M dopado individualmente con cada heteroátomo.
- Se encontró que el dopaje tipo n aporta sustancialmente al *E_{onset}*, mientras que el dopaje tipo p lo hace en la corriente límite.
- Los electrocatalizadores preparados en este trabajo catalizan la RRO preferentemente por la ruta de 4 electrones.

AGRADECIMIENTOS

- A la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado de la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado para financiar este proyecto a través del apoyo DAIP-UG 054/2022 y 041/2023.
- A CONACYT por la beca de apoyo de estudio de posgrado 807312.
- Al laboratorio Nacional LACAPFEM UG-UAA-CONACYT. Laboratorio de Espectroscopía Raman, por la obtención de espectros Raman de este Trabajo.
- Al laboratorio de Nanotecnología de la UCEMICH por los análisis de DRX y SEM.
- Al laboratorio XPS y materiales de la Universidad de Guanajuato.

PERSPECTIVAS A FUTURO

- Evaluar los materiales en la reacción de evolución de oxígeno.
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales en medio ácido.
- Funcionalizar los materiales con nanopartículas de metales nobles o de transición.
- Determinar el área electroactiva de los materiales.
- Analizar la estabilidad de materiales mediante VC.
- Evaluar la tolerancia al metanol.

PUBLICACIONES Y PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

Con los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto permitieron la participación en los siguientes congresos.

- E.M. Patlan Álvarez, B. Ruiz Camacho, A. Medina Ramírez, I.R. Galindo Esquivel, 2023, Óxido de grafeno dopado con nitrógeno como electrocatalizador activo para la reacción de reducción de oxígeno, Memorias del XLIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ, pp. CAT-44 a CAT-49, vol. 2, No. 1, 30 de mayo al 02 de junio, Bahías de Huatulco, Oaxaca. México. ISSN 2683-2925.
- E.M. Patlan Álvarez, B. Ruiz Camacho, A. Medina Ramírez, 2022, Boron-doped Graphene oxide as electrocatalyst prepared by hydrothermal method for the oxygen reduction reaction, Libro de Resúmenes y Memorias en extenso, XXII International Congress of the Mexican Hydrogen Society, pp. 344-352, vol. 9, September 28-30th. Villahermosa, Tabasco, México, ISSN 2448-7120.
- E.M. Patlan Álvarez, B. Ruiz Camacho, A. Medina Ramírez., 2022, Óxido de grafeno dopado con boro como electrocatalizador preparado por método hidrotérmico para reacción de reducción de oxígeno (RRO), Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, pp. 2657-2669, 10-14 de octubre, Puebla, Puebla, México, ISSN 2448-6191.

Artículo de Divulgación:

- E.M. Patlán Álvarez, B. Ruiz Camacho, A. Medina Ramírez, 2022, Electrodo libre de metales a base de carbono dopado para su aplicación como cátodo en pilas de combustible, Naturaleza y Tecnología, Vol. 9, No. 4, pp121-128 (ISSN:2007-672X).

REFERENCIAS

- [1] R. de G. González, E. López, and B. Velázquez, *Hidrógeno: Introducción a la Energía Limpia*, 1ra. ed. México: Universidad Autónoma de la Ciudad de México, 2009.
- [2] EIA, “Annual Energy Outlook 2021,” Washinton DC, 2021. Accessed: Feb. 03, 2021. [Online]. Available: https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/AEO_Narrative_2021.pdf.
- [3] F. J. Rodríguez, O. Solorza, and E. Hernández, Eds., *Celdas de combustible*. Canada, 2010.
- [4] V. M. Vélez, C. L. Martínez, P. Sánchez, M. T. Escudero, and M. M. Muñoz, “Sistema de almacenamiento de energía basado en Hidrógeno,” *CONSTRUIBLE.ES Todo sobre construcción Sostenible*, 2014. <https://www.construible.es/comunicaciones/sistema-almacenamiento-energia-basado-hidrogeno> (accessed Mar. 17, 2022).
- [5] A. I. Osman *et al.*, “Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 20, no. 1, pp. 153–188, 2022, doi: 10.1007/s10311-021-01322-8.
- [6] J. A. Gavilán, “Celdas combustibles: una opción para la transformación descentralizada de energía,” *Ing. Energética*, vol. 26, no. 1, pp. 11–16, 2005, [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=329127735003>.
- [7] Ó. S. Carretero, “Tipos de pilas de combustible y su clasificación,” *Apilados*, 2016. <https://apilados.com/blog/tipos-de-pilas-de-combustible-su-clasificacion/> (accessed Mar. 28, 2022).
- [8] E. D. Rincón Castrillo, J. J. García Pabón, and J. R. Bermúdez Santaella, “Estado Del Arte De Las Celdas De Combustible,” *Rev. Colomb. Tecnol. Av.*, vol. 1, no. 33, 2019, doi: 10.24054/16927257.v33.n33.2019.3320.
- [9] E. Weidner, R. Ortiz Cebolla, and J. Davies, “Global deployment of large capacity stationary fuel cells- Drives of, and barriers to, stationary fuel cell deployment,” Luxembourg, 2019. doi: 10.2760/372263.
- [10] A. Pozio, F. Bozza, G. Nigliaccio, M. Platter, and G. Monteleone, “Development perspectives on low-temperature electrolysis,” *Energia, Ambient. e Innov.*, no. 1, pp. 66–71, 2021, doi: 10.12910/EAI2021-014.
- [11] Y. Nie, L. Li, and Z. Wei, “Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 8, pp. 2168–2201, 2015, doi: 10.1039/c4cs00484a.
- [12] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, “Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications,” *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 2, no. 4, pp. 518–538, 2019, doi: 10.1007/s41918-019-00052-4.
- [13] R. Zhao, Y. Chen, and S. Huang, “Doping engineering on carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction,” *Fundam. Res.*, vol. 1, no. 6, pp. 807–823, 2021, doi: 10.1016/j.fmre.2021.06.021.
- [14] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H. J. Choi, and J. B. Baek, “Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 11, pp. 4823–4892, 2015, doi: 10.1021/cr5003563.
- [15] D. S. Su *et al.*, “Metal-free heterogeneous catalysis for sustainable chemistry,” *ChemSusChem*, vol. 3, no. 2, pp. 169–180, 2010, doi: 10.1002/cssc.200900180.
- [16] 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.
- [17] J. P. Victoria Tafoya, S. Doszczeczko, M. M. Titirici, and A. B. Jorge Sobrido, “Enhancement of the electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction of boron-doped reduced graphene oxide via ultrasonic treatment,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 8, pp. 5462–5473, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.127.
- [18] L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu, and X. Bao, “Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped

- graphene: A density functional theory study,” *J. Catal.*, vol. 282, no. 1, pp. 183–190, 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.06.015.
- [19] L. Hussein, “Decorated Nanostructured Carbon Materials for Abiotic and Enzymatic Biofuel Cell Applications,” Doctoral dissertation, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2012.
- [20] Y. L. F. Musico, N. Kakati, M. F. M. Labata, J. D. Ocon, and P. Y. A. Chuang, “One-pot hydrothermal synthesis of heteroatom co-doped with fluorine on reduced graphene oxide for enhanced ORR activity and stability in alkaline media,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 236, no. May, p. 121804, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121804.
- [21] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2da. USA Nueva York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [22] L. Khotseng, “Oxygen Reduction Reaction,” in *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design*, ItechOpen., 2018.
- [23] S. Pérez-Rodríguez, E. Pastor, and M. J. Lázaro, “Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 16, pp. 7911–7922, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.040.
- [24] N. Saba, M. Jawaid, H. Fouad, and O. Y. Alotman, “9 - Nanocarbon: Preparation, properties, and applications,” in *Nanocarbon and its Composites: Preparation, Properties and Applications*, Elsevier Ltd., 2019, pp. 327–354.
- [25] G. Zhong *et al.*, “Effect of Experimental Operations on the Limiting Current Density of Oxygen Reduction Reaction Evaluated by Rotating-Disk Electrode,” *ChemElectroChem*, vol. 7, no. 5, pp. 1107–1114, 2020, doi: 10.1002/celec.201902085.
- [26] D. Higgins, P. Zamani, A. Yu, and Z. Chen, “The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: A perspective and review of recent progress,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 357–390, 2016, doi: 10.1039/c5ee02474a.
- [27] K. Kinoshita and J. A. S. Bett, “Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks,” *Carbon N. Y.*, vol. 11, no. 4, pp. 403–411, 1973, doi: 10.1016/0008-6223(73)90080-8.
- [28] S. K. Bikkarolla, P. Cumpson, P. Joseph, and P. Papakonstantinou, “Oxygen reduction reaction by electrochemically reduced graphene oxide,” *Faraday Discuss.*, vol. 173, pp. 415–428, 2014, doi: 10.1039/c4fd00088a.
- [29] D. W. Wang and D. Su, “Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 576–591, 2014, doi: 10.1039/c3ee43463j.
- [30] S. V. Sawant, A. W. Patwardhan, J. B. Joshi, and K. Dasgupta, “Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 427, no. August 2021, p. 131616, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131616.
- [31] J. Yan, R. Tjandra, H. Fang, L. X. Wang, and A. Yu, “Boron acid catalyzed synthesis porous graphene sponge for high-performance electrochemical capacitive storage,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 89, pp. 114–121, 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.08.016.
- [32] M. Sahoo, K. P. Sreena, B. P. Vinayan, and S. Ramaprabhu, “Green synthesis of boron doped graphene and its application as high performance anode material in Li ion battery,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 383–390, 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.10.049.
- [33] S. Agnoli and M. Favaro, “Doping graphene with boron: A review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 14, pp. 5002–5025, 2016, doi: 10.1039/c5ta10599d.
- [34] L. Sun *et al.*, “Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 10, pp. 4498–

- 4506, 2012, doi: 10.1039/c2ra01367c.
- [35] J. Wu, D. Zhang, Y. Wang, and B. Hou, “Electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene synthesized via a one-pot hydrothermal process towards oxygen reduction reaction,” *J. Power Sources*, vol. 227, pp. 185–190, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.074.
- [36] X. Ning *et al.*, “Electronic synergism of pyridinic- and graphitic-nitrogen on N-doped carbons for the oxygen reduction reaction,” *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1589–1596, 2019, doi: 10.1039/c8sc04596h.
- [37] N. M. Sanchez-Padilla, R. Benavides, C. Gallardo, S. Fernandez, E. De-Casas, and D. Morales-Acosta, “Influence of doping level on the electrocatalytic properties for oxygen reduction reaction of N-doped reduced graphene oxide,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 51, pp. 26040–26052, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.023.
- [38] L. Feng *et al.*, “Boron-, sulfur-, and phosphorus-doped graphene for environmental applications,” *Sci. Total Environ.*, vol. 698, p. 134239, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134239.
- [39] E. Tovar Martínez, “Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico,” Tesis de maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. México, 2017.
- [40] X. Gao, J. Jang, and S. Nagase, “Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 2, pp. 832–842, 2010, doi: 10.1021/jp909284g.
- [41] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, “Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 323–327, Jan. 2008, doi: 10.1021/nl072838r.
- [42] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, and G. Yu, “Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 1752–1758, 2009, doi: 10.1021/nl803279t.
- [43] M. J. Mcallister *et al.*, “Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4396–4404, 2007, doi: 10.1021/cm0630800.
- [44] X. Feng *et al.*, “Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 2036–2089, 2021, doi: 10.1039/d1ee00166c.
- [45] Y. Guo, T. Wang, D. Wu, and Y. Tan, “One-step synthesis of in-situ N, S self-doped carbon nanosheets with hierarchical porous structure for high performance supercapacitor and oxygen reduction reaction electrocatalyst,” *Electrochim. Acta*, vol. 366, p. 137404, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137404.
- [46] P. Wei *et al.*, “Porous N, B co-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for ORR and Zn-air batteries,” *Chem. Eng. J.*, vol. 422, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130134.
- [47] C. Xu, Y. Su, D. Liu, and X. He, “Three-dimensional N,B-doped graphene aerogel as a synergistically enhanced metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 38, pp. 25440–25448, 2015, doi: 10.1039/C5CP04211A.
- [48] J. Tai, J. Hu, Z. Chen, and H. Lu, “Two-step synthesis of boron and nitrogen codoped graphene as a synergistically enhanced catalyst for the oxygen reduction reaction,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 106, pp. 61437–61443, 2014, doi: 10.1039/c4ra10162f.
- [49] Y. Liu *et al.*, “Exploring the nitrogen species of nitrogen doped graphene as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in Al-air batteries,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 24, pp. 10354–10365, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.109.
- [50] A. Belayadi, A. Mougari, and M. Zabat, “Modeling of electrochemical properties of potential-induced defects in butane-thiol SAMs by using artificial neural network and impedance spectroscopy data,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, no. 1, pp. 195–204, 2019, doi: 10.1007/s10008-018-4112-y.

- [51] B. Ruiz-Camacho, J. C. Baltazar Vera, A. Medina-Ramírez, R. Fuentes-Ramírez, and G. Carreño-Aguilera, "EIS analysis of oxygen reduction reaction of Pt supported on different substrates," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30364–30373, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.087.
- [52] U. P. Morales, E. V. López, and C. O. Otálora, "Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica," *DYNA*, vol. 77, no. 162, pp. 13–19, 2010.
- [53] D. Johnson, "ZView." Scribner Associates, Inc., 2010.
- [54] K. Shinozaki, J. W. Zack, S. Pylypenko, B. S. Pivovar, and S. S. Kocha, "Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 12, pp. F1384–F1396, 2015, doi: 10.1149/2.0551512jes.
- [55] R. R. Mather, "13 - Surface modification of textiles by plasma treatments," in *Surface Modification of Textiles*, Q. Wei, Ed. Woodhead Publishing Limited, 2009, pp. 296–317.
- [56] I. Lindgren, "Chemical shifts in X-ray and photo-electron spectroscopy: A historical review," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 137, no. 140, pp. 59–71, 2004, doi: 10.1016/j.elspec.2004.02.086.
- [57] H. L. Meng, S. Y. Lin, J. J. Feng, L. Zhang, and A. J. Wang, "Coordination regulated pyrolysis synthesis of ultrafine FeNi/(FeNi)₉S₈ nanoclusters/nitrogen, sulfur-codoped graphitic carbon nanosheets as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 610, pp. 573–582, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.11.101.
- [58] Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, and S. Wang, "Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 5, pp. 1704–1710, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.10.019.
- [59] M. Junaid *et al.*, "Boron-doped reduced graphene oxide with tunable bandgap and enhanced surface plasmon resonance," *Molecules*, vol. 25, no. 16, pp. 211–212, 2020, doi: 10.3390/molecules25163646.
- [60] A. Moraes *et al.*, "Surface and Catalytical effects on Treated Carbon Materials for Hydrogen Peroxide Electrogeneration," *Electrocatalysis*, vol. 7, no. 1, pp. 60–69, 2016, doi: 10.1007/s12678-015-0279-5.
- [61] S. Wang, J. Feng, Q. Meng, B. Cao, and G. Tian, "Study on boron and nitrogen co-doped graphene xerogel for high-performance electrosorption application," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, no. 8, pp. 2377–2390, 2019, doi: 10.1007/s10008-019-04336-z.
- [62] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, and M. A. Atieh, "XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 11, pp. 14439–14448, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.165.
- [63] S. Luo *et al.*, "Nitrogen and boron co-doped graphene nanoribbons as peroxidase-mimicking nanozymes for enhanced biosensing," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 33, no. 1, pp. 344–348, 2022, doi: 10.1016/j.ccllet.2021.06.018.
- [64] R. Yuan *et al.*, "One-pot hydrothermal preparation of B and N co-doped graphene aerogels loaded with cobalt oxides for the synergistic enhancement of oxygen reduction electrocatalysis," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 877, no. 114555, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114555.
- [65] D. Long, W. Li, L. Ling, J. Miyawaki, I. Mochida, and S. H. Yoon, "Preparation of nitrogen-doped graphene sheets by a combined chemical and hydrothermal reduction of graphene oxide," *Langmuir*, vol. 26, no. 20, pp. 16096–16102, 2010, doi: 10.1021/la102425a.
- [66] A. Kaushal, S. K. Dhawan, and V. Singh, "Determination of crystallite size, number of graphene layers and defect density of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO)," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2115, no. 030106, pp. 1–5, 2019, doi: 10.1063/1.5112945.
- [67] M. P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, and A. Romero, "Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no.

- 12, pp. 3195–3203, 2017, doi: 10.1016/j.appt.2017.09.032.
- [68] D. W. Shipp, F. Sinjab, and I. Notingher, “Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences,” *Adv. Opt. Photonics*, vol. 9, no. 2, p. 315, 2017, doi: 10.1364/aop.9.000315.
- [69] J. Marquina, J., Power, Ch., González, “Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos.,” *Tumbaga*, vol. 5, pp. 183–194, 2010.
- [70] J. Martínez González, D. Reyes Contreras, E. Viguera Santiago, and I. Garcia Orozco, “Chapter 3 Determining crystallite size and density of recovered graphite defects from new and used Zn-C batteries,” in *Handbook T-II Ingeniería y Ciencias Aplicadas*, 2021, pp. 18–27.
- [71] A. Rao, A. Raj, and B. Manoj, “Extraction and Characterization of Preformed Mixed Phase Graphene Sheets from Graphitized Sub-Bituminous Coal,” *Asian J. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 2425–2528, 2017, doi: 10.14233/ajchem.2017.20722.
- [72] M. Smith, L. Scudiero, J. Espinal, J. S. McEwen, and M. Garcia-Perez, “Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations,” *Carbon N. Y.*, vol. 110, pp. 155–171, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.09.012.
- [73] W. Chen, L. Xu, Y. Tian, H. Li, and K. Wang, “Boron and nitrogen co-doped graphene aerogels: Facile preparation, tunable doping contents and bifunctional oxygen electrocatalysis,” *Carbon N. Y.*, vol. 137, pp. 458–466, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.05.061.
- [74] X. Jiao, Y. Qiu, L. Zhang, and X. Zhang, “Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 82, pp. 52337–52344, 2017, doi: 10.1039/c7ra10809e.
- [75] R. J. Diefendorf, “1.02 Pitch Precursor Carbon Fibers,” in *Comprehensive Composite Materials*, 2000, pp. 1–49.
- [76] R. Siburian, H. Sihotang, S. Lumban Raja, M. Supeno, and C. Simanjuntak, “New route to synthesize of graphene nano sheets,” *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 1, pp. 182–187, 2018, doi: 10.13005/ojc/340120.
- [77] M. P. Woods, E. J. Biddinger, P. H. Matter, B. Mirkelamoglu, and U. S. Ozkan, “Correlation between oxygen reduction reaction and oxidative dehydrogenation activities over nanostructured carbon catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 136, no. 1–2, pp. 1–8, 2010, doi: 10.1007/s10562-010-0304-5.
- [78] R. K. Singh, R. Devivaraprasad, T. Kar, A. Chakraborty, and M. Neergat, “Electrochemical Impedance Spectroscopy of Oxygen Reduction Reaction (ORR) in a Rotating Disk Electrode Configuration: Effect of Ionomer Content and Carbon-Support,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 6, pp. F489–F498, 2015, doi: 10.1149/2.0141506jes.
- [79] V. P. Pham and G. Y. Yeom, “Recent Advances in Doping of Molybdenum Disulfide: Industrial Applications and Future Prospects,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 41, pp. 9024–9059, 2016, doi: 10.1002/adma.201506402.
- [80] X. Xu *et al.*, “Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 16043–16052, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.079.
- [81] G. Witjaksono *et al.*, “Effect of nitrogen doping on the optical bandgap and electrical conductivity of nitrogen-doped reduced graphene oxide,” *Molecules*, vol. 26, no. 21, 2021, doi: 10.3390/molecules26216424.
- [82] T. Van Khai *et al.*, “Comparison study of structural and optical properties of boron-doped and undoped graphene oxide films,” *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 369–377, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.09.081.
- [83] T. Soltani and B. Kyu Lee, “A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine

- graphite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 486, pp. 337–343, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.09.075.
- [84] Z. J. Lu *et al.*, “Facile preparation of nitrogen-doped reduced graphene oxide as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 23, pp. 8101–8107, 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7622-0.
- [85] Z. Jiang *et al.*, “Hydrothermal Synthesis of Boron and Nitrogen Codoped Hollow Graphene Microspheres with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 34, pp. 19398–19407, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b05585.
- [86] I. T. Kim, M. J. Song, Y. B. Kim, and M. W. Shin, “Microwave-hydrothermal synthesis of boron/nitrogen co-doped graphene as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22026–22033, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.069.
- [87] I. T. Kim, M. J. Song, Y. B. Kim, and M. W. Shin, “Microwave-hydrothermal synthesis of boron/nitrogen co-doped graphene as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22026–22033, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.069.
- [88] Y. C. G. Kwan, G. M. Ng, and C. H. A. Huan, “Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum,” *Thin Solid Films*, vol. 590, pp. 40–48, 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.07.051.
- [89] A. Nilsson, R. E. Palmer, H. Tillborg, B. Hernnäs, R. J. Guest, and N. Mårtensson, “Orientation-dependent final-state effects in photoelectron spectra of physisorbed molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 7, pp. 982–985, 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.68.982.

ANEXOS

A.1. Espectros XPS de B-OG-2 y B-OG-3

En la Figura A. 1 se muestran los espectros XPS de los materiales B-OG-2 y B-OG-3 con señales de C1s y O1s. En las Figura A. 1 c) y e) se muestran las deconvoluciones de los espectros de C1s y en Figura A. 1 d) y f) las deconvoluciones del espectro de O1s de cada material. Los picos encontrados fueron identificados como arreglos químicos tipo (C-C, C-O, $\pi - \pi^*$ satélite, C=C, O-C=O, C-OH y O2/C) [62], [88], [89] según su energía de enlace. Los grupos funcionales identificados son reportados en Tabla A. 1 según su energía de enlace y porcentaje atómico elemental.

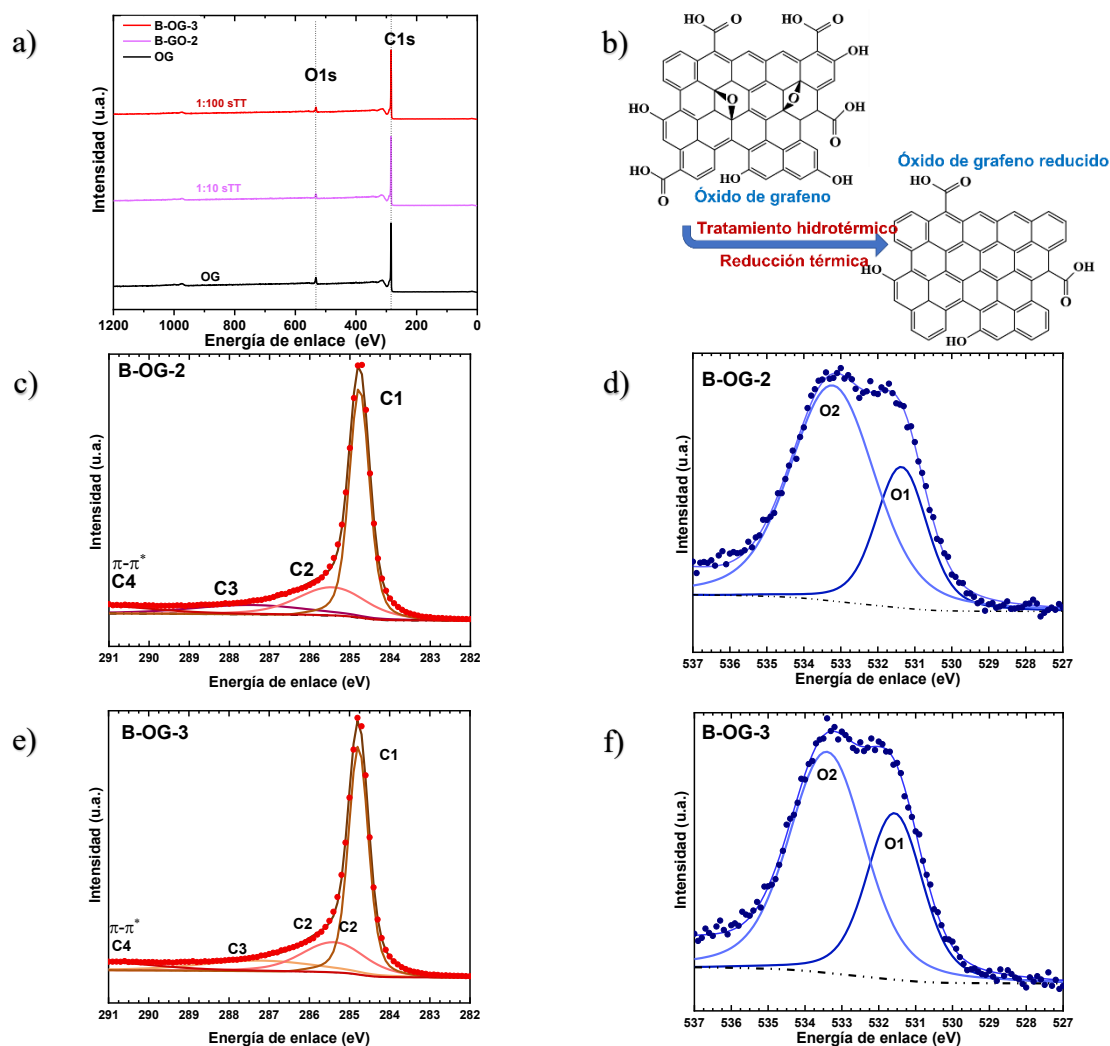


Figura A. 1. Espectro XPS general de OG, B-OG-2 y B-OG-3, espectro de C1s (e-c) y espectro O1s (d-f) de B-OG-2 y B-OG-3.

En los materiales B-OG-2 y B-OG-3 no se encontró señal de boro, pero si se encontró que el método hidrotérmico promueve la reducción del OG, como se muestra en la Figura A. 1 b).

Tabla A. 1. Análisis composicional del análisis de XPS, con la relación másica y tratamiento térmico.

Muestra	Pico	Grupo funcional	Energía de enlace (eV)	% at.	C/O
B-OG-2	C1	C-C sp ²	284.80	57.5	20.8
	C2	C-C defectos	285.47	24.2	
	C3	C-O/C=O	287.50	13.7	
	C4	$\pi - \pi^*$ <i>satélite</i>	291.45	-	
	O1	C=O	531.39	1.3	
	O2	C-O aromático	533.25	3.3	
	O3	O ₂ /C	537.84	-	
B-OG-3	C1	C-C sp ²	284.80	56.0	20.1
	C2	C-C defectos	285.41	23.9	
	C3	C-O/C=O	287.24	15.4	
	C4	$\pi - \pi^*$ <i>satélite</i>	291.31	-	
	O1	C=O	531.59	1.7	
	O2	C-O aromático	533.42	3.0	
	O3	O ₂ /C	537.34	-	

Tabla A. 2. Análisis composicional XPS de OG, B-OG E, B-OG F y N-OG F.

Muestra	Grupo funcional	Elemento y orbital de pico	Energía de enlace (eV)	% at.
OG	C-C sp ²	C1s	284.38	53.2
	C-C defectos	C1s	284.86	21.3
	C-O/C=O	C1s	286.49	19.9
	C=O	O1s	531.24	2.2
	C-O aromático	O1s	533.05	3.4
B-OG F	C-C sp ²	C1s	284.48	58.3
	C-C defectos	C1s	284.89	18.9
	C-O/C=O	C1s	286.23	20.8
	C=O	O1s	531.10	0.8
	C-O aromático	O1s	533.26	1.1
B-OG E	C-B	C1s	283.60	0.4
	C-C sp ²	C1s	284.42	47.4
	C-C defectos	C1s	284.56	25.9
	C-O/C=O	C1s	285.64	14.8
	C=O	O1s	531.68	3.0
	C-O aromático	O1s	532.79	5.5
	O-C=O	O1s	534.00	1.2
	BC ₃	B1s	190.56	0.3
	BC ₂ O/BC O ₂	B1s	192.40	1.5
N-OG E	C-C sp ²	C1s	284.42	52.6
	C-C defectos	C1s	284.57	28.5
	C-O/C=O	C1s	285.73	15.8
	C=O	O1s	530.95	0.6
	C-O alifático	O1s	532.77	1.9
	C-O aromático	O1s	533.47	0.1
	N-piridínico	N1s	398.50	0.1
	N-cuaternario	N1s	400.86	0.4
	OG-M	C-C sp ²	C1s	284.41
C-C sp ³		C1s	285.13	9.2
C-O		C1s	286.67	19.8
C=O		C1s	288.05	16.3
C=O		O1s	530.78	1.6
C-O alifático		O1s	532.53	25.4
H ₂ O		O1s	535.28	--
C-C sp ²		C1s	284.41	27.7

Tabla A. 3. Análisis composicional XPS de OG-M, B-OG-M E, B-OG-M F, N-OG-M F y N-OG-M E.

Muestra	Grupo funcional	Elemento y orbital de pico	Energía de enlace (eV)	% at.
B-OG-M F	C-B	C1s	283.74	1.3
	C-C sp ²	C1s	284.54	57.6
	C-C defectos	C1s	285.14	22.0
	C-O/C=O	C1s	286.59	15.4
	C=O	O1s	530.68	0.9
	C-O alifático	O1s	532.04	0.8
	C-O aromático	O1s	533.44	1.7
	H ₂ O	O1s	534.91	--
	BC ₃	B1s	191.21	0.3
B-OG-M E	C-B	C1s	283.57	1.3
	C-C sp ²	C1s	284.44	52.9
	C-C sp ³	C1s	285.37	20.0
	C-O/C=O	C1s	287.35	11.2
	C=O	O1s	531.45	1.7
	C-O aromático	O1s	532.95	7.0
	O-C=O	O1s	534.13	3.2
	BC ₃	B1s	190.71	0.6
	BC ₂ O/BCO ₂	B1s	192.31	2.0
N-OG-M F	C-C sp ²	C1s	284.56	48.4
	C-C defectos	C1s	285.06	30.4
	C-O/C=O	C1s	286.48	12.7
	C=O	O1s	530.76	1.1
	C-O alifático	O1s	532.04	0.9
	O-C=O	O1s	533.39	2.0
	N-piridínico	N1s	398.07	1.1
	N-pirrólico	N1s	399.15	1.3
	N-cuaternario	N1s	400.94	1.7
N-OG-M E	C-C sp ²	C1s	284.53	53.2
	C-C defectos	C1s	285.22	8.2
	C-O/C=O	C1s	285.89	27.7
	C=O	O1s	530.34	0.9
	C-O alifático	O1s	531.46	2.1
	O-C=O	O1s	533.14	4.0
	N-piridínico	N1s	398.09	1.0
	N-pirrólico	N1s	399.63	1.3
	N-cuaternario	N1s	401.26	1.2
N-oxidado	N1s	404.98	0.4	

A.3. Deconvolución de espectros Raman de los materiales caracterizados.

En cada espectro se realizó una corrección para eliminar el ruido con el software OriginPro 2018, con el método Savitzky-Golay, empleando 30 puntos sobre el espectro y un orden polinomial de 4. Una vez realizada la corrección se obtuvo una deconvolución Lorentzianas para revelar cuatro bandas espectrales.

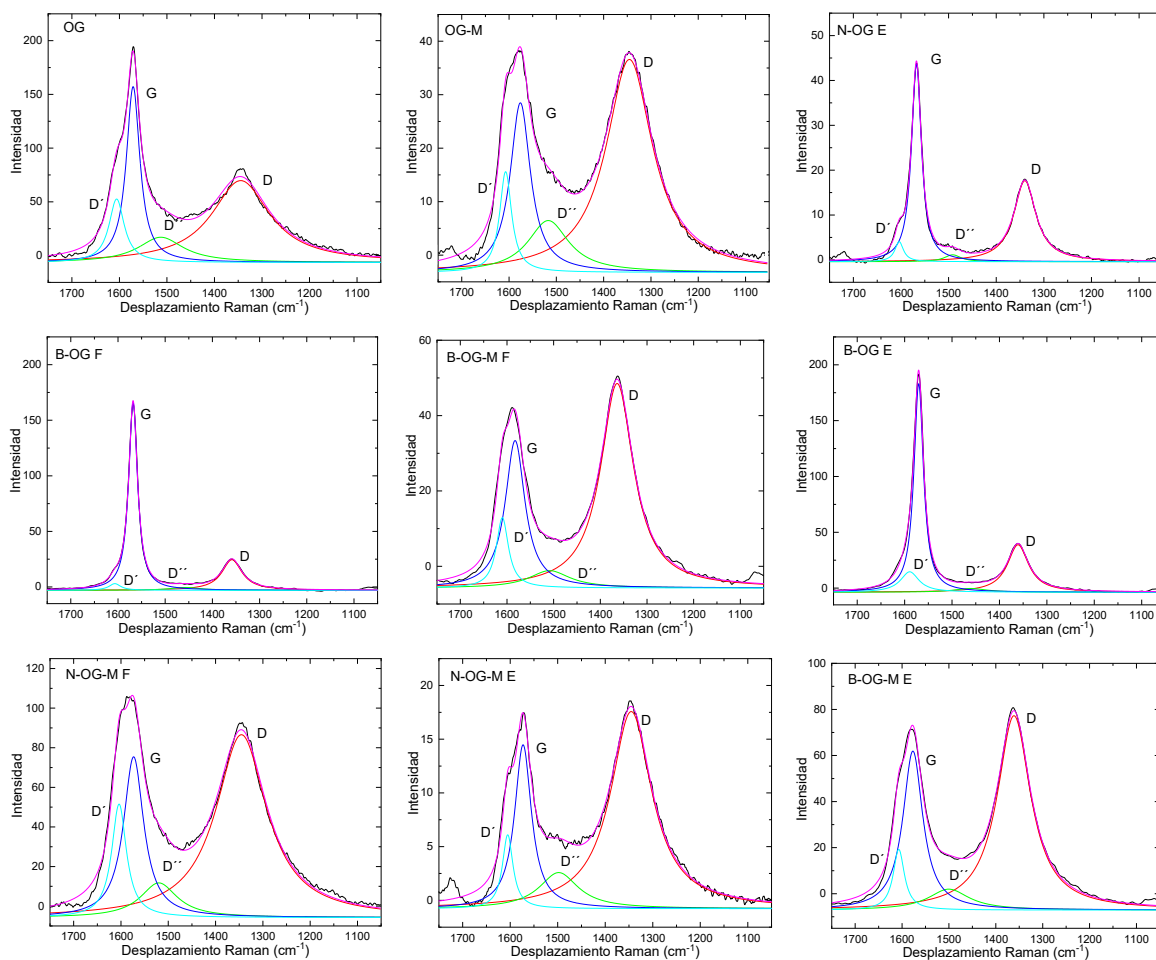


Figura A. 2. Deconvolución de espectro Raman de los materiales analizados.

Tabla A. 4. Posición e intensidad de las señales de la deconvolución de espectros Raman.

Material	Posición Raman (cm^{-1})			Intensidad			Láser (nm)	I_D/I_G	$I_D/I_{D'}$
	D'	D	G	D'	D	G			
OG	1606	1344	1571	52.60	69.76	157.23	532	0.44	1.33
OG-M	1607	1345	1576	15.67	36.61	28.50	532	1.28	2.34
B-OG F	1607	1359	1568	3.00	24.50	166.08	455	0.15	8.17
B-OG E	1589	1361	1570	14.60	38.76	183.17	455	0.21	2.65
B-OG-M F	1610	1364	1582	12.94	48.52	33.35	455	1.45	3.75
B-OG-M E	1607	1361	1577	19.24	77.26	61.91	455	1.25	4.02
N-OG-E	1604	1340	1568	4.05	17.64	43.59	532	0.40	4.36
N-OG-M F	1604	1345	1573	51.58	86.63	75.39	532	1.15	1.68
N-OG-M E	1605	1345	1573	6.09	17.57	14.48	532	1.21	2.89

A.4. Ajustes de espectros de EIS.

En la Figura A. 3 se muestran los ajustes realizados para los espectros EIS de los materiales del Capítulo III. Los ajustes corresponden para cada potencial de estudio (0.267, 0.520 y 0.867 V) y utilizando el circuito equivalente descrito en la sección 3.3 haciendo uso del programa Z-view.

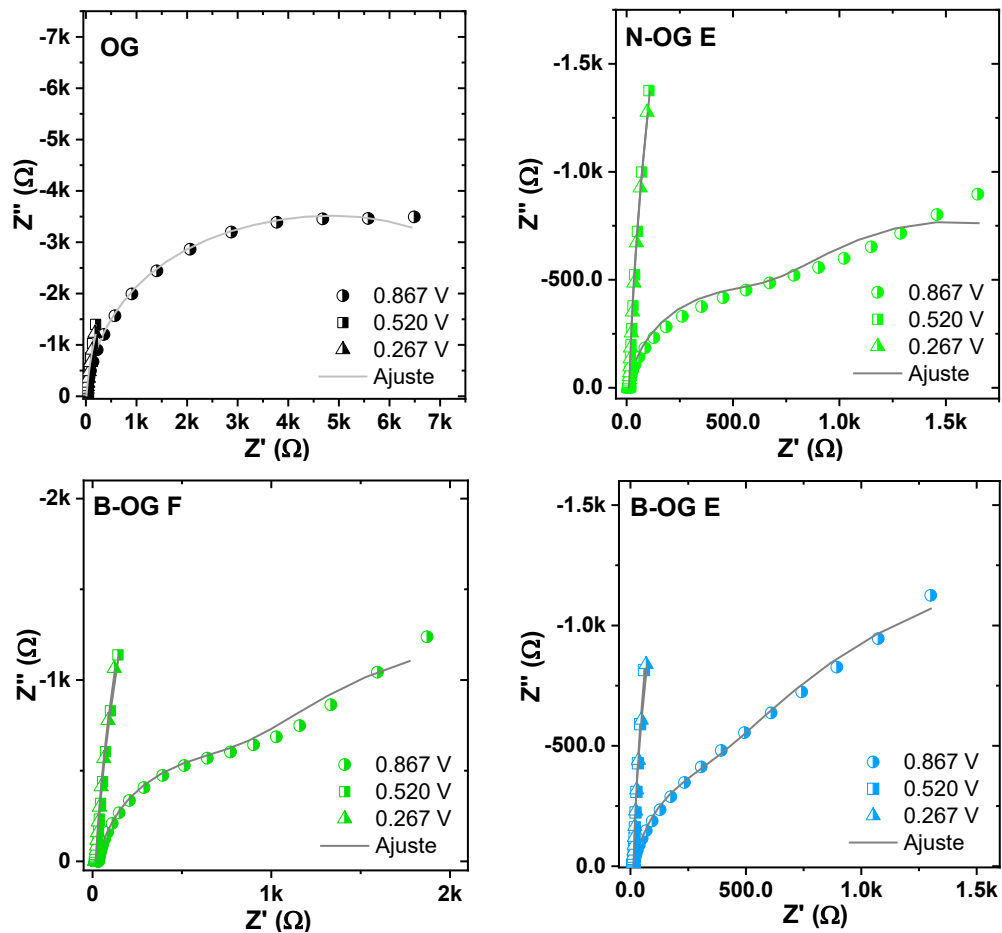


Figura A. 3. Ajuste de espectros EIS, los materiales analizados en la sección 3.5.5.2

En la Figura A. 4 se muestran los ajustes realizados para los espectros EIS de los materiales del Capítulo IV. Los ajustes corresponden para cada potencial de estudio (0.267, 0.520 y 0.867 V) y utilizando el circuito equivalente descrito en la sección 3.3 haciendo uso del programa Z-view.

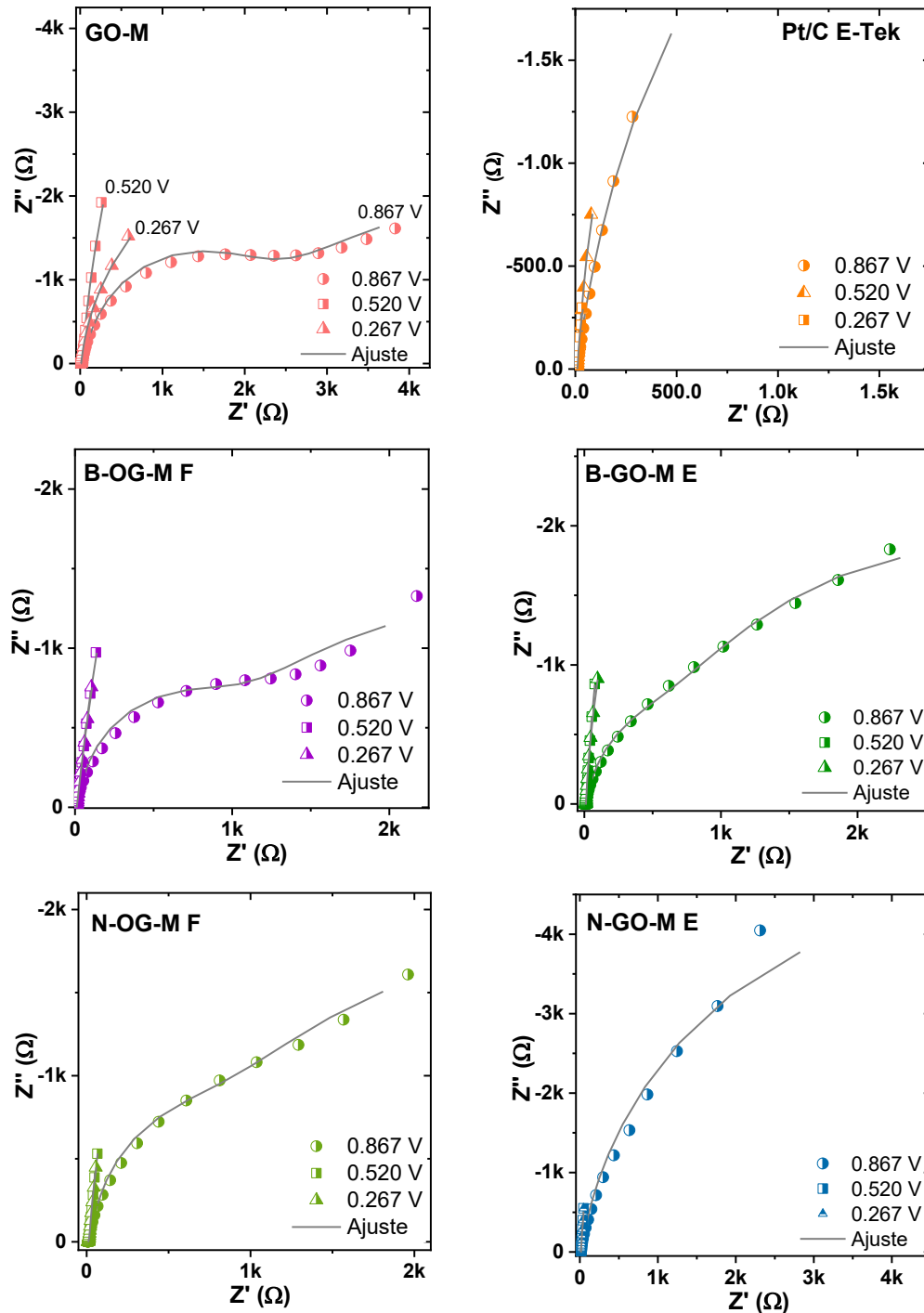


Figura A. 4. Ajuste de espectros EIS, los materiales analizados en la sección 4.5.5.2.

En la Tabla A. 5, se muestran los valores obtenidos con el ajuste del circuito equivalente propuesto y obtenidos el programa Z-view. El comportamiento del valor de la resistencia del electrolito (R_s) es constante (7.94-9.65 Ω) para la mayoría de los materiales, excepto para B-OG-M F, donde se desconoce la razón de este resultado. Los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) tendieron a disminuir de forma directa con el potencial aplicado en todos los materiales y que es consistente con el comportamiento del Pt/C E-Tek. Por otro lado, la resistencia de transferencia de masa (R_{mt}) se comporta de manera opuesta a R_{ct} y aumenta con la disminución del potencial.

Para la mayoría de los materiales, los valores de n_1 y n_2 tienen valores cercanos a la unidad, que corresponden a respuestas capacitivas debidas a corrientes no faradaicas y a la formación de la doble capa eléctrica. Para otros materiales, estos valores son cercanos a 0.5, que indican procesos difusivos. Finalmente, la conductancia (G) calculada a partir de R_{ct} confirma la naturaleza conductora del material. Encontrando que Pt/C presenta el valor más alto ($G=0.3489$ S) a un potencial de 0.267 V.

Tabla A. 5. Todos los valores del ajuste de espectro de impedancia de los materiales evaluando la RRO.

Material	E/RHE (V)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_1	n_1	R_{mt} (Ω)	Q_2	n_2	G (S)
OG	0.867	8.88	1887.0	0.0028	1.05	7610	0.0005	0.87	0.0005
	0.520	8.81	363.7	0.0011	0.72	12556	0.0020	1.03	0.0027
	0.267	8.75	6.8	0.0033	0.57	15588	0.0013	0.96	0.1470
N-OG E	0.867	8.67	482.5	0.0016	0.99	2256	0.0007	0.75	0.0021
	0.520	8.55	5.0	0.0012	0.61	35014	0.0013	0.98	0.2013
	0.267	8.51	4.4	0.0012	0.60	31423	0.0015	0.98	0.2283
B-OG F	0.867	32.31	678.9	0.0013	0.94	3322	0.0011	0.77	0.0015
	0.520	17.63	7.7	0.0007	0.45	18818	0.0015	0.97	0.1300
	0.267	14.51	4.6	0.0009	0.47	21124	0.0016	0.97	0.2177
B-OG E	0.867	8.79	183.5	0.0122	1.08	3730	0.0006	0.73	0.0054
	0.520	8.63	5.3	0.0010	0.74	23726	0.0024	0.99	0.1885
	0.267	8.57	4.7	0.0010	0.75	17043	0.0023	0.99	0.2139
N-OG-M F	0.867	8.89	470.1	0.0071	1.13	4906	0.0054	0.77	0.0021
	0.520	8.39	9.9	0.0008	0.55	12182	0.0032	0.97	0.1008
	0.267	8.31	10.5	0.0010	0.55	10230	0.0039	0.97	0.0950
N-OG-M E	0.867	9.65	5.3	0.0028	0.64	9918	0.0030	0.90	0.1898
	0.520	8.31	8.8	0.0182	0.47	22231	0.0039	0.98	0.1133
	0.267	8.25	8.8	0.0212	0.46	14678	0.0045	0.98	0.1135
B-OG-M E	0.867	9.50	387.0	0.0043	1.05	5011	0.0039	0.80	0.0026
	0.520	8.59	3.6	0.0068	0.64	34238	0.0025	0.97	0.2771
	0.267	8.57	3.5	0.0063	0.65	17937	0.0024	0.97	0.2873
B-OG-M F	0.867	0.99	761.3	0.0020	1.06	3801	0.0057	0.72	0.0013
	0.520	7.94	4.9	0.0185	0.50	26273	0.0022	0.94	0.2022
	0.267	7.89	4.8	0.0234	0.49	27040	0.0028	0.94	0.2066
OG-M	0.867	8.95	1737.0	0.0007	1.03	7034	0.0033	0.61	0.0006
	0.520	8.37	28.1	0.0332	0.43	29941	0.0011	0.96	0.0355
	0.267	8.48	4.8	0.0262	0.49	5798	0.0012	0.94	0.2071
Pt/C E-Tek	0.867	8.77	277.9	0.0115	0.79	6431	0.0037	1.04	0.0036
	0.520	8.51	268.7	0.0085	0.81	4712	0.0032	1.14	0.0037
	0.267	8.59	2.9	0.0556	0.60	5624	0.0073	0.97	0.3489

1. Comparativa de OG vs OG-M y Pt/C en diagrama de Nyquist.

Como complemento del estudio de EIS, se generaron las comparaciones de diagramas de Nyquist de los materiales OG, OG-M y el electrocatalizador comercial Pt/C E-Tek. La respuesta del Pt/C E-Tek en la Figura A. 5 tiene un comportamiento parecido al de los materiales sintetizados de OG y OG-M dopado y evaluados para la RRO que fueron analizados y discutidos en los Capítulos III y IV.

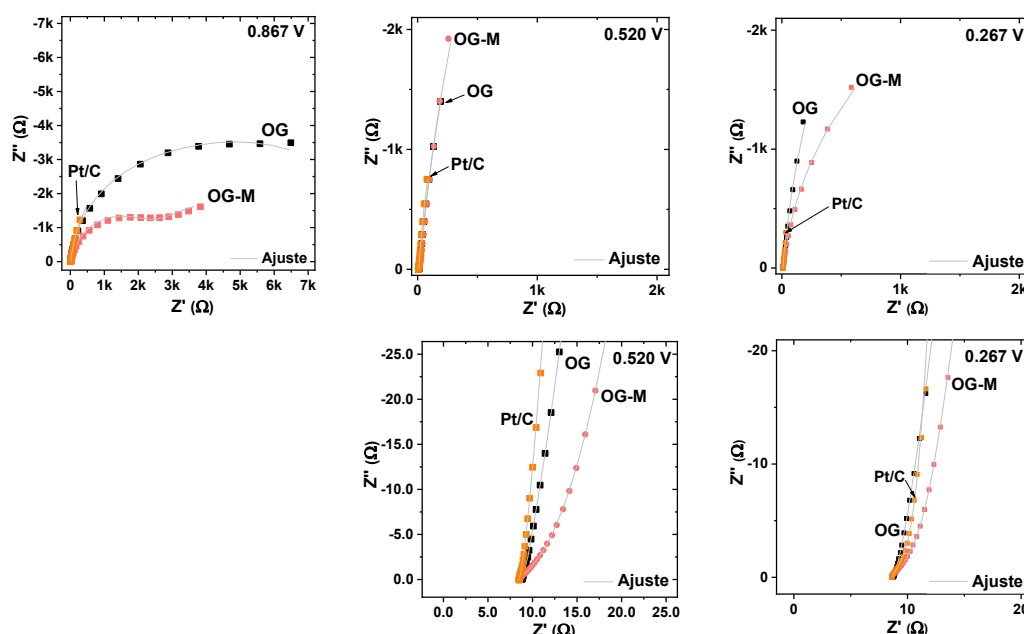


Figura A. 5. Espectros de impedancia de OG, OG-M y Pt/C. Datos experimentales en color y ajuste con Z-view línea continua.

En este caso, el Pt/C tiene un contenido metálico en su estructura, que favorece la conductividad, por lo que el material tiene una alta conductancia (G), como se reporta en la Tabla A. 6. Teniendo esto en cuenta, la conductancia más alta obtenida con el ajuste de Z-view corresponde para este material. Y tiene sentido con la respuesta en EDR, debido a que es el material con valor más alto en corriente límite. La contribución de R_{ct} , también fue mucho menor en comparativa con OG y OG-M. En cuanto al valor de R_{tm} , permanece casi constante en los diferentes potenciales de estudio. Finalmente, en este material también existe el aporte capacitivo debido a la doble capa eléctrica de corrientes no faradaicas. Y el proceso de difusión tiene lugar solo a bajos potenciales.

Tabla A. 6. Valores del ajuste de espectro de impedancia de OG, OG-M y Pt/C evaluando la RRO.

<i>Material</i>	<i>E/RHE</i> (V)	<i>R_s</i> (Ω)	<i>R_{ct}</i> (Ω)	<i>Q₁</i>	<i>n₁</i>	<i>R_{mt}</i> (Ω)	<i>Q₂</i>	<i>n₂</i>	<i>G</i> (S)
OG	0.867	8.88	1887.0	0.0028	1.05	7610	0.0005	0.87	0.0005
	0.520	8.81	363.7	0.0011	0.72	12556	0.0020	1.03	0.0027
	0.267	8.75	6.8	0.0033	0.57	15588	0.0013	0.96	0.1470
OG-M	0.867	8.95	1737.0	0.0007	1.03	7034	0.0033	0.61	0.0006
	0.520	8.37	28.1	0.0332	0.43	29941	0.0011	0.96	0.0355
	0.267	8.48	4.8	0.0262	0.49	5798	0.0012	0.94	0.2071
Pt/C	0.867	8.77	277.9	0.0115	0.79	6431	0.0037	1.04	0.0036
	0.520	8.51	268.7	0.0085	0.81	4712	0.0032	1.14	0.0037
	0.267	8.59	2.9	0.0556	0.60	5624	0.0073	0.97	0.3489

A.5. Actividad catalítica de los materiales preparados comparados con otros trabajos

Tabla A. 7. Comparativa de los materiales sintetizados con mayor actividad catalítica de este trabajo.

Material	Dopante	Atomic %	E_{onset} (V) a -0.1 mA cm^{-2}	n Promedio e^-	Referencia
B-OG-E	B	1.8	0.873	2.33	Este trabajo
B-OG-M E	B	2.6	0.873	3.46	Este trabajo
N-OG E	N	0.5	0.881	3.02	Este trabajo
N-OG-M E	N	3.8	0.891	2.89	Este trabajo
N ₁₅ - rGO	N	10.5	0.880	3.90	Sánchez Padilla y col. [37]
B-rGO 90 min	B	3.5	0.833	3.70	Victoria Tafoya y col. [17]
B-rGO	B	34.5	0.770	3.59	Musico y col. [20]
N-rGO	N	13.0	0.780	3.61	
NG400	N	20.6	0.876	2.25	Xu y col. [80]
BG400	B	0.6	0.846	2.25	
NG3	N	7.3	0.847	3.0	Wu y col. [35]