

SEP

SES

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Tijuana
Maestría en Ciencias de la Ingeniería

TRABAJO DE TESIS

**“Evaluación catalítica de perovskitas tipo LaNiO_3 dopadas con metales de transición
para la reacción de reducción de oxígeno y reacción de evolución de oxígeno”**

Presentado por

Karlo Iván Martínez Soto

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Director de tesis

Dr. Moisés Israel Salazar Gastélum

Codirectora de tesis

Dra. Mara Beltrán Gastélum

TIJUANA, B. C.

SEPTIEMBRE DE 2021



Tijuana Baja California, 09/Septiembre/2021
Asunto: Autorización de impresión de trabajo de tesis

DR. GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Evaluación catalítica de perovskitas tipo LaNiO_3 dopadas con metales de transición para la reacción de reducción de oxígeno y reacción de evolución de oxígeno.", presentado por el Ing. Karlo Iván Martínez Soto., alumno del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, con número de control **M1921050** informamos a usted que después de una minuciosa revisión e intercambio de opiniones, los miembros del comité manifiestan **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias, por lo que se autoriza al interesado para que proceda de inmediato a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

*Excelencia en Educación Tecnológica.
Por una juventud integrada al desarrollo de México.*

DR. MOISÉS ISRAEL SALAZAR GASTÉLUM
DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARA BELTRÁN GASTÉLUM
CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. PAUL ANTONIO VALLE TRUJILLO
MIEMBRO DEL COMITÉ

DR. BALTER TRUJILLO NAVARRETE
MIEMBRO DEL COMITÉ

ccp. Archivo

Dr. José Ricardo Cárdenas Valdez - Coordinador Académico de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería.





Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California,
09/septiembre/2021

OFICIO No. 085/DEPI/2021

Asunto: **Autorización de Impresión de Tesis**

MARIBEL GUERRERO LUIS
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Evaluación catalítica de perovskitas tipo LaNiO3 dopadas con metales de transición para la reacción de reducción de oxígeno y reacción de evolución de oxígeno". Presentado por C. **Karlo Iván Martínez Soto**, alumno de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería con número de control **M1921050**; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
Por una juventud integrada al desarrollo de México



GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
GHE/lap





CARTA DE CESION DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, Baja California, el día **09** del mes de **septiembre** del año **2021**, el que suscribe **Karlo Iván Martínez Soto**, con número de control **M1921050**, alumno de **Maestría** del programa de Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Moisés Israel Salazar Gastélum** y **Dra. Mara Beltrán Gastélum**, cede los derechos del trabajo titulado '**Evaluación catalítica de perovskitas tipo LaNiO_3 dopadas con metales de transición para la reacción de reducción de oxígeno y reacción de evolución de oxígeno**' al Tecnológico Nacional de México para su difusión, con fines académicos y de investigación en la comunidad estudiantil y científica del país.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas, código, fórmulas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor o director del trabajo. Este debe ser obtenido escribiendo a cualquiera de las siguientes direcciones de correo electrónico **karlo.martinez17@tectijuana.edu.mx** y **moises.salazar@tectijuana.edu.mx** o bien, dirigirse a las instalaciones del Instituto Tecnológico de Tijuana en Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin, Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414, Tijuana, Baja California, conmutador 664-6078400.

Si se otorga el permiso, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo como lo indique el autor intelectual o el director del trabajo de Tesis.

A T E N T A M E N T E

ING. KARLO IVÁN MARTÍNEZ SOTO
ALUMNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



Esta tesis está dedicada a Mayra Soto Parra, Guadalupe Laura Amparo Parra Campos, Luis Antonio de Borbón Padilla, Josefina Parra Campos y Sahara Lizeth de Borbón Soto

Contenido

Hoja de aprobación.....	iii
Contenido	v
Lista de abreviaturas y símbolos	viii
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xv
Agradecimientos.....	xvi
Reconocimientos institucionales	xviii
RESUMEN	xix
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	12
2.1 Justificación	12
2.2 Objetivo general.....	13
2.3 Objetivos específicos	13
III. TEORÍA GENERAL.....	14
3.1 Electroquímica	14
3.1.1 Conductores iónicos	14
3.1.2 Analogía entre circuitos eléctricos y sistemas electroquímicos	15
3.1.3 Estudio de sistemas electroquímicos.....	16
3.2 Sistemas de almacenamiento y conversión de energía	17
3.2.1 Baterías metal-aire.....	19
3.3 Catalizadores.....	26
3.3.1 Catalizadores libres de platino	27

3.3.2 Electrocatalizadores de tipo perovskita.....	27
3.3.3 Soportes carbonáceos	29
3.4 Reacción de reducción de oxígeno	30
3.5 Reacción de evolución de oxígeno	31
3.6 Técnicas de caracterización fisicoquímica de materiales	33
3.6.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	33
3.6.2 Difracción de rayos X (XRD)	35
3.6.3 Análisis termogravimétrico.....	36
3.6.4 Análisis BET	37
3.7 Técnicas electroquímicas para el análisis de la actividad catalítica	39
3.7.1 Voltamperometría.....	41
3.7.2 Cronoamperometría (CA)	43
3.7.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	43
3.8 Parámetros y conceptos para la evaluación electroquímica de catalizadores	45
3.8.1 Potencial de activación.....	45
3.8.2 Potencial de media onda.....	45
3.8.3 Densidad de corriente y densidad de corriente límite	45
3.8.4 Coeficiente de transferencia electrónica	46
3.9 Electrodo de disco rotatorio.....	47
3.10 Análisis Koutecky-Levich (KL)	48
3.11 Pendiente Tafel	50
3.12 Electrocatalizadores bifuncionales para la ORR y la OER.....	52
3.12.1 Electrocatalizadores bifuncionales a base de perovskitas	56
IV. EXPERIMENTAL	62

4.1 Síntesis de las perovskitas.....	62
4.2 Preparación de los soportes.....	62
4.3 Caracterización fisicoquímica de las muestras	63
4.4 Modificación del electrodo	63
4.5 Caracterización electroquímica.....	63
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
5.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	65
5.1.1 Caracterización mediante microscopia electrónica de barrido.....	65
5.1.2 Caracterización mediante difracción de rayos X.....	67
5.1.3 Análisis termogravimétrico	68
5.1.4 Análisis BET	69
5.2 Caracterización electroquímica de la ORR.....	72
5.2.1 Voltamperometría de barrido lineal	72
5.2.2 Efecto del CH ₃ OH sobre las curvas de polarización.....	75
5.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	80
5.2.4 Estudio cronoamperométrico	82
5.3.5 Estudio de oxidación de CH ₃ OH y reducción de oxígeno	83
5.3.6 Pendientes Tafel	87
5.3 Caracterización electroquímica de la OER.....	90
5.3.1 Voltamperometría de barrido lineal	90
5.3.2 Efectos del CH ₃ OH en las curvas de polarización.....	91
5.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	95
5.3.4 Estudio cronoamperométrico	97
5.3.5 Efecto del CH ₃ OH en la CA.....	98

5.3.6 Pendientes Tafel	102
VI. CONCLUSIONES	104
VII. TRABAJO A FUTURO.....	106
VIII. REFERENCIAS	107

Lista de Abreviaturas y Símbolos

CA: Cronoamperometría

CE: Contra electrodo

CMO: CoMn_2O_4

CV: Voltamperometría cíclica

EDS: Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica

GCRDE: Electrodo de carbón vítreo de disco rotatorio

GNP: Proceso nitrato-glicina

GO: Óxido de grafeno

HER: Reacción de evolución de hidrógeno

ITT: Instituto Tecnológico de Tijuana

KL: Koutecky-Levich

LSV: Voltamperometría de barrido lineal

NA: Nano alambre

NC: Nano catalizador

MWCNT: Nanotubos de carbono de pared-múltiple

OCP: Potencial de circuito abierto

OER: Reacción de evolución de oxígeno

ORR: Reacción de reducción de oxígeno

PEIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica potenciostática

RDE: Electrodo de disco rotatorio

RE: Electrodo de referencia

rGO: Óxido de grafeno reducido

RHE: Electrodo reversible de hidrógeno

R_{CT}: Resistencia a la transferencia de carga

SCE: Electrodo saturado de calomel

SEM: Microscopia electrónica de barrido

SHE: Electrodo estándar de hidrógeno

TEM: Microscopia electrónica de transmisión

TTU: Universidad Tecnológica de Tennessee

WE: Electrodo de trabajo

XRD: Difracción de rayos X

Lista de Figuras

Figura 1. Ilustración esquemática de una batería.	4
Figura 2. Ilustración esquemática de una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno.	5
Figura 3. Ilustración esquemática de la celda electroquímica de tres electrodos.	17
Figura 4. Representación ilustrativa de una a) batería y b) una celda de combustible, demostrando los procesos que operan durante el almacenamiento de energía.	18
Figura 5. Representación esquemática de una batería metal-aire común y su operación.	20
Figura 6. Representación esquemática de los procesos de reacción del cátodo de aire al ánodo en las baterías metal-aire utilizando (a) productos $M(OH)_{2n}$ que se acumulan en el ánodo en un electrolito acuoso y (b) utilizando litio como ánodo en un electrolito no acuoso, el producto Li_2O_2 se acumula en el cátodo.	21
Figura 7. Ilustración esquemática y mecanismo del co-catalizador de nano alambres de Co_3O_4 y los co-catalizadores de Pd. ⁵⁴	24
Figura 8. Comparación de la barrera energética de una reacción $A + B \rightarrow C + D$, a) cuando no hay catalizador y b) cuando hay catalizador. ²²	26
Figura 9. Ilustración de la celda unitaria de la perovskita.	28
Figura 10. Ilustración esquemática de la formación de un MWCNT a partir de una lámina de grafeno.	30
Figura 11. Diagrama esquemático de un microscopio SEM y sus componentes. ⁹⁸	35
Figura 12. Diagrama esquemático del difractómetro de rayos X. ¹⁰⁰	36
Figura 13. Ilustración esquemática de un arreglo vertical de equipo de TGA. 1) Portamuestras, 2) horno, 3) barra de equilibrio, 4) fulcro. ¹⁰¹	37
Figura 14. Gráficas de tiempo vs. Potencial (señales de perturbación) para las técnicas de a) LSV y b) CV.	42
Figura 15. Voltamperograma de un sistema típico de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$. ¹⁰⁶	43
Figura 16. Circuito equivalente de Randles.	45
Figura 17. Efecto del coeficiente de transferencia de carga en las curvas de sobrepotencial-corriente.	47
Figura 18. Patrón de flujo de la solución por efecto de la rotación del RDE. ¹⁰⁸	48

Figura 19. Ejemplo de una curva de polarización con las tres regiones de control cinético (región 1), control mixto (región 2) y control por transferencia de masa (región 3).....	49
Figura 20. Gráfica de Tafel para el proceso anódico y catódico del sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ con $\alpha = 0.5$. ¹¹⁰	52
Figura 21. Imágenes TEM de a) Ir-IrO ₂ y b) Pt/Ir-IrO ₂ a alta resolución. ¹¹¹	52
Figura 22. Curvas de polarización de Pt/IrO ₂ y Pt/Ir-IrO ₂ para la a) ORR a una velocidad de rotación de electrodo de 1000 RPM y solución saturada con O ₂ , b) OER (las pendientes de Tafel aparecen como inserto), ambas reacciones se realizaron en H ₂ SO ₄ 0.5 M a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ . ¹¹¹	53
Figura 23. Patrones de XRD de CMO/rGO y CMO/N-rGO. ¹¹²	54
Figura 24. Curvas de polarización para la ORR a diferentes velocidades de rotación de electrodo y pendientes Koutecky-Levich a diferentes potenciales (inserto) de a) CMO/rGO y de b) CMO/N-rGO en KOH 0.1 M saturado con O ₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ . ¹¹²	54
Figura 25. Curvas de polarización del electrodo de oxígeno de diferentes materiales a una velocidad de rotación de 1600 RPM en KOH 0.1 M saturado con O ₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ . ¹¹²	55
Figura 26. Curvas de polarización de los diferentes catalizadores para la a) ORR a una velocidad de rotación de electrodo de 1600 RPM en 0.1 M KOH (sat. O ₂) y b) la OER en KOH 6 M. ¹¹³	55
Figura 27. Patrones de difracción de XRD de LaNi _{1-x} Fe _x O ₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.6), (♣) NiO. ¹²⁰	57
Figura 28. Curvas de polarización de las perovskitas y materiales de carbono para a) ORR a una velocidad de rotación de 1600 RPM en KOH 0.1 M saturado en O ₂ a una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ y para b) OER en KOH 0.1 M a una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ . ¹²⁰	57
Figura 29. Imágenes TEM del compósito LSMO/MWCNT a diferentes escalas. ¹²¹	58
Figura 30. a) Imagen SEM y TEM (inserto) de LaNiO ₃ y b) CV de diferentes catalizadores a base de LaNiO ₃ y Pt/C en KOH 7 M saturado con O ₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ . ¹²²	59

Figura 31. a) Mediciones de CV de LaNiO ₃ /N, S-Gr en KOH 0.1 M saturado de N ₂ (línea punteada) y O ₂ (línea sólida) a una velocidad de barrido de 50 mV s ⁻¹ . b) Mediciones CV de electrodo de carbón vítreo (GC), rGO, N,S-Gr, LaNiO ₃ y LaNiO ₃ /N, S-Gr en KOH 0.1 M (sat.O ₂) a una velocidad de barrido de 50 mV s ⁻¹ . c) Curvas de polarización de los diferentes materiales en KOH 0.1 (sat.O ₂) a una velocidad de rotación de electrodo de 1600 RPM y velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ . ¹²³	60
Figura 32. a) Curvas de polarización de la actividad ORR en KOH 0.1 M saturado con O ₂ a una velocidad de rotación de 1600 RPM y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ . b) Curvas de polarización de la actividad OER en KOH 0.1 M saturado con O ₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	61
Figura 33. a) Imagen SEM y b) espectro EDS de LaNiO ₃	65
Figura 34. a) Imagen SEM y b) espectro EDS de La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃	66
Figura 35. a) Imagen SEM y b) espectro EDS de La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃	66
Figura 36. a) Imagen SEM y b) espectro EDS de La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃	67
Figura 37. Patrones de XRD de las diferentes perovskitas.	67
Figura 38. Termograma de MWCNT, F-MWCNT y N-MWCNT.	68
Figura 39. Termograma de grafito, GO y N-rGO	69
Figura 40. Isoterma de a) LaNiO ₃ , b) La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ , c) La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ y d) La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃	70
Figura 41. Isoterma de a) MWCNT, b) F-MWCNT y c) N-MWCNT.	71
Figura 42. Isoterma de GO y N-rGO.....	72
Figura 43. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para a) LaNiO ₃ , b) La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ , c) La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ , y La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ , con diferentes soportes en KOH 0.1 M saturado con O ₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	73
Figura 44. Pendientes KL de a) LaNiO ₃ , b) La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ , c) La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ , y La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ en diferentes soportes.	74
Figura 45. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para las perovskitas LaNiO ₃ en KOH 0.1 M (línea negra) y KOH 0.1 M + CH ₃ OH 1 M (línea roja), ambas soluciones saturadas con O ₂ y a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	76

Figura 46. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 0.1 M (línea negra) y KOH 0.1 M + CH_3OH 1 M (línea roja), ambas soluciones saturadas con O_2 y a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}	77
Figura 47. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 0.1 M (línea negra) y KOH 0.1 M + CH_3OH 1 M (línea roja), ambas soluciones saturadas con O_2 y a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}	78
Figura 48. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 0.1 M (línea negra) y KOH 0.1 M + CH_3OH 1 M (línea roja), ambas soluciones saturadas con O_2 y a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}	79
Figura 49. Cronoamperogramas ajustados al $E_{1/2}$ de las perovskitas en KOH 0.1 M saturado con O_2 y a una velocidad de rotación de electrodo de 1000 RPM.	83
Figura 50. Voltamperogramas cíclicos de la perovskita LaNiO_3 comparado con la presencia de un soporte de carbono en KOH 1 M + CH_3OH 1 M saturado con N_2 (línea negra) y saturado con O_2 (línea roja).....	84
Figura 51. Voltamperogramas cíclicos de la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ comparado con la presencia de un soporte de carbono en KOH 1 M + CH_3OH 1 M saturado con N_2 (línea negra) y saturado con O_2 (línea roja).	85
Figura 52. Voltamperogramas cíclicos de la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ comparado con la presencia de un soporte de carbono en KOH 1 M + CH_3OH 1 M saturado con N_2 (línea negra) y saturado con O_2 (línea roja).	86
Figura 53. Voltamperogramas cíclicos de la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ comparado con la presencia de un soporte de carbono en KOH 1 M + CH_3OH 1 M saturado con N_2 (línea negra) y saturado con O_2 (línea roja).	87
Figura 54. Pendientes Tafel de las perovskitas para la ORR, a) perovskitas de LaNiO_3 , b) perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, c) perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y d) perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$	88
Figura 55. Curvas de polarización de a) LaNiO_3 , b) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, c) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y d) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}	90
Figura 56. Curvas de polarización para las perovskitas LaNiO_3 en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}	92

Figura 57. Curvas de polarización para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}	93
Figura 58. Curvas de polarización para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}	94
Figura 59. Curvas de polarización para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}	95
Figura 60. Cronoamperogramas ajustados a $E_{J=1 \text{ mA cm}^{-2}}$ de los catalizadores a) LaNiO_3 , b) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, c) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y d) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M.....	97
Figura 61. Cronoamperogramas ajustados a $E_{J=1 \text{ mA cm}^{-2}}$ para las perovskitas LaNiO_3 de los catalizadores en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja).....	98
Figura 62. Cronoamperogramas ajustados a $E_{J=1 \text{ mA cm}^{-2}}$ para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ de los catalizadores en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja).	99
Figura 63. Cronoamperogramas ajustados a $E_{J=1 \text{ mA cm}^{-2}}$ para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ de los catalizadores en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja).	100
Figura 64. Cronoamperogramas ajustados a $E_{J=1 \text{ mA cm}^{-2}}$ para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ de los catalizadores en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja).	101
Figura 65. Pendientes Tafel de las perovskitas en la OER.....	102

Lista de Tablas

Tabla 1. Valores de potencial, energía específica y densidad de energía de diferentes sistemas de baterías.	7
Tabla 2. Combinaciones de catalizadores y soportes de los materiales utilizados.	11
Tabla 3. Características de celdas metal-aire. ¹⁵	19
Tabla 4. Reacciones de reducción de oxígeno en medio ácido, ⁸⁴ medio alcalino, ⁸⁵ y su potencial estándar.	31
Tabla 5. Potenciales estándar de la OER en soluciones electrolíticas ácidas y alcalinas.	32
Tabla 6. Técnicas electroquímicas más comunes.	39
Tabla 7. Tamaño de poro promedio de los materiales.	72
Tabla 8. Densidad de corriente límite, potencial de media, potencial de activación y valores de las pendientes KL en la ORR de los diferentes catalizadores de perovskita con distintos soportes.	75
Tabla 9. Porcentaje de la $\%J_{lim}$ y $\Delta E_{1/2}$ en presencia de CH ₃ OH. El valor de comparación es determinado en ausencia de CH ₃ OH.	80
Tabla 10. R _{CT} de todos los catalizadores antes y después de la prueba de ORR.	81
Tabla 11. Pendientes Tafel, coeficiente de transferencia de carga y densidad de corriente de intercambio de los catalizadores para la ORR.	89
Tabla 12. Potenciales anódicos de los materiales catalizadores para una $E_J = 5 \text{ mA cm}^{-2}$	91
Tabla 13. R _{CT} de todos los catalizadores antes y después de la prueba de OER.	96
Tabla 14. Coeficiente de transferencia de carga y densidad de corriente de intercambio para la OER de cada perovskita.	103

Agradecimientos

El desarrollo de un individuo es una parte fundamental de la vida, la cual muestra la oportunidad para que comiencen nuevas experiencias. Yo nunca me he considerado como alguien que esté preparado para las oportunidades que aparecen, pero sé que siempre hay que iniciar de alguna manera. En la vida académica se me han presentado muchas oportunidades, y admito que no aproveché la mayoría de ellas, a veces, son cosas de las que me arrepiento. Completar mi carrera estableció el panorama profesional, mientras que los cinco años anteriores, estableció para mí aquello por lo que desarrollé un interés. Así que una vez más, acepté el rol de estudiante y continué estudiando, aventurándome más en el área de investigación, algo que disfruté y en la que encontré consuelo en lo particular. Ahora estaba emocionado de comenzar mi maestría y comenzar el ciclo de dos años, una oportunidad presentada que decidí aprovechar.

Después de culminar la tesis de licenciatura las cosas parecían tomar un camino bastante normal, hasta que todo cambió en 2020. La pandemia COVID-19 nos obligó a cambiar nuestra forma de vida y aisló a muchas personas, dando una experiencia completamente nueva para los próximos años.

Agradezco a mis profesores y a otros doctores que me brindaron sus conocimientos y me ayudaron cuando lo requerí. En particular, al Dr. Moisés y la Dra. Mara, quienes fueron mis asesores a lo largo de este proyecto y proporcionaron la mayor del conocimiento que hizo posible este trabajo, no puedo agradecerles lo suficiente por todo eso.

En cuanto a los compañeros, hubo caras nuevas en el camino que están dispuestas a ayudar y brindar compañía, agradezco a muchos de ellos y también a los que formaron el grupo de estudiantes para obtener una maestría en ciencias de la ingeniería. Mi generación fue pequeña, compuesta de solo cuatro estudiantes, a los que también les doy mi más sincero agradecimiento y aprecio, Yahreli, Rubén y Alfredo, muchas gracias por compartir los momentos de formación académica. También una mención especial para mi querida amiga Melanie con quien compartí varios momentos bonitos en este periodo, muchas gracias.

A lo largo de estos dos años, también estuve separado de los miembros de mi familia, pero, aun así, ellos siempre estuvieron presentes, ya que el amor que me compartieron fue

siempre abrumador. Estar en casa la mayor parte del día significó más tiempo para pasar con la familia, lo cual fue muy valioso, así que quisiera agradecer de manera muy significativa a mi madre Mayra, a mi padre Luis, a mi hermana Sahara, a mi abuela Guadalupe, a quien he podido visitar en ocasiones y a mi tía Josefina. Este trabajo es una vez más para ustedes, ya que sé que no importa la hora, ni el lugar, siempre estuvieron ahí para mí.

Reconocimientos institucionales

Quisiera enviar mis más sinceros reconocimientos para quienes colaboraron en la realización de este proyecto. La Dra. Rosa María Félix Navarro, quien está a cargo del laboratorio donde se desarrolló la caracterización de los materiales, también agradezco su amable ayuda cuando fue necesario,

Mi asesor el Dr. Moisés Salazar, quien una vez más supervisó una gran parte del proyecto.

Agradezco el apoyo de los coordinadores del programa de maestría, el Dr. Miguel Duarte y Dr. Ricardo Cárdenas, quienes me ayudaron a formar parte del grupo y comenzar este trabajo.

El Dr. Paul Valle, quien también estaba a cargo de la coordinación del posgrado de ciencias de la ingeniería cuando ingresé.

También agradezco a los colaboradores Dr. Samgopiraj Velraj y Dr. Jiahong Zhu de la Universidad Tecnológica de Tennessee (TTU), quienes suministraron los materiales estudiados en este trabajo.

Por último, se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), que brindó el apoyo económico a lo largo de este ciclo (CVU #993214). Asimismo, se agradece al Tecnológico Nacional de México, por el apoyo brindado a través del proyecto “Evaluación del desempeño de catalizadores compósitos basados en perovskitas mezcladas con carbono con potencial aplicación en baterías metal-aire” (9762.20-P), en la convocatoria 2020: Proyecto de desarrollo tecnológico e innovación para estudiantes.

RESUMEN

“Evaluación catalítica de perovskitas tipo LaNiO_3 dopadas con metales de transición para la reacción de reducción de oxígeno y reacción de evolución de oxígeno”

Por

Karlo Iván Martínez Soto

Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2021

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER) son dos procesos que ocurren durante el proceso de conversión de energía en las baterías metal-aire, estos dispositivos buscan facilitar la integración de fuentes de energía alternativas en los sistemas de distribución de energía limpia. Tradicionalmente, los catalizadores más reportados para estas reacciones se basan en metales nobles y óxidos de metales de transición. Pero estos tienden a presentar múltiples desventajas, incluyendo alto costo, baja estabilidad y selectividad. En los últimos años, se han propuesto una variedad de materiales con el fin de mejorar la actividad catalítica de las reacciones y la estabilidad del catalizador. Los óxidos metálicos de perovskita tipo LaNiO_3 son uno de los electrocatalizadores más prometedores para ORR y OER, especialmente en medio alcalino. Un estudio electroquímico de la actividad catalítica, estabilidad y selectividad de catalizadores de perovskita tipo LaNiO_3 mezclados con metales de transición (Fe, Mn, Pd) en presencia de un material a base de carbono como soporte, tales como carbón grafitico (C), nanotubos de carbono de pared-múltiple (MWCNT), óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono de pared-múltiple dopado con nitrógeno (N-MWCNT) y óxido de grafeno dopado con nitrógeno (N-rGO). Dichos materiales revelaron valores de actividad catalítica interesantes, particularmente las perovskitas dopadas con Pd mostraron potenciales de activación de ORR comparables a un catalizador de Pt/C (0.87 V vs. RHE para

La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃/MWCNT en comparación con 0.99 V vs. RHE para Pt/C). En el caso de la OER, el catalizador de La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O₃/N-MWCNT exhibió un potencial más positivos que Pt/C (1.60 V vs. RHE para La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O₃/N-MWCNT en comparación a 1.79 V frente a RHE para Pt/C).

I. INTRODUCCIÓN

La energía representa un elemento de vital importancia para el ser humano, con un extraordinario número de aplicaciones de primera necesidad (transporte, alimentación, comunicación, etc.), como en actividades recreativas. El aumento de la población a nivel mundial está íntimamente ligado al considerable incremento de la demanda energética en el último siglo. El crecimiento de la población mundial y la rápida expansión económica global traen consigo un mayor aumento en el consumo de los recursos energéticos. Esta demanda, la cual incrementa de manera exponencial, causa un agotamiento de las reservas de combustibles fósiles a un ritmo alarmante.¹ Algo importante de resaltar en la actualidad, fue la influencia de la pandemia COVID-19, que ha reclamado al 27 de abril de 2021 un total acumulativo de más de 146 millones de casos confirmados en todo el mundo y alrededor de 3 millones de muertes.² Debido a preocupaciones de salud que buscaron reducir la propagación del virus, muchos gobiernos del mundo recomendaron a sus ciudadanos que permanezcan en sus hogares el mayor tiempo posible. Debido a esta recesión de las actividades socioeconómicas a nivel mundial, varios países experimentaron una disminución en la demanda de energía y en el primer trimestre de 2020, la demanda mundial de energía disminuyó en un 3.8%.³ Esta tendencia es atípica, ya que normalmente la población alrededor del mundo está incrementando año con año, dicho incremento de consumidores, requiere mayor gasto de capacidad de generación de energía eléctrica, por lo que la emisión de CO₂ incrementa de manera exponencial, el CO₂ es uno de los principales constituyentes de los gases de efecto invernadero, contribuyendo significativamente al fenómeno de cambio climático.⁴

Las fuentes de energía renovables representan una alternativa contra el uso de combustibles fósiles, además de ser más amigables con el medio ambiente, también pueden usarse para producir energía sustentable para las generaciones futuras. Existen múltiples métodos que aprovechan los elementos naturales para producir energía, como la solar, la eólica y la geotérmica, y el objetivo de muchos grupos de investigación es que estos sistemas puedan reemplazar las fuentes de energía basados en el carbono, para llevar a cabo una explotación de los recursos de manera más adecuada.^{5,6} Una de las desventajas que tienen estas fuentes de energía alternativa, es la falta de capacidad para almacenar la energía recolectada para usos a

largo plazo, por lo que la estrategia para su integración a las redes de distribución de energía sería emparejarlas con sistemas que puedan almacenar las altas cantidades de energía y poder también conservar altas eficiencias después de múltiples usos. Adicional a las tecnologías de producción de energía, las fuentes de almacenamiento de energía son de gran ayuda, estos dispositivos se pueden dividir en cuatro diferentes tipos: eléctrico, mecánico, electroquímico y químico. Los sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos (baterías y celdas de combustibles) tienen un papel crítico en aplicaciones técnicas, son los dispositivos de almacenamiento/conversión de energía más utilizados en la actualidad, debido a los mecanismos que usan para almacenar y producir energía.⁷

La electroquímica es la ciencia relacionada con las propiedades físicas y químicas de los conductores iónicos, así como con los fenómenos que ocurren en las interfases entre estos conductores, con otros materiales. Todos estos fenómenos se estudian tanto en condiciones de equilibrio, cuando no hay flujo de corriente, y en condiciones de no equilibrio, cuando hay flujo de corriente en el sistema. En cierto sentido, la electroquímica puede contrastarse con la electrónica y la teoría del estado sólido, donde se examinan las propiedades de los conductores electrónicos y los semiconductores electrónicos, así como los fenómenos que ocurren en las interfases entre estos materiales o entre materiales y el vacío.⁸ Diversos fenómenos de la vida diaria están relacionados con electroquímica, tales como la corrosión de metales a la intemperie, el recubrimiento de protección sobre superficies y los procesos de almacenamiento de energía.

Las celdas electroquímicas son dispositivos que convierten la energía química a energía eléctrica y viceversa, en estos sistemas ocurren o se estudian las reacciones electroquímicas. Esta conversión de energía se lleva a cabo en la interfase entre el electrodo activo y el electrolito, por medio de reacciones redox (reducción-oxidación). Estas celdas consisten de tres componentes importantes: electrodo negativo (cátodo), electrodo positivo (ánodo) y un electrolito conductor de iones. Una reacción de reducción (ganancia de electrones, cambio de un estado de oxidación a uno más negativo) ocurre en el cátodo, mientras que la otra reacción de oxidación (pérdida de electrones, cambio de estado de oxidación a uno más positivo) ocurre en el ánodo. Dependiendo del tipo de proceso que desempeñen, las celdas pueden clasificarse como celdas galvánicas (cuando a partir de reacciones químicas se produce energía eléctrica)

las cuales son espontáneas (energía libre de Gibbs menor que cero), o celdas electrolíticas (a partir de energía eléctrica se inducen reacciones químicas) que son de naturaleza no espontánea (energía libre de Gibbs mayor que cero). Una gran diversidad de dispositivos de almacenamiento/conversión de energía funcionan en periodos alternados como celdas galvánicas y celdas electrolíticas. Por ejemplo, las baterías, las cuales funcionan como celdas galvánicas, mientras suministran energía a un dispositivo externo (ciclo de descarga), y funcionan como celdas electrolíticas, cuando se regeneran las especies redox que intervienen en el proceso (ciclo de carga).

Las baterías son una de las tecnologías que más han obtenido aplicaciones en el mercado. La energía se almacena en una o en un conjunto de múltiples celdas, conectadas en serie, en paralelo o de ambas formas. El sistema puede utilizar uno o múltiples electrolitos y para permitir el intercambio de iones es necesario un separador, mientras que se utiliza un circuito externo para la conducción de los electrones.⁹

La **Figura 1** muestra la estructura general de una celda que compone una batería. También poseen un ciclo de operación compuesto de un proceso de descarga y uno de carga (en algunos casos). En el proceso de conversión de energía química a energía eléctrica ocurre la oxidación de una especie y la reducción de otra especie, compartiendo cargas eléctricas durante el proceso, dicho proceso se comportará de manera espontánea (energía libre de Gibbs menor que cero), este proceso es al que se conoce como ciclo de descarga. Por otro lado, durante el proceso de carga, el sentido de las reacciones se invierte, termodinámicamente el proceso de carga se comportará de manera no-espontánea (energía libre de Gibbs menor que cero), donde la energía eléctrica se emplea para regenerar las especies redox del proceso.

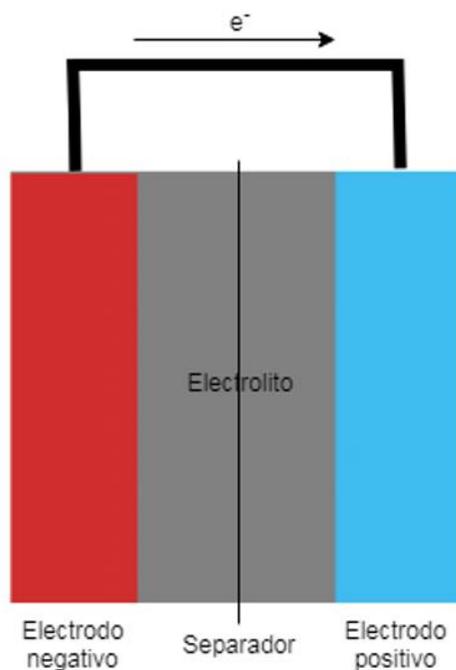


Figura 1. Ilustración esquemática de una batería.

Las celdas de combustible son celdas galvánicas exclusivamente, en donde la energía libre de una reacción química es convertida a energía eléctrica. Los electrodos se exponen a flujos de un combustible y un oxidante (comúnmente aire) para suministrar a los electrodos los reactivos, la principal diferencia entre baterías y celdas de combustible es que las celdas de combustible dejan de llevar a cabo el proceso de conversión de energía en el momento que se interrumpe el suministro de las especies redox. Los electrodos deben ser permeables a los gases o líquidos y, por lo tanto, deben poseer una estructura porosa.¹⁰ La reacción anódica en una celda depende del combustible utilizado, por ejemplo, la oxidación directa del hidrógeno o la oxidación de alcoholes. También puede ocurrir una oxidación indirecta a través de un paso de reformado. La reacción del cátodo es la reducción del oxígeno, en muchos casos, proveniente del aire. La **Figura 2** ilustra el funcionamiento de la celda de combustible de hidrógeno/oxígeno.

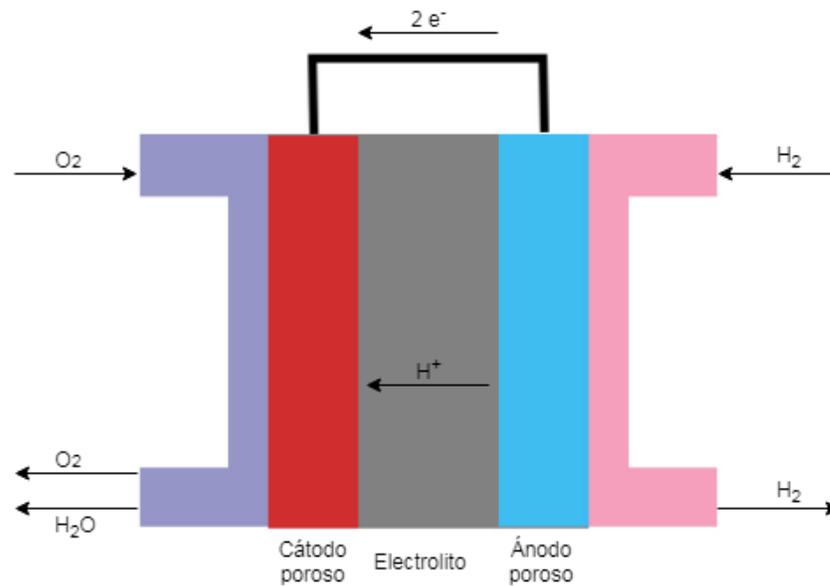


Figura 2. Ilustración esquemática de una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno.

Las baterías han recibido por mucho, la mayor cantidad de aplicaciones, ya que por sí solas pueden almacenar y suministrar energía durante largos periodos de tiempo, mientras que las celdas de combustible aún se encuentran en etapa de desarrollo y solo pueden generar energía cuando el combustible es suministrado al dispositivo.⁹

Las baterías son el sistema de almacenamiento/conversión de energía más popular con una larga historia y un futuro notable por delante. El término batería fue utilizado por primera vez por Benjamin Franklin en 1749, al hacer experimentos de electricidad utilizando un conjunto de capacitores enlazados. La primera batería fue inventada por Alessandro Volta en 1800, que consistió de discos de cobre (Cu) y zinc (Zn) apilados uno sobre otro y separados por un paño enjuagado en agua salada.¹¹ La batería plomo-ácido (Pb-ácido) fue inventada por Gaston Plante en 1859, hasta el día de hoy sigue siendo la tecnología utilizada para alimentar motores de combustión interna, también es uno de los ejemplos más antiguos de batería recargable. Con el advenimiento de los servicios de electricidad, este dispositivo se convirtió en un medio universal de almacenamiento de energía eléctrica bajo una amplia variedad de tareas.¹² En 1899 Walden Jungner propuso un sistema basado en hidróxido de níquel como cátodo, una mezcla de cadmio y hierro como ánodo y una solución acuosa de KOH como electrolito, la cual fue la primera batería alcalina de níquel-cadmio (Ni-Cd).¹³ Con el paso del tiempo las nuevas

tecnologías demandarían una mayor capacidad energética y un diseño más compacto. Un paso importante ocurrió en 1980 cuando John B. Goodenough inventó la batería de ion-litio, en donde el litio puede migrar a través de la batería de un electrodo a otro en forma de su forma iónica Li^+ . El litio es un metal con un peso ligero y alta densidad de energía en comparación con otros metales, esto lo volvió ideal para producir altos potenciales en volúmenes pequeños.¹⁴

Básicamente, un conjunto de baterías provee potenciales de operación y niveles de corriente de acuerdo a su conexión (en serie se suma los potenciales de cada batería, en paralelo se suma la cantidad de carga eléctrica que puede suministrarse). Debido a que la conversión electroquímica de energía no está sujeta a las limitaciones del ciclo de Carnot, como en los motores de combustión o las máquinas de calor, las baterías son capaces de tener eficiencias de conversión de energía más altas.¹⁵

En los dos dispositivos anteriormente mencionados (celdas de combustible y baterías), hay una gran cantidad de clasificaciones, por lo regular lo que diferencia a las baterías son el tipo de electrolito o los tipos de electrodos utilizados, así como las reacciones químicas que llevan a cabo. Los electrodos son el elemento principal de las celdas electroquímicas y se ha comprobado que su desempeño está fuertemente influenciado por el material del que este compuesto. Las reacciones son el paso primordial en la conversión de energía. Las baterías donde las reacciones que se llevan a cabo en un solo sentido se le conoce como batería primaria, mientras que las baterías que pueden llevar las reacciones en dos sentidos se le llama batería secundaria, por lo que el proceso inicial puede ser revertido, por lo tanto, las especies redox dentro de la batería pueden regenerarse. Hay varios parámetros importantes a considerar en el diseño de baterías, entre ellos se encuentra el potencial de operación (V), la energía específica (Wh kg^{-1}), la densidad de energía volumétrica (Wh L^{-1}), la densidad de potencia específica (W kg^{-1}) y la densidad de potencia volumétrica (W L^{-1}).

En la **Tabla 1** se muestran varios ejemplos de baterías primarias y secundarias, los tipos de electrodos, así como sus valores teóricos y prácticos.¹⁵ En el tema de aplicaciones como los automóviles, que dependen de combustibles fósiles, la energía específica teórica de la gasolina es de $13\,000 \text{ Wh kg}^{-1}$. Sin embargo, como la eficiencia en la mayoría de los automóviles es del 12.6%, la energía específica practica es de aproximadamente $1\,700 \text{ Wh kg}^{-1}$, en el caso de

baterías de ion-litio, las eficiencias se encuentran alrededor del 37%, lo que significa que si tienen una energía específica teórica de 410 Wh kg^{-1} , la energía específica practica es de aproximadamente 150 Wh kg^{-1} , aun así, no se acerca al valor de 1700 Wh kg^{-1} .¹⁶

Tabla 1. Valores de potencial, energía específica y densidad de energía de diferentes sistemas de baterías.

Tipo de batería	Ánodo	Cátodo	Valores teóricos		Valores prácticos	
			Potencial de celda (V)	Energía específica (Wh kg^{-1})	Energía específica (Wh kg^{-1})	Densidad de energía (Wh L^{-1})
<i>Baterías primarias</i>						
Alcalina	MnO ₂	Zn	1.5	358	145	400
Li/SO ₂	Li	SO ₂	3.1	1 175	260	415
Zn-aire	Zn	Aire	1.65	1 353	370	1 300
Li-aire	Li	Aire	3.4	11 430	1 700	-
<i>Baterías secundarias</i>						
Pb-ácido	Pb	PbO ₂	2.1	252	35	70
Ni-Cd	Cd	Óxido de Ni	1.35	244	35	100
Ni-Zn	Zn	Óxido de Ni	1.73	372	60	120
Ni-MH	MH	Óxido de Ni	1.35	240	75	240
Ion-litio	Li _x C ₆	Li _(1-x) CoO ₂	4.1	410	150	400
Zinc/bromuro	Zn	Br ₂	1.85	572	70	60

*MH: Hidruro metálico

Se han diseñado varios tipos de baterías en los últimos años, baterías de Ni-Zn, Fe-Ni, Zn-Cl, baterías alcalinas de MnO₂, así como baterías de flujo de vanadio, baterías de flujo de Fe-Cr, baterías de flujo de Br-H₂, etc. Uno de las tecnologías más notables son las baterías metal-aire, las cuales fueron propuestas en la década de los sesentas, estas baterías han demostrado una alta densidad energética, sin embargo, el desarrollo de este sistema decreció durante la década de los ochentas, debido a problemas asociados al electrodo de aire, mantenimiento térmico y la reversibilidad de las reacciones.¹⁷ En contraste con otras baterías, las baterías de metal-aire son únicas en el sentido que el cátodo no se encuentra dentro del dispositivo, este es un electrodo poroso compuesto mayormente de carbono.¹⁸ Una de las ventajas de este electrodo es que es de peso ligero y tiene una capacidad infinita y ha estado sujeto a estudios intensivos por muchos años.¹³ Hay varios tipos de baterías de metal-aire, donde la variación es el material anódico, las baterías de litio-aire (Li-aire), zinc-aire (Zn-aire), aluminio-aire (Al-aire) son las más prometedoras, debido a que la energía específica teórica para una batería de Li-aire es de

alrededor de $11\,430\text{ Wh kg}^{-1}$, la más alta de todas, tiene una eficiencia de 14.5%, que corresponde a aproximadamente $1\,700\text{ Wh kg}^{-1}$ de energía práctica, que es muy similar a la energía práctica de la gasolina,¹⁶ asimismo, las baterías Li-aire tienen la capacidad de generar una gran cantidad de energía a un menor costo. El impacto que han generado las baterías de metal-aire las ha vuelto un tema de investigación muy fuerte en los últimos años y han sido propuestos para aplicaciones muy importantes, tales como fuentes de energía para vehículos eléctricos.^{19,20}

Como se mencionó anteriormente, las reacciones son parte fundamental de los procesos de generación y almacenamiento de energía. La operación de las baterías de metal-aire se rigen por la reacción de reducción de oxígeno (ORR), que ocurre durante la descarga y la reacción de evolución de oxígeno (OER), que ocurre durante el proceso de carga, ambas reacciones se llevan a cabo en la superficie del cátodo. Muchas complicaciones de las celdas metal-aire provienen de estas reacciones, suelen ser irreversibles, la cinética de las reacciones son muy lentas, y los electrodos suelen ser inestables.^{19,21}

Toda reacción química ocurre a una cierta velocidad, puede ocurrir en unos segundos o pueden tardar años en completarse. La catálisis es el proceso de aumentar la rapidez de una reacción mediante la disminución de la energía de activación, para lograrlo, se utiliza una sustancia que se denomina catalizador.²² Las reacciones ORR y OER requieren de un catalizador para disminuir la barrera de energía y facilitar la transferencia de electrones. Diferentes grupos de investigación se centran en el estudio de la catálisis y el mecanismo de las reacciones que se producen en el cátodo de la batería metal-aire.

Los catalizadores de batería han recibido un enfoque intensivo con la introducción del campo de la nanotecnología en los últimos años, la cual trabaja con materiales en la escala nanométrica, estos materiales poseen propiedades excepcionales. La nanotecnología aplicada a catalizadores tiene un efecto considerable, para mejorar un catalizador se requiere aumentar los sitios activos de reacción, incrementando el área superficial, una propiedad por la que los nanomateriales son bien conocidos. El tamaño tiene un efecto considerable sobre el comportamiento catalítico. Se han introducido muchos métodos de síntesis nuevos para producir

nanomateriales con diferentes configuraciones estructurales que están ligadas a la capacidad de ajustar sus propiedades específicas en tal caso propiedades catalíticas.²³

Entre los catalizadores metálicos con excelentes propiedades se encuentran los materiales a base de platino (Pt), que son ampliamente utilizados como materiales de electrodos. En el caso de la ORR, la cinética de la reacción en catalizadores de Pt es relativamente lenta, lo cual lleva altos sobrepotenciales, limitando la eficiencia del dispositivo. Sin embargo, es el catalizador que exhibe el mejor desempeño con respecto a otros metales, por otro lado, los materiales de Pt son altamente costosos y escasos.²⁴ La estrategia recomendada es buscar materiales alternativos que puedan ser tan buenos como catalizadores de Pt para la ORR y para la OER, con una mayor accesibilidad para su aplicación en baterías metal-aire.

En 1977 se reportó que el óxido de lantano níquel (LaNiO_3) es un excelente catalizador para la ORR.²⁵ Este compuesto no-estequiométrico, contiene iones níquel trivalentes y divalentes, al igual que vacancias de oxígeno. Este óxido metálico se le denomina perovskita, la cual posee una estructura de tipo ABO_3 , donde A es un catión metálico de mayor tamaño que B. Matsumoto *et al.* realizaron pruebas con este material y reportaron que la actividad catalítica de la ORR depende de la cantidad del metal sustituido en el sitio B, originando materiales $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ donde M es un metal de transición que puede ser Fe, Co, V, etc.²⁶ Estos óxidos demostraron tener buenas propiedades electroquímicas en medios alcalinos, una buena estabilidad química y estructural y se ha reportado que son capaces de catalizar tanto la ORR, como la OER de manera efectiva, por lo que se ha acuñado el término de catalizadores bifuncionales.^{27, 28} También se ha reportado que esta estructura cristalina presenta diferentes propiedades, dependiendo del ion metálico que ocupa el sitio A (P. ej. La, Ca, Sr, Gd) y el sitio B (P. ej. Ni, Co, Fe, Mn) y principalmente correlacionan la actividad con el número de electrones en el orbital e_g del átomo en el sitio B.²⁹ Los materiales dopados en el sitio B, ayudan a mejorar propiedades catalíticas intrínsecas, pero a pesar de que en muchos trabajos se ha reportado, las estructuras perovskitas presenta algunas desventajas, como cambio de estructura o propiedades de superficie, que pueden afectar la operación de la batería, estos cambios se deben a varios parámetros en el ambiente como el pH, la temperatura, potencial electroquímico, etc.^{30, 31} Otra limitante es que los óxidos de perovskita tienen una conductividad eléctrica baja a temperatura

ambiente y una baja área superficial.³² Varios trabajos se han realizado para mejorar las propiedades de los óxidos, mezclándolos con materiales carbonáceos, como grafeno y nanotubos de carbono (MWCNT), con el fin de mejorar la conductividad eléctrica y obtener una mayor velocidad de transferencia de carga y una área superficial mucho más grande.³³

Los nanomateriales de carbono gráfico son estructuras de átomos de carbono enlazados fuertemente de manera covalente. Las estructuras más conocidas son los MWCNT y el grafeno. Estos MWCNT consisten en estructuras tubulares de hexágonos de carbono dispuestos de manera concéntrica con ambos extremos a menudo cubiertos por estructuras en forma de fullereno que contienen pentágonos.³⁴ Por otro lado, el grafeno, se puede definir como las nanohojas de carbono 2D de un solo átomo de espesor, este material ha surgido como una nueva clase de materiales prometedores atractivos para una amplia gama de aplicaciones potenciales, que incluyen conversión y almacenamiento de energía.

Tomando en cuenta las características de los materiales, se requiere un extenso estudio de los óxidos de perovskitas de tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ hacia las reacciones ORR y OER, variando el ion metálico dopado en el sitio B (que corresponde a Ni), la proporción del material catalizador con respecto al soporte carbonáceo, para tratar de obtener un catalizador bifuncional con actividad satisfactoria hacia las dos reacciones.

En este trabajo se reporta la actividad catalítica de materiales $\text{LaNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ donde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ y Pd los cuales se sintetizaron a partir del proceso nitrato-glicina (GNP) en la Universidad Tecnológica de Tennessee. Además, se sintetizaron MWCNT con y sin dopado de nitrógeno, así como óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido y dopado con nitrógeno (N-rGO), estos materiales de carbón, junto con carbón gráfico comercial se utilizaron como los soportes para las perovskitas. En la **Tabla 2** se muestra el arreglo de los catalizadores estudiados en este trabajo.

Tabla 2. Combinaciones de catalizadores y soportes de los materiales utilizados.

	LaNiO₃	La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O₃	La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O₃	La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃
Sin soporte	LaNiO ₃	La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃	La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃	La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃
C	LaNiO ₃ /C	La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /C	La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /C	La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /C
MWCNT	LaNiO ₃ /MWCNT	La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /MWCNT	La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /MWCNT	La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /MWCNT
N-MWCNT	LaNiO ₃ /N-MWCNT	La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-MWCNT
GO	LaNiO ₃ /GO	La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /GO	La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /GO	La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /GO
N-rGO	LaNiO ₃ /N-rGO	La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-rGO	La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-rGO	La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-rGO

Los materiales se caracterizaron fisicoquímicamente por análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD), así como la caracterización electroquímica de la ORR y la OER a través de voltamperometría de barrido lineal (LSV), voltamperometría cíclica (CV) cronoamperometría (CA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En este estudio se planteó estudiar los parámetros electroquímicos que presentan las reacciones ORR y OER, con los diferentes materiales utilizados como catalizadores de ambas reacciones.

II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

Las baterías metal-aire representan una tecnología con el potencial para suministrar la energía eléctrica, siendo una alternativa frente a la problemática de la disponibilidad de recursos fósiles. El estudio de estos sistemas se enfoque las reacciones de reducción y evolución de oxígeno, que ocurren en el electrodo catódico durante el proceso de descarga y carga, respectivamente, estas reacciones presentan algunas complicaciones, como una cinética de reacción lenta.

Para la evaluación de catalizadores es necesario considerar aspectos termodinámicos, mecanísticos y cinéticos. Materiales catalizadores asequibles, con propiedades electroquímicas excepcionales que sean bifuncionales, es el objetivo principal de muchos investigadores hoy en día. A través de la nanotecnología, el reto es diseñar materiales que puedan catalizar las reacciones y mejorar el desempeño energético, evitando el uso de metales nobles, que por lo general son muy costosos y/o tienen una disponibilidad baja.

Los óxidos de perovskita son materiales que han recibido un extenso estudio en la catálisis de la ORR y la OER. Estos materiales son relativamente sencillos de producir, hay varios reportes de catalizadores basados en perovskitas sintetizadas por un método de combustión, llamado proceso de nitrato-glicina el cual produce altas cantidades de material en una sola etapa.^{35,36} Recientemente, Adolphsen *et al.* estudiaron la actividad de la OER de perovskitas basadas en Ni y Fe en medios alcalinos, los sobrepotenciales para una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} dieron entre 0.38 V y 0.45 V los cuales son muy similares a los catalizadores basados en metales nobles.³⁷ En otro trabajo reciente, Yan *et al.* sintetizaron nanocompuestos de perovskita/carbono para la ORR, el catalizador a base de LaMnO_3 , dio una excelente actividad hacia la ORR, la cual se puede comparar a la actividad catalítica de un compuesto de platino-carbono (Pt/C).³⁸ Mejorar la estructura y conductividad de las perovskitas representa un avance en el tema de actividad electroquímica, lo cual puede aumentar el desempeño de una batería metal-aire. Se hace énfasis en el estudio de perovskitas con la variación de metales dopados en el sitio B por trabajos que han estudiado el efecto catalítico de

estos materiales, Zhongwei *et al.* utilizaron perovskitas de lantano-manganeso como un sustrato de crecimiento para nanotubos dopados con nitrógeno (LaMnCoO/N-MWCNT) y este catalizador obtuvo valores de potenciales de activación (E_{act}) y de media onda ($E_{1/2}$) de -0.11 y -0.24 V vs. electrodo saturado de calomel (SCE), respectivamente para la ORR y una J de 27 mA cm⁻² a 0.9 V vs. SCE, el potencial de descarga fue mayor y el potencial de carga menor al de un catalizador Pt/C.³⁹

2.2 Objetivo general

Evaluar el desempeño catalítico bifuncional de los materiales basados en perovskita con diferentes soportes hacía las reacciones de reducción y evolución de oxígeno (ORR y OER, respectivamente), estudiando los parámetros cinéticos y mecanísticos.

2.3 Objetivos específicos

- a) Sintetizar soportes de MWCNT, GO, N-MWCNT y N-rGO
- b) Caracterizar los soportes de carbono y los óxidos de perovskita (LaNiO₃, LaNi_{0.9}Pd_{0.1}O₃, LaNi_{0.9}Mn_{0.1}O₃ y LaNi_{0.9}Fe_{0.1}O₃)
- c) Estudiar la actividad catalítica y el mecanismo de reacción en la ORR y en la OER en las perovskitas y en los soportes.
- d) Preparar los materiales compósitos LaNi_{0.9}M_{0.1}O₃ (M = Fe, Mn, Pd) con los diferentes soportes de carbono.
- e) Estudiar la actividad catalítica y el mecanismo de reacción en la ORR y en la OER en los materiales LaNi_{0.9}M_{0.1}O₃/soporte (M = Fe, Mn, Pd).
- f) Determinar la selectividad y la estabilidad de los catalizadores estudiados.

III. TEORÍA GENERAL

3.1 Electroquímica

Se pueden distinguir tres tipos de materiales en virtud de su capacidad de conducir el flujo de carga ante un estímulo eléctrico, conductores, semiconductores y aislantes. Los materiales conductores tienen la característica de presentar cargas libres y el movimiento de estas cargas en presencia de un campo eléctrico se le conoce como corriente eléctrica. Las cargas se encuentran asociadas a los portadores físicos de carga, que pueden ser los electrones o los iones y su conducción de corriente eléctrica respectivamente es electrónica o iónica. La conducción electrónica se encuentra en todos los metales y otros materiales como los derivados de carbono (grafito, carbón grafitico, etc.), a estos conductores se les denominan conductores del primer tipo. La conducción iónica es característica principal de los electrolitos y las sales fundidas, los cuales se les conoce como conductores del segundo tipo. Se sabe que la conductividad eléctrica es un parámetro importante para cualquier conductor, el flujo de la corriente eléctrica se mide en amperes (A), esta depende de la naturaleza del conductor, de la fuerza del campo electrostático E a la cual está sometido el conductor y la sección transversal del conductor, perpendicular a la dirección del flujo de corriente. Un parámetro que normaliza el área de la sección transversal del conductor es la densidad de corriente (J) que es la relación de la corriente asociada con una unidad de área del conductor.

La electroquímica es la ciencia que estudia el movimiento de cargas eléctricas a partir de reacciones químicas y tiene como objetivo investigar las propiedades de los conductores iónicos, también investiga los fenómenos que ocurren durante el paso de corriente a través de procesos químicos.⁸

3.1.1 Conductores iónicos

Los conductores iónicos, también conocidos como electrolitos son sustancias donde los iones presentes están disociados o “libres”. Existen sustancias con diferente grado de disociación, lo cual se define como la fracción de moléculas iniciales que se han disociado. A las sustancias con un grado de disociación bajo se les denomina electrolitos débiles, mientras que las que presentan un grado de disociación alto se les llama electrolitos fuertes.

3.1.2 Analogía entre circuitos eléctricos y sistemas electroquímicos

Un circuito eléctrico se compone de un elemento activo, el cual proporciona un pulso o señal eléctrica de perturbación, un elemento pasivo, el cual realiza un trabajo en función de la perturbación y un medio conductor, a través del cual se propaga el estímulo eléctrico. Un circuito que incluye un conductor iónico se le denomina sistema electroquímico. En un sistema electroquímico, los conductores electrónicos (electrodos) y conductores iónicos (electrolito) entran en contacto, al haber un estímulo eléctrico, este puede manifestar cambios en el sistema, desde la polarización de los electrodos, hasta la aparición de sistemas de reacción química. La corriente eléctrica fluye en la celda desde un electrodo al electrolito y posteriormente, al otro electrodo, los dos electrodos se encuentran conectados y el proceso continúa en el mismo sentido. Se le denomina ánodo a un electrodo y cátodo al otro y la designación depende del flujo de la corriente, si el flujo cambia de dirección, los nombres de los electrodos se intercambian, pues la corriente siempre fluirá del ánodo hacia el cátodo. El paso de la corriente ocasiona reacciones químicas donde participan las especies presentes en el medio electrolítico, que involucra transferencia de electrones y estas ocurren en la superficie del electrodo, el área de contacto entre conductores es importante, ya que la interfase determina el flujo de corriente. En el ánodo los electrones se desplazan desde el electrolito, hacia el electrodo, lo cual implica que las especies involucradas en la reacción pierden electrones, esto se le conoce como reacción de oxidación. Mientras que en el cátodo, los electrones se desplazan desde el electrodo hacia el electrolito, las especies ganan electrones en la reacción y esto se relaciona con reacciones de reducción.⁴⁰

En aspectos termodinámicos, los sistemas electroquímicos generalmente se discuten bajo condiciones de temperatura y presión, bajo estas condiciones una de las funciones más convenientes es la energía libre de Gibbs (G), la cual determina la espontaneidad de un proceso. Cuando $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo, cuando $\Delta G > 0$ el proceso es no espontáneo. Un proceso espontáneo implica que este ocurrirá, sin la necesidad de cambiar las condiciones termodinámicas del sistema, mientras que un proceso no espontáneo es aquel en el que se requiere algún cambio en las condiciones termodinámicas para que proceda la reacción, tal como la aplicación de un potencial eléctrico al sistema. Las celdas electroquímicas se pueden clasificar

en base a la espontaneidad de la reacción, (i) celda galvánica, en la cual el proceso procede de manera espontánea ($\Delta G < 0$), y (ii) celda electrolítica, en la cual el proceso ocurre de manera no espontánea ($\Delta G > 0$). En la celda galvánica, se puede generar energía, aprovechando el intercambio de cargas eléctricas en el proceso espontáneo. Por otro lado, en la celda electrolítica requieren de un suministro externo de energía para llevar a cabo las reacciones. Todos los sistemas de almacenamiento/generación de energía del tipo electroquímico, se comportan, al menos en uno de sus ciclos de operación, como celdas galvánicas.

El potencial electroquímico se define como la energía de un ion en un determinado medio. En sistemas ideales, la concentración de iones en un electrolito se encuentra relacionado con el potencial electroquímico. Mientras que, en sistemas no ideales, como las soluciones electrolíticas, no se cumple este postulado, ya que pueden existir diferentes fenómenos electrostáticos, tales como interacciones entre iones e interacciones de los iones con el medio. Con la finalidad de relacionar la contribución de las especies iónicas con el potencial electroquímico, se introdujo un nuevo término conocido como actividad (a_k). Cuando la actividad representa la unidad, el sistema se encuentra en estado estándar.⁴⁰ El potencial de electrodo es un parámetro para denotar el potencial de circuito abierto de una celda electroquímica, que consiste de un electrodo de trabajo (WE) y un electrodo de referencia (RE). En consecuencia, se han definido potenciales de electrodo para diferentes tipos de reacciones químicas cuando se encuentran en estado estándar, que son condiciones a una presión de 1.0 atm y temperatura de 25 °C, y se compara con respecto al electrodo de referencia, el electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

3.1.3 Estudio de sistemas electroquímicos

Los estudios de sistemas electroquímicos se llevan a cabo típicamente en celdas que emplean tres electrodos, el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de referencia (RE) y el contra electrodo (CE). Cada electrodo lleva a cabo una función específica, que es esencial para que el proceso ocurra, el WE es donde ocurre la reacción de interés que se va a estudiar, el CE es donde se lleva a cabo la reacción complementaria para que la reacción de interés proceda, finalmente, el RE se encarga de mantener un potencial de electrodo constante en el WE. El WE y el RE forman el circuito para monitorizar el potencial aplicado. Por otro lado, el WE y el CE, forman

el circuito para monitorizar la corriente que circula por el sistema electroquímico. Existen varios tipos de electrodos de referencia, donde el potencial con el que se compara es diferente, entre los más conocidos están el electrodo saturado de calomel (SCE), electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), electrodo de mercurio/óxido de mercurio (Hg/HgO), electrodo reversible de hidrógeno (RHE), etc. La **Figura 3** ilustra el diseño general del sistema de tres electrodos para estudios electroquímicos.

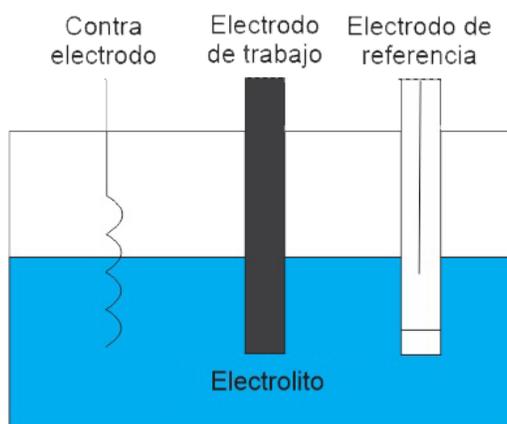


Figura 3. Ilustración esquemática de la celda electroquímica de tres electrodos.

3.2 Sistemas de almacenamiento y conversión de energía

Una de las aplicaciones electroquímicas con más influencia en la vida diaria es el tema de almacenamiento y conversión de energía. Como se mencionó anteriormente se puede entender que la electroquímica estudia la transformación entre la energía química y la energía eléctrica, por lo tanto, al llevar a cabo reacciones químicas puede producirse energía aprovechable.

La pila voltaica, introducida por Alessandro Volta, fue uno de los primeros ejemplos de un dispositivo electroquímico, que funciona como fuente de energía electroquímica. Hoy en día, las baterías son unidades esenciales en muchos sistemas eléctricos, los cuales tienen más aplicaciones potenciales en un futuro. Las celdas de combustible son otro dispositivo que se basa en un flujo continuo de combustible y un agente oxidante. La principal diferencia que tiene con las baterías es que, si el flujo de los reactantes se detiene, el proceso de conversión de energía

se interrumpe. La **Figura 4** muestra la diferencia de manera esquemática entre la batería y la celda de combustible.

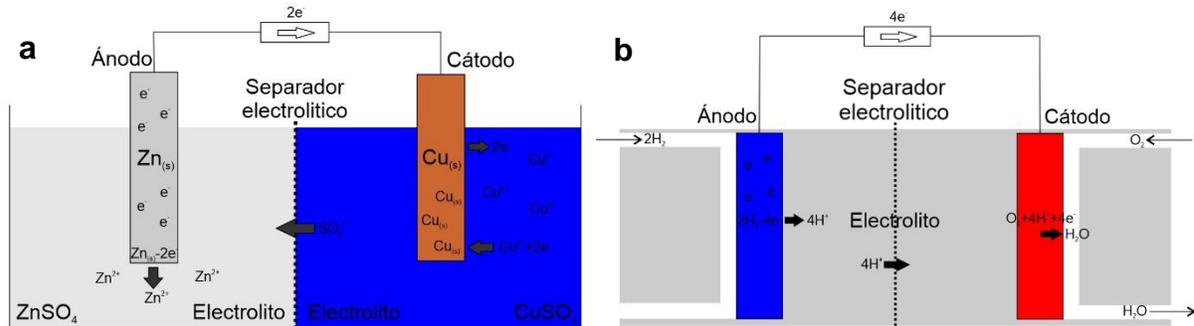


Figura 4. Representación ilustrativa de una a) batería y b) una celda de combustible, demostrando los procesos que operan durante el almacenamiento de energía.

Muchas baterías se basan en el diseño de la celda de Daniell. Las pilas alcalinas son una de las tecnologías más comerciales, la cual consiste de un cilindro metálico que utiliza una mezcla de polvo de MnO₂ con polvo de carbón como cátodo en la superficie periférica interna del cilindro y polvo de Zn como ánodo en un electrolito de KOH en el espacio central. Ambos compartimentos están separados por un separador de papel. Un pasador metálico se encuentra en el eje central que recoge la carga negativa y está en contacto con el polo negativo y una cubierta de plástico que separa del cilindro positivo.

Las baterías ion-litio, comparado con otras baterías, son destacadas por su alta densidad de energía, alta densidad de potencia y larga durabilidad. Las baterías ion-litio utilizan un óxido metálico de litio como cátodo y carbono poroso como ánodo. Durante la descarga los iones Li⁺ fluyen hacia el cátodo a través del separador mientras el ánodo se oxida.

Una de las baterías que recibe mucha atención de la comunidad científica son las baterías de flujo. Las baterías de flujo tienen las especies electroactivas almacenadas en un tanque externo que los bombea hacia el dispositivo solo durante la operación.⁴¹ Cuando las especies se encuentran disueltas en el electrolito el sistema es una batería de flujo redox. Una de las baterías de flujo más eficientes son las baterías de flujo redox que utilizan vanadio en ambos electrolitos. En el ciclo de descarga, la batería de flujo de vanadio utiliza iones V²⁺ que se oxidan a V³⁺, mientras en el otro compartimento los iones VO₂⁺ se reducen a VO²⁺, aprovechando los cuatro estados de oxidación que presenta el vanadio.

3.2.1 Baterías metal-aire

Un gran número de trabajos se llevaron a cabo en baterías metal-aire entre las décadas de 1960 y 1970. Algunos impedimentos, como la reversibilidad del sistema y problemas con el electrodo poroso frenaron el desarrollo tecnológico y comercial de las baterías metal-aire en los siguientes años. Estos sistemas poseen grandes ventajas como alta densidad de energía, larga vida útil, las repercusiones ecológicas son mínimas, bajo costo de operación y fabricación, la capacidad es independiente de la temperatura cuando está en operación, etc. Al tener energías específicas muy altas, compradas con otras baterías recargables y un diseño bastante compacto, esta tecnología se convierte en un sistema de almacenamiento de energía prometedor, el cual busca reemplazar los dispositivos actuales como las baterías de ion-litio. En la química fundamental de la batería, durante el proceso de la descarga, ocurren las reacciones de la oxidación electroquímica del metal anódico y la reducción de oxígeno en el cátodo. El límite de capacidad de estos sistemas se determina por la capacidad ampere-hora (Ah) del ánodo. En los diseños mecánicamente recargables, la batería funciona esencialmente como una batería primaria que usa electrodos “unifuncionales” para operar solo en el modo de descarga y para poder ser recargables requerirían de un electrodo bifuncional. La **Tabla 3** enlista algunos de los metales que han sido considerados para uso en baterías metal-aire con varias de sus características de desempeño acoplado con un cátodo de oxígeno.

Tabla 3. Características de celdas metal-aire.¹⁵

Metal anódico	Capacidad específica (mAh g ⁻¹)	Cambio de estado de oxidación	Valores teóricos		Valores prácticos
			Potencial de celda (V)	Energía específica del metal (Wh kg ⁻¹)	Potencial de operación (V)
Li	3 860	1	3.4	13 000	2.4
Zn	820	2	1.6	1 300	1.0-1.2
Fe	960	2	1.3	1 200	1.0
Al	2 980	3	2.7	8 100	1.1-1.4
Mg	2 200	2	3.1	6 800	1.2-1.4
Ca	1 340	2	3.4	4 600	2.0

Las baterías metal-aire utilizan aire como un reactante principal, que reacciona con los átomos del metal que compone el ánodo. La **Figura 5** ilustra el diseño general de una batería

metal-aire, en la cual se observa un ánodo de cierto metal, un electrolito y un electrodo poroso que permite el suministro continuo de oxígeno y combina el diseño de baterías convencionales y celdas de combustible.⁴²

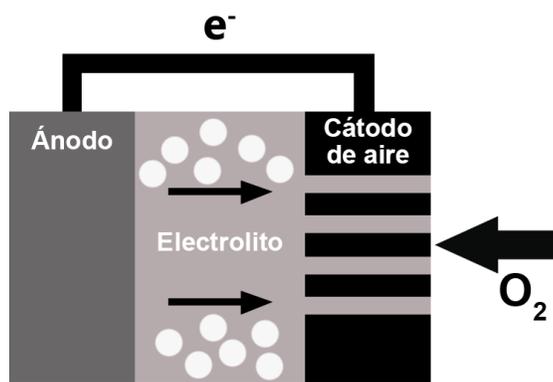
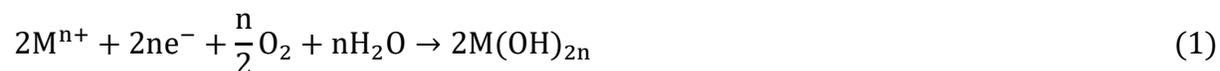


Figura 5. Representación esquemática de una batería metal-aire común y su operación.

El electrolito puede ser acuoso o no acuoso, cuando el electrolito es acuoso comúnmente se emplea KOH. Dependiendo si es acuoso o no, la reacción típica es diferente, para electrolitos acuosos la ecuación es la siguiente:



Donde M representa el metal del ánodo. Esto indica que el agua también es un reactante y produce un hidróxido del metal. Durante la descarga de la batería en medio acuoso el oxígeno se difunde hacia el cátodo y recibe los electrones del metal que se oxida en el ánodo, el oxígeno se reduce y junto con el agua forma aniones OH^{-} , este es el proceso denominado ORR, esta es la reacción catódica y se muestra en la siguiente ecuación:



En la otra reacción, el ánodo se oxida y junto con el producto de la ecuación (2), los iones OH^{-} se transfieren a través del electrolito para formar el hidróxido del metal, este producto se acumula en el ánodo, la ecuación de la reacción global es la siguiente:



Considerando como objeto de estudio las baterías de litio-aire, las cuales utilizan un electrolito no acuoso (medio apróticos), este no participa en la reacción, como se muestra en la siguiente ecuación:



Los iones Li^+ se transfieren del ánodo hacia el cátodo y reaccionan con las especies de oxígeno reducidas para formar Li_2O_2 que se acumula en el cátodo, las siguientes ecuaciones demuestran los procesos de la reacción anódica y catódica respectivamente:



La **Figura 6** muestra el proceso de la batería metal-aire en medio acuoso y la batería litio-aire en un medio no acuoso durante el proceso de descarga. Todos estos procesos se invierten cuando la celda opera en el ciclo de carga, los átomos metálicos se reducen sobre el ánodo y ahora ocurre el proceso de la OER.

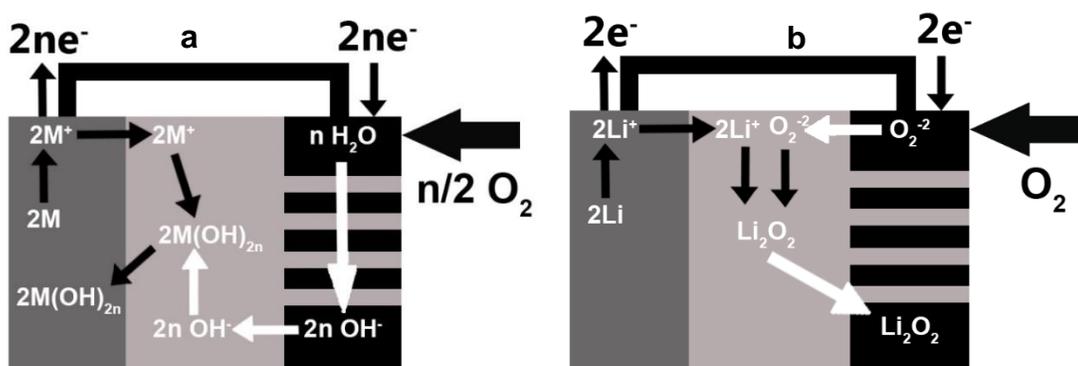


Figura 6. Representación esquemática de los procesos de reacción del cátodo de aire al ánodo en las baterías metal-aire utilizando (a) productos $\text{M}(\text{OH})_{2n}$ que se acumulan en el ánodo en un electrolito acuoso y (b) utilizando litio como ánodo en un electrolito no acuoso, el producto Li_2O_2 se acumula en el cátodo.

Una de las principales ventajas de las baterías metal-aire es su diseño compacto y bajo peso. Con los avances en materiales de electrodos, el interés por parte de la comunidad científica en baterías metal-aire se torna cada vez mayor. Xiao *et al.* reportaron un electrodo de aire, que consiste de un arreglo jerárquico de láminas de grafeno, el cual proporcionó una alta capacidad

específica de 15 000 mAh g⁻¹ para una batería de litio-aire, lo cual se atribuyó a la estructura microporosa, que permite la difusión de O₂, mientras que los nanoporos proveen una alta densidad de sitio reactivos para que se genere Li₂O₂.⁴³ Miao *et al.* propusieron un catalizador de nanopartículas de una aleación de CoNi soportadas sobre una estructura 3D de carbono y la actividad catalítica dio un potencial de media onda de 0.8 V vs. RHE para la ORR y un sobrepotencial de 0.37 V vs. RHE a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² para la OER.⁴⁴ Zhang *et al.* utilizaron una familia de catalizadores de metal-nitrógeno-carbono (M-N-C), el catalizador Co-BTC-bipy-700 exhibió buena actividad hacia la ORR con una menor degradación catalítica y una tolerancia al CH₃OH más alta que Pt/C, para la OER dio un bajo sobrepotencial (0.14 V vs. RHE en una densidad de corriente de 10 mA cm⁻²).⁴⁵

Una de las baterías de metal-aire más interesantes es la de litio-aire, más que nada porque posee una energía específica de alrededor de 11 430 Wh kg⁻¹.¹⁵ Como se mencionó anteriormente, el ánodo es una lámina de litio y el cátodo está comúnmente compuesto de carbono poroso. El electrolito puede ser no acuoso, acuoso o sólido.

Se sabe que para que una batería sea recargable debe de ser capaz de llevar a cabo los dos procesos de carga y descarga de manera eficiente, en pocas palabras las reacciones deben de ser reversibles. En la ecuación (6) el producto acumulativo presenta una problemática, ya que el Li₂O₂ empieza a formar una película sobre el cátodo, afectando la conductividad.⁴⁶

La batería recargable no acuosa fue introducida por Abraham y Jiang en 1996.⁴⁷ Los autores reportaron un sistema en forma de *sándwich* de un electrolito polimérico sólido ubicado entre el electrodo de carbono junto a una membrana permeable y el electrodo de litio junto a una envoltura de plástico metalizado, el dispositivo mostró un potencial de circuito abierto (OCP) de 3 V, el cual es mayor al de baterías con electrolito acuoso. Pronto comenzaron estudios de los efectos de diferentes electrolitos sobre la capacidad de descarga y velocidad de recarga.⁴⁸

El trabajo de Bruce *et al.* fue un paso importante en el diseño de baterías metal-aire recargables, ya que el electrodo catódico logra descomponer el Li₂O₂ a Li y O₂ en el proceso de carga y los procesos de carga/descarga se mantienen por varios ciclos.⁴⁹ Los mismos autores estudiaron los efectos de catalizadores sobre el cátodo de O₂, donde materiales como Fe₃O₄,

CuO y CoFe₂O₄ dieron una muy buena retención de capacidad después de varios ciclos (6.67%) mientras que Fe₃O₄ dio una de las capacidades iniciales más altas (2000 mA h g⁻¹) y una retención de capacidad de 6.5%.⁵⁰ Esto indica que se requería más investigación del desempeño de catalizadores, no solo en resultados de capacidad, sino también del mecanismo de la reacción del electrodo y el rol del catalizador así como pruebas de la actividad catalítica. Lu *et al.*, publicaron un electrocatalizador de nanopartículas de oro-platino soportadas sobre carbono (PtAuNPs/C) para medir la actividad de la ORR y la OER, los autores argumentaron que los átomos de oro exhiben actividad catalítica para la ORR y átomos de platino que son muy activos hacia la OER, el potencial de descarga para la ORR fue más positivo que el de un catalizador de AuNPs/C, mientras que los potenciales de carga fueron más negativos en comparación con el catalizador Pt/C en la OER, esto se atribuye a una menor energía de activación en ambas reacciones al emplear este catalizador.⁵¹ Lellala recientemente presentó la síntesis de nanopartículas ultra finas de Fe₃O₄ decoradas en una superficie de óxido de grafeno (GO) usando un método hidrotermal asistido por microondas, el material exhibió un valor de potencial de 0.975 vs RHE en ORR y 1.25 vs RHE en OER, además, el material provee una mayor densidad de sitios cristalinos de Fe-C-O y partículas ultra finas de Fe-O, impulsando una mayor transferencia de carga eléctrica.⁵²

Zhu *et al.* reportaron la síntesis de nano varillas de CeO₂ decorados con MnO_x como catalizador catódico de baterías metal-aire, el cual exhibió una capacidad inicial de 2617 mAh g⁻¹, bajos sobrepotenciales y una buena estabilidad cíclica, además las pruebas sugieren un método efectivo para reducir la formación de Li₂O₂ en la matriz carbonácea, también se observó que la resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) disminuye después de que la celda se carga con este catalizador.⁵³ Zhao *et al.* hicieron un estudio de control de crecimiento de Li₂O₂ con una matriz co-catalítica de nano alambres de Co₃O₄ sobre un sustrato de Ni y nano catalizadores móviles de Pd, este co-catalizador cristaliza una capa delgada de Li₂O₂ sobre los nano alambres de Co₃O₄ después de la descarga y los nano catalizadores de Pd promueven el transporte de oxígeno y iones Li⁺, lo cual hace que sea fácil descomponer la capa al cargar la celda, mejorando la cinética de la ORR y OER, la **Figura 7** muestra el diseño y mecanismo de este co-catalizador, como resultado la celda exhibió una larga vida de 258 ciclos, con una capacidad de 500 mAh g⁻¹

¹, y una capacidad de descarga de 5337 mAh g⁻¹ que provee un diseño favorable de baterías Li-O₂ de alto rendimiento.⁵⁴

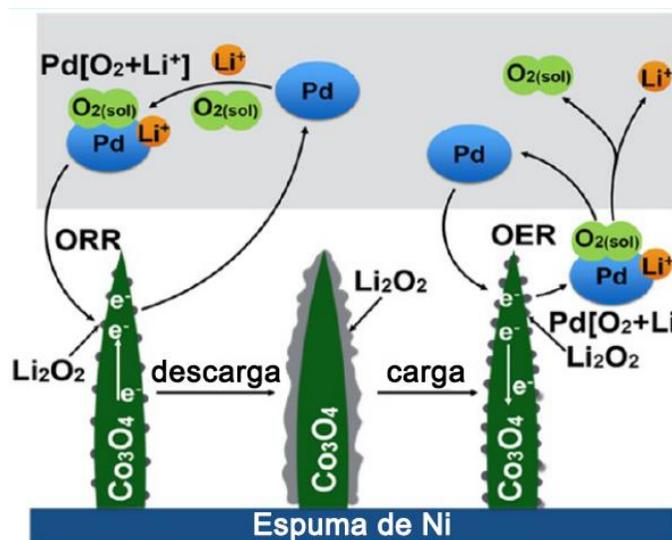


Figura 7. Ilustración esquemática y mecanismo del co-catalizador de nano alambres de Co₃O₄ y los co-catalizadores de Pd.⁵⁴

Las baterías zinc-aire son otro sistema muy investigado actualmente, ya que la energía específica es relativamente alta y la densidad de energía es muy comparable a la batería de litio-aire, además de que el zinc es más estable que el litio en electrolito acuoso, más barato y abundante. La primera batería primaria de zinc-aire fue diseñada por Maiche en 1878.⁵⁵ Esta batería está diseñada de manera similar a la de litio-aire con la diferencia que presenta un separador, ya que este requiere el traspaso de iones OH⁻ hacia el ánodo, esta batería opera bajo el régimen de electrolitos acuosos,⁵⁶ la reacción global de la celda es:



Las reacciones de media celda son:



Por lo tanto, la reacción total en general sería:



El cátodo de aire se encuentra dividido en dos secciones la capa de difusión de gas, que permite que permee el oxígeno y la capa catalítica activa, que es donde las especies de oxígeno se reducen a iones OH^- al estar en contacto con el electrolito.⁵⁷

Como a las baterías metal-aire se les suministra una fuente ilimitada de oxígeno, el electrodo de zinc es primordialmente responsable de la capacidad de la batería. Los problemas más comunes que limitan el desempeño de una batería zinc-aire son (i) el crecimiento de dendritas de zinc, (ii) la deformación del electrodo, (iii) la pasivación y resistencia interna y (iv) la aparición de la reacción de evolución de hidrógeno (HER).⁵⁸ El crecimiento de dendritas ocurre por electrodeposición durante el proceso de carga, las cuales pueden fracturar y poner en circuito abierto el electrodo, o peor aún, puede punzar el separador y producir cortocircuito con el cátodo, las dendritas se forman debido a que un mayor gradiente de concentración de iones $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, se forma al estar más alejado de la superficie del electrodo, la deposición ocurre en las superficies elevadas y continua más allá del límite de la región limitada por la difusión. El problema (ii) en una batería zinc-aire es consecuencia del problema (i), la deformación del electrodo, que representa una pérdida en la capacidad, como las concentraciones de KOH son muy altas, la cinética de la reacción es muy alta y la solubilidad del ZnO aumenta con esta concentración. El problema (iii) consiste en que el ánodo ya no puede descargarse por la formación de una película que bloquea la migración de los iones a la superficie, el cual es el precipitado de ZnO, el cual no es conductivo, aumentando la resistencia interna del electrodo, lo que genera pérdidas de potencial durante la descarga y aumentos de potencial durante la carga. Por último, en el problema (iv) la HER exhibe un potencial estándar más positivo que el de la reducción de Zn, lo que favorece termodinámicamente la aparición de hidrógeno, antes que la reducción de iones Zn^{2+} , esto significa que la HER consumirá algunos de los electrones que recibe el ánodo durante la carga y la eficiencia coulombica no será del 100%, sin embargo, se ha demostrado que la densidad de corriente de la HER está en el orden de $10^{-5} \text{ mA cm}^{-2}$,⁵⁹ pero también se reduce el sobrepotencial de la HER en una superficie de ZnO, lo cual significa una pérdida de capacidad después de cada ciclo conforme incrementa la presencia del ZnO.

Una de las propuestas para solucionar estos problemas fue la optimización de la estructura porosa del electrodo de zinc, adicionando celulosa hidrofílica, para mantener la humedad y porosidad durante largos periodos de operación.⁶⁰ Lee *et al.* fabricaron ánodos de zinc de seis diferentes aleaciones con varias composiciones de níquel e indio y demostraron que gran parte de estas aleaciones removieron la formación de dendritas de zinc casi completamente y los sobrepotenciales de hidrógeno se desplazaron hacia el sentido negativo, lo que disminuyó la tasa de reacción de la HER.⁶¹

3.3 Catalizadores

Los catalizadores son el componente clave en el desempeño de sistemas electroquímicos. Como se mencionó antes, el catalizador tiene la función de aumentar la velocidad de una reacción, mediante una trayectoria alternativa de la reacción, disminuyendo la energía de activación. El catalizador proporciona una serie de etapas con cinéticas más favorables, con respecto al sistema en ausencia del catalizador. La **Figura 8** proporciona una idea del cambio de la energía de activación de una reacción en ausencia y presencia de un catalizador.

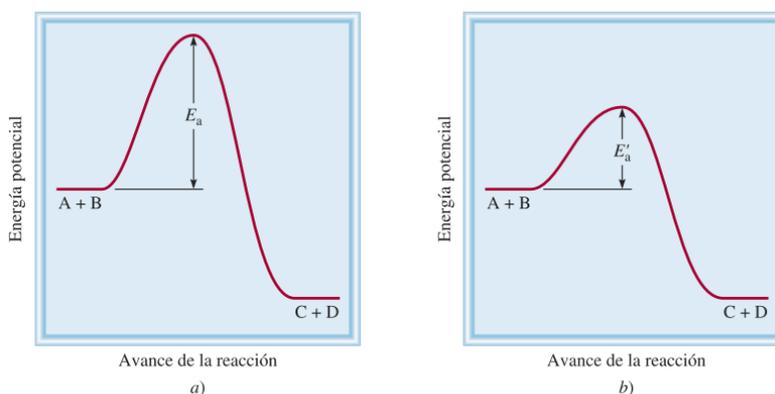


Figura 8. Comparación de la barrera energética de una reacción $A + B \rightarrow C + D$, a) cuando no hay catalizador y b) cuando hay catalizador.²²

Los metales nobles del grupo platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) son de los catalizadores más reportados en aplicaciones químicas y electroquímicas. El Pt ha sido reportado en la literatura como el material electrocatalizador (catalizador electroquímico) más destacado, posee una alta actividad catalítica, ya sea por si solo o soportado sobre estructuras de carbono para la

ORR, así como en la catálisis de la oxidación de alcoholes, oxidación de hidrógeno y la HER.^{62–66} Existe un número extenso de trabajos donde se reporta el uso de aleaciones Pt-M, así como nanomateriales basados en Pt.^{67–69} Sin embargo, estos catalizadores tienen una actividad moderada hacia la OER, además de que son materiales de costo alto y estabilidad baja, por lo que la comercialización de sistemas de almacenamiento de energía se ve limitada empleando estos catalizadores. En los últimos años, la principal estrategia para la comercialización de las tecnologías de almacenamiento de energía es prescindir en la mayor medida de lo posible de los catalizadores basados en metales del grupo platino.

3.3.1 Catalizadores libres de platino

Hay un gran número de electrocatalizadores alternativos al Pt, tales como compuestos de derivados de carbono (grafeno y nanotubos de carbono), metales no nobles, aleaciones metálicas, nano cristales, organometálicos, etc. Se mencionaron algunos trabajos de electrocatalizadores para la ORR y la OER en la sección 3.2.1. Uno de estos que se ha investigado mucho en los recientes años son los materiales con estructura tipo perovskita.

3.3.2 Electrocatalizadores de tipo perovskita

Originalmente se le dio el nombre “perovskita” a un mineral de óxido de titanio y calcio (CaTiO_3) descubierto en las montañas Ural por el científico alemán Gustav Rose en 1839 y lo nombró en honor al Conde Lev Aleksevich von Perovski, mineralogista ruso.⁷⁰ Estos materiales tienen un arreglo cristalino ABX_3 , donde A se ubica en los vértices de la celda y son cationes (iones con carga positiva) de metales lantánidos pesados como La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb y Lu. Mientras que B es el catión que se ubica en el centro de la celda que es de menor tamaño y pueden ser metales de transición como Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, etc. X es un anión (ion con carga negativa), que por lo general es oxígeno y se ubica en las caras de la celda.⁷¹ La **Figura 9** muestra la celda unitaria de la perovskita, se aprecia que hay 8 cationes A, 1 catión B y 6 aniones O, lo cual implicaría una estructura A_8BO_6 , pero en realidad, 1/8 de cada catión A se encuentra en la celda y al tener 8, hay un catión A completo, de los 6 aniones O, hay 1/2 de cada uno en la celda, por lo cual hay 3, por lo tanto la estructura es ABO_3 .⁷² La red cristalina de este óxido metálico se compone de estructuras romboédricas, donde se enlazan los 6 aniones

al átomo central metálico y sus orbitales d suben a mayor nivel de energía, mientras que otros bajan a uno menor, los cuales son el orbitales e_g y t_{2g} .

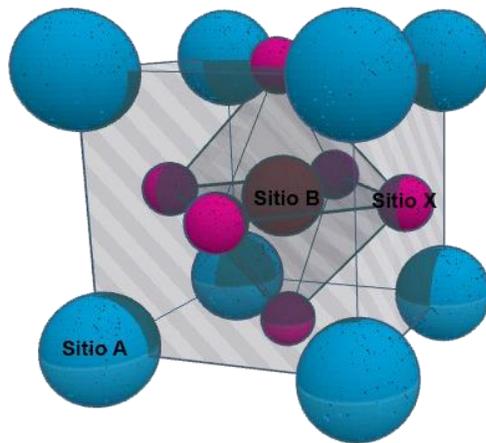


Figura 9. Ilustración de la celda unitaria de la perovskita.

El inexorable aumento de interés de estos óxidos metálicos se debe a su enorme flexibilidad química y estructural, así como sus excelentes propiedades físicas y químicas, que a menudo son las mejores en el campo de la electroquímica, las variaciones de las propiedades dependen de los cationes y su proporción.⁷³

Se han realizado múltiples trabajos de diferentes óxidos metálicos con modificaciones en su estructura. Algunos han sido favorables para la ORR, mientras que otros han tenido mejor actividad en la OER. Suntivich *et al.* explicaron los principios de la ORR en catalizadores de perovskita, donde la actividad está correlacionada con la ocupación del orbital e_g y del grado de covalencia del sitio B, estas influencias afectan la competencia entre el desplazamiento de O_2^{2-}/OH^- y regeneración de OH^- en la superficie de los iones de metales de transición, que son los procesos limitantes de la ORR.²⁹ Yang *et al.* emplearon catalizadores basados en $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, la superficie del catalizador se puede funcionalizar con iones fosfato, los cuales mejoran la transferencia de protones e incrementan la actividad de la OER, los autores sugieren que esta estrategia es una nueva ruta para el diseño de catalizadores con alta actividad.⁷⁴ Como se mencionó anteriormente, la sustitución del elemento posicionado en el sitio B es fundamental para tratar de mejorar la actividad catalítica, Wang *et al.* estudiaron el efecto de sustitución del sitio B para catalizadores basados en $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$, variando x con valores de 0, 0.2,

0.4, ... etc., estos presentaron morfologías similares y áreas superficiales ligeramente diferentes, la perovskita con $x = 8$ tuvo un desempeño bueno para la OER con potenciales de activación bajos de 1.54 V y una pendiente Tafel pequeña, además, la estabilidad a largo plazo durante 12 h de operación fue notable.⁷⁵

También se han reportado trabajos en los que se ha realizado la sustitución del sitio A de la perovskita.⁷⁶ Celorrio *et al.* utilizaron distintos metales como Sr, La, Ca y Y en los diferentes óxidos para la ORR, sintetizándolos por un método de líquido iónico, estos autores sugieren que los catalizadores con metales en el sitio A con un radio iónico en el intervalo de 1.15-1.20 Å promueven la ruta de cuatro electrones de la ORR, mientras que la actividad general incrementa cuando la longitud Mn-O es mayor a 1.91 Å.⁷⁷ Por último, Liu *et al.* estudiaron varios aspectos mencionados anteriormente, prepararon perovskitas de tipo LaMnO_3 dopadas con Co, variando las proporciones de Co, se evaluaron la actividad catalítica hacia la ORR y OER, con el objetivo de obtener un catalizador bifuncional, los resultados indicaron que la cantidad de Co dopado afecta la actividad catalítica. El catalizador de $\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ exhibió buena actividad hacia la OER, considerando que estos catalizadores tienen ya excelente desempeño sobre la ORR, esto indica que el dopado es un aspecto fundamental para la fabricación de catalizadores bifuncionales.⁷⁸

3.3.3 Soportes carbonáceos

Si bien los catalizadores por sí solos pueden ser muy efectivos, siempre existe una deficiencia en la sinergia en general para poder catalizar la reacción de manera eficiente, cuando se trata de perovskitas, un problema común es la baja conductividad que presentan, lo que es esencial para una transferencia de carga más eficiente. Se ha vuelto muy común emparejar el catalizador con una matriz ordenada que aumenta la actividad y la sinergia. Una muy conocida es, por supuesto, materiales compuestos completamente de carbono. El carbono en forma natural es normalmente una aglomeración de átomos desorganizados, sin embargo, ofrece la posibilidad de acomodar esos átomos en una red bien definida y organizada,⁷⁹ la flexibilidad para modificar la estructura permite un cambio en las propiedades del material. Los nanomateriales ofrecen materiales que mejoran ya sean propiedades térmicas, ópticas, vibratorias o mecánicas.

Entre los más conocidos se encuentran los MWCNT, que son rígidas láminas de grafeno enrolladas con propiedades electrónicas y mecánicas notables (**Figura 10**),⁸⁰ que normalmente están relacionadas con el diámetro y la helicidad, por lo que estas nanoestructuras poseen potencial significativo para aplicaciones novedosas. Una estrategia para mejorar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores es el dopado de la estructura con heteroátomos como el nitrógeno, ya que se ha demostrado que la introducción de heteroátomos aumenta la densidad del plano del borde, que se relaciona en gran medida a los sitios electroquímicamente activos.⁸¹ Inclusive, se han propuesto los MWCNT como catalizador para la ORR, donde está involucrada una reducción de sitio dual con el proceso de 2 electrones que ocurre seguido de una desproporción química de HO_2^- , este proceso es cinéticamente rápido en condiciones neutras y alcalinas.⁸² También está, por supuesto, la oxidación de láminas de grafeno que alteran la superficie con deformaciones, ofreciendo sitios más reactivos y mejorando la interacción con el dopado con nitrógeno, por lo que es otro material con potencial de formar materiales compósitos con catalizadores metálicos u óxidos metálicos.

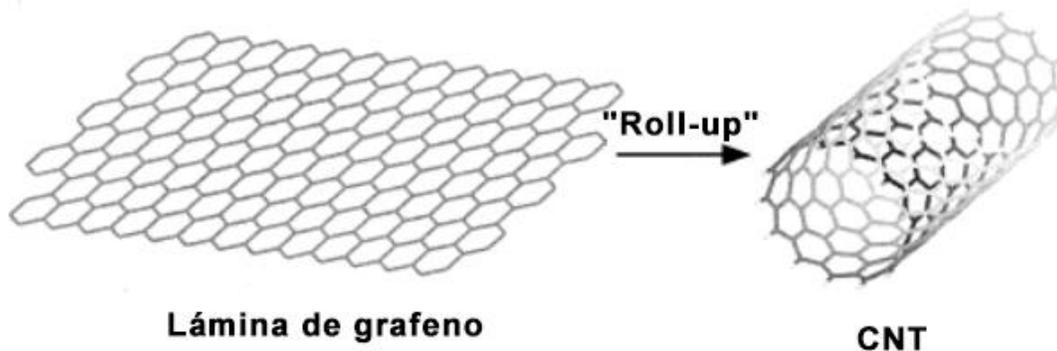


Figura 10. Ilustración esquemática de la formación de un MWCNT a partir de una lámina de grafeno.

3.4 Reacción de reducción de oxígeno

La ORR es una de las reacciones que ocurren en diferentes dispositivos de almacenamiento/conversión de energía, como las baterías metal-aire y las celdas de combustible. Es una de las reacciones más estudiadas por los investigadores ya que se encuentra presente en diferentes procesos.

La reacción puede ocurrir por dos rutas y son diferentes dependiendo del medio electrolítico donde se lleva a cabo el proceso, la primera puede referirse a una reducción parcial, que involucra dos electrones y la reducción total, que es la ruta de cuatro electrones. La **Tabla 4** muestra de manera resumida las reacciones de ORR en los diferentes medios con sus potenciales estándar.⁸³

Tabla 4. Reacciones de reducción de oxígeno en medio ácido,⁸⁴ medio alcalino,⁸⁵ y su potencial estándar.

ORR	Potencial estándar (V vs. SHE)	Medio electrolítico
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0.700	Ácido
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	Ácido
$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	-0.065	Alcalino
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0.401	Alcalino

Una situación conocida sobre la ORR es la cinética lenta que presenta, lo cual limita el desempeño de las baterías metal-aire, es por esto por lo que muchos grupos de investigación se dedican a la síntesis y evaluación de electrocatalizadores que buscan acelerar la reacción de manera selectiva. Como se mencionó anteriormente, hay un gran número de investigaciones sobre electrocatalizadores para la ORR, desde los que son a base de platino, los de nanocompuestos, de nanopartículas metálicas, materiales basados en grafeno y perovskitas,⁸⁶ a lo largo del tiempo se ha logrado mejorar la actividad de la reacción. En este trabajo se busca que la reacción completa sea favorecida, requiriendo menores sobrepotenciales, así como una alta reversibilidad, sin comprometer la estructura del electrocatalizador.

3.5 Reacción de evolución de oxígeno

La OER es un proceso electrolítico, en donde el agua se descompone en gases, principalmente oxígeno (en el ánodo) e hidrógeno (en el cátodo). La generación de hidrógeno es la prioridad de muchos investigadores, considerando que el hidrógeno gaseoso es uno de los combustibles más limpios y abundantes, por lo que se puede utilizar en las tecnologías renovables de conversión de energía limpia.⁸⁷ La OER es el proceso inverso de la ORR y al

igual que la ORR depende del medio electrolítico donde se lleve a cabo la reacción.⁸⁸ La **Tabla 5** resume las reacciones en ambos medios con su potencial termodinámico.

Tabla 5. Potenciales estándar de la OER en soluciones electrolíticas ácidas y alcalinas.

OER	Potencial estándar (V vs. SHE)	Medio electrolítico
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1.230	Ácido
$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	0.401	Alcalino

Sin embargo, también se determinó recientemente una ruta alternativa, la cual involucra la oxidación de una molécula de agua, transfiriendo un electrón, formando radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales son altamente reactivos, produciendo procesos de corrosión sobre el electrocatalizador o sobre los componentes de la batería metal-aire.⁸⁹

En las baterías recargables de metal-aire, el cátodo es el que lleva a cabo las reacciones que involucran la reducción y la evolución del oxígeno, cuando la batería se descarga ocurre la ORR, mientras que en el proceso de carga ocurrirá la OER. En ese sentido, diversos grupos de investigación se dedica al desarrollo de electrocatalizadores bifuncionales, con el objetivo de incrementar la actividad catalítica de ambas reacciones en una batería metal-aire, proporcionando una larga durabilidad, una alta capacidad y excelente eficiencia del dispositivo.

Al igual que la ORR, la OER también posee una cinética de reacción lenta, usualmente se requieren electrocatalizadores con una alta área superficial, ya que disminuyen los sobrepotenciales para obtener cierta densidad de corriente, introduciendo más sitios de reacción por unidad geométrica.⁹⁰ Entre los estudios catalíticos de la OER se pueden encontrar catalizadores a base de perovskitas,⁹¹ donde se relaciona las propiedades estructurales, las energías de enlaces, el número de electrones de los orbitales d con la actividad intrínseca del catalizador en relación con el metal de transición del sitio B. Uno de los metales que proporcionó los mejores resultados fue el Ni en la posición B. Un estudio de electrocatalizadores de Ru, Ir y Pt con soporte de carbono, tanto en nanopartículas, como en bulto, dio resultados similares. Las nanopartículas de Ru mostraron menores potenciales de pasivación comparado al material en bulto, sin embargo, sufrieron procesos de corrosión a potenciales de la OER, las nanopartículas de Pt sufrieron de desactivación y menor actividad comparado con el electrocatalizador en bulto

y las nanopartículas de Ir revelaron una alta actividad cercana a la del material en bulto y suficiente estabilidad.⁹² Zhuang *et al.* utilizaron nanocristales de Au en Co_3O_4 en estructura núcleo-coraza ($\text{Au@Co}_3\text{O}_4$), debido a que se reportó que el crecimiento del Co_3O_4 en un electrodo de oro mejora la actividad de la OER, ya que la alta electronegatividad del oro permite que el Co_3O_4 se oxide fácilmente,⁹³ el electrocatalizador de $\text{Au@Co}_3\text{O}_4$ exhibió una actividad catalítica 7 veces mayor a la del Co_3O_4 a un sobrepotencial de 0.35 V vs. RHE y casi tan alto como el nanocristales de Au.⁹⁴ Mohamed *et al.* observaron la influencia del carbono en la OER sobre perovskitas, utilizando carbón gráfico funcionalizado con acetileno, las perovskitas de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ dieron una actividad mejorada, los autores sugieren que esta actividad mejorada se debe a un efecto sinérgico entre el carbón y el óxido metálico.⁹⁵ Han *et al.* trabajaron con perovskitas basadas en hierro y demostraron que el metal de transición del sitio B tiene influencia en la estructura atómica y electrónica de los óxidos durante la electrocatálisis de la ORR, estas perovskitas mostraron una intercalación del oxígeno más difícil antes y una amorfización de la superficie durante la OER, lo cual previene la activación de la red de oxígeno.⁹⁶

3.6 Técnicas de caracterización fisicoquímica de materiales

En la síntesis y evaluación de materiales para aplicaciones en catálisis, es sumamente importante conocer las características y propiedades fisicoquímicas. Con los avances tecnológicos se han diseñado equipos avanzados, con el objetivo de estudiar la estructura y la composición de los materiales. Los electrocatalizadores a base de perovskita se componen de una red cristalina de pequeños átomos, en este caso, técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la difracción de rayos X (XRD) son técnicas que permiten observar propiedades fisicoquímicas y proporcionan un mejor entendimiento del efecto que tienen sobre la actividad catalítica de las reacciones.

3.6.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El SEM se utiliza para examinar la superficie de los materiales, utilizando un haz de electrones que se mueve a lo largo de su superficie. Los electrones de este haz generado se le conocen como electrones primarios, los cuales chocan con la superficie del material, lo cual

puede generar una variedad de fenómenos como la emisión de otros electrones o fotones de la superficie del material, estos electrones pueden ser colectados por un detector para formar una imagen, un patrón de difracción o un espectro químico. En esta técnica las principales señales que se colectan son dos, (i) los electrones retrodispersados (*backscattered*) y (ii) los electrones secundarios. Ambos son electrones que salen por la misma cara de donde se irradia la muestra. La composición y la topografía de la superficie afectan la generación, transporte y escape de los electrones y la imagen formada resulta de las diferentes intensidades recogidas en cada punto, cuando el haz se detiene brevemente dentro del área escaneada. En adición, se pueden dirigir los electrones utilizando campos electromagnéticos en sustitución de lentes reflectores en un microscopio de luz.

Entre menor sea la longitud de onda de los electrones, mayor es la resolución. Los equipos modernos de SEM pueden tener una resolución de hasta 1 nm. Para saber, una de las principales diferencias de este microscopio, con respecto al microscopio de transmisión electrónica (TEM), es que los materiales analizados mediante SEM pueden tener unos cuantos milímetros de grosor mientras que los de TEM deben ser de un grosor de 10 a 100 nm, además, la forma en la que se construye la imagen, etc.

Un diagrama esquemático del SEM se muestra en la **Figura 11**, los componentes son la fuente de los electrones, que es un filamento que puede ser un emisor termoiónico o una fuente de emisión de campo, los lentes condensadores, que se encargan de reducir el haz, y determina el tamaño final del haz y por lo tanto la resolución, las bobinas para rasterizar el haz y la apertura de lentes objetivo que determina su convergencia, el equipo adecuado para monitorear y enviar señales al microscopio resulta en la obtención de las imágenes de las muestras estudiadas de la manera que el usuario desee. A partir del mapeo de la muestra por SEM, se puede utilizar una técnica analítica que se llama espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), que se usa para el análisis elemental de la muestra y se basa en el principio de la capacidad de la radiación de alta energía para expulsar los electrones interiores de un átomo, permitiendo un conjunto de picos en el espectro emisión electromagnética. Debido a que los rayos X característicos tienen una energía específica para cada elemento, se puede llevar a cabo la identificación a partir de la energía máxima; y el contenido del elemento en el compuesto

se puede analizar a partir de la intensidad integrada del pico, lo que permite realizar análisis composicional de las muestras. Cabe señalar que cuando el estado excitado del átomo con un agujero cambia al estado basal, se puede emitir un electrón de Auger en lugar de la emisión característica de rayos X.⁹⁷ En general, la probabilidad de emisión de rayos X característicos aumenta conforme mayor sea el número atómico, mientras que la probabilidad de emisión de electrones Auger disminuye de forma complementaria. Por lo tanto, EDS es útil para la cuantificación de elementos pesados, especialmente cuando el contenido del elemento es pequeño.

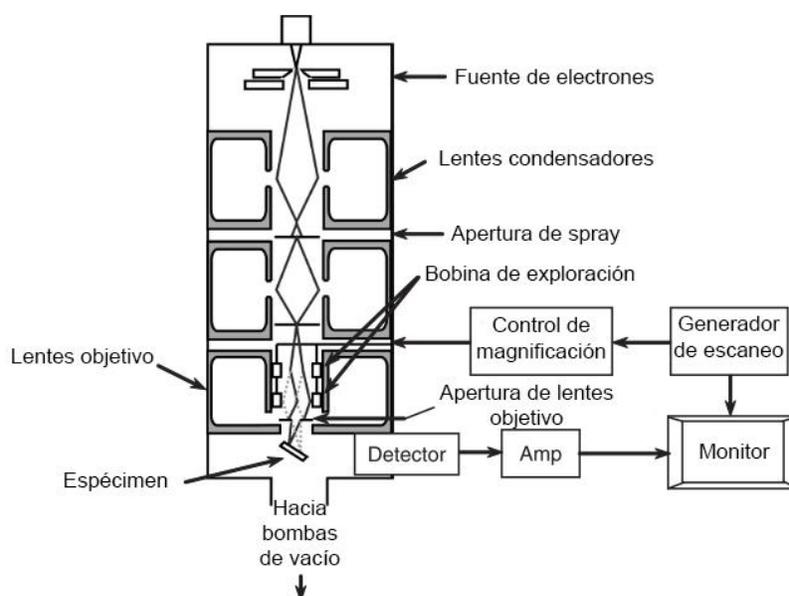


Figura 11. Diagrama esquemático de un microscopio SEM y sus componentes.⁹⁸

3.6.2 Difracción de rayos X (XRD)

La XRD consiste en la dispersión elástica de fotones rayos X en una red periódica. Esta técnica utiliza rayos de una longitud de onda muy pequeña, que posee la energía suficiente para penetrar sólidos. Esta técnica puede proveer información de la composición de estructura y fase cristalina de los materiales. Los rayos monocromáticos dispersados que están en fase, proveen una interferencia constructiva, mientras que los que no están en fase generan una interferencia destructiva. Uno de los principios fundamentales de esta técnica se encuentra en la ley de Bragg, que permite derivar los espacios de la red de un plano cristalino,⁹⁹ de acuerdo a la ecuación (12).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Donde n es el orden de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es el espaciamiento entre planos cristalinos y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano.

Los rayos dispersados por la muestra son recogidos por un detector, en el cual se forma un patrón con diferentes intensidades, a este se le conoce como el patrón de difracción. Esta información se puede cuantificar y permite obtener los parámetros de la celda unitaria, así como el grupo espacial. El difractor consiste de un transformador de potencial alto para el tubo de rayos X, el tubo catódico con filtro, un generador de rayos X altamente estable, un detector y el equipo que procesa los datos. La **Figura 12** muestra como el difractor obedece a la ley de Bragg.

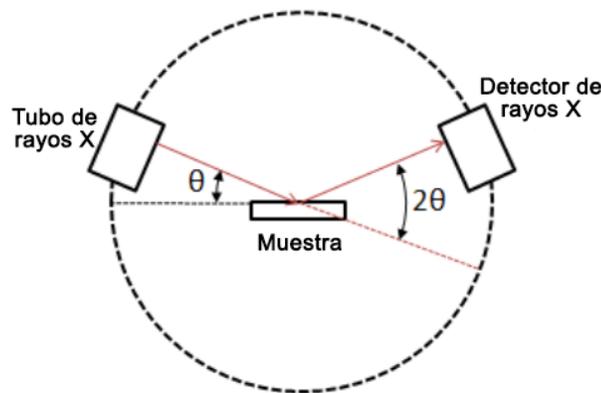


Figura 12. Diagrama esquemático del difractor de rayos X.¹⁰⁰

3.6.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica para medir cambios en la masa de una muestra mientras esta se somete a variaciones de temperatura de acuerdo con un programa de temperatura controlada. El más común de estos es el programa no isotérmico, en el cual la temperatura varía de manera lineal en relación con el tiempo. El equipo de medición se compone de una balanza analítica sensible y un horno programado electrónicamente. El arreglo más común es el horno en forma vertical con la muestra colgando de la balanza (ver **Figura 13**) y normalmente se encuentran encerrados dentro de un compartimento hermético de vidrio, sílice fundida o metal.¹⁰¹ Comúnmente los equipos manejan un intervalo desde temperatura ambiente

hasta 1000 °C. La velocidad de calentamiento comúnmente es de 1-20 °C min⁻¹. Las pruebas se llevan a cabo en una atmósfera gaseosa controlada que puede ser estática o dinámica.

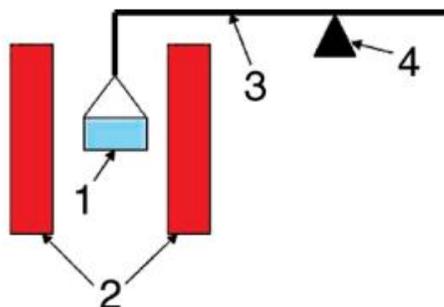


Figura 13. Ilustración esquemática de un arreglo vertical de equipo de TGA. 1) Portamuestras, 2) horno, 3) barra de equilibrio, 4) fulcro.¹⁰¹

Las muestras son sólidos o líquidos de baja volatilidad y la masa empleada es de 1-100 mg. Cuando se calienta o se enfría la muestra, el material puede sufrir varios cambios acompañado de una ganancia o pérdida de masa. Comúnmente al calentar la muestra hay una pérdida de masa, los procesos incluyen: degradación y/o descomposición, vaporización de líquidos, sublimación, reducción de óxidos metálicos, desorción de gases, etc. El resultado de la medición es una curva termogravimétrica que se presenta en forma integral o diferencial. En su forma integral (curva TG) el porcentaje de peso (en relación con el peso inicial de la muestra) se grafica contra el tiempo o temperatura, la forma diferencial (curva DTG) es la derivada de la curva TG con respecto al tiempo y también se grafica contra el tiempo o temperatura, esta curva presenta picos que ayudan a identificar de forma sencilla las pérdidas o ganancias de peso. A pesar de ser una técnica cuantitativa precisa, proporciona información cualitativa limitada, los cambios de masa observados se pueden asociar con productos específicos al conocer el mecanismo de descomposición del material o al tener alguna información de su composición. Por ejemplo, se puede predecir la presencia de un disolvente residual o humedad en el material observando una pérdida de masa en las proximidades de la temperatura de ebullición respectiva.

3.6.4 Análisis BET

Los nanomateriales tienen la propiedad particular de tener altas áreas superficiales que normalmente se requieren determinar para su futura aplicación. La teoría BET fue desarrollada

por Stephen Branauer, Paul Emmett y Edward Teller en 1938. Esta teoría es una extensión de la teoría de Langmuir, donde se relaciona la adsorción de la monocapa de moléculas de gas sobre una superficie sólida a la presión del gas de un medio sobre la superficie sólida a una temperatura fija. Sin embargo, esta teoría tiene sus defectos, considerando que solo es aplicable cuando los sitios activos en la superficie tienen la misma energía de adsorción y cada sitio solo puede absorber una molécula de gas, formando una monocapa. La teoría BET se extiende a la adsorción en multicapa, donde (i) las moléculas pueden adsorberse en capas infinitamente, (ii) las diferentes capas no interactúan y (iii) la teoría puede aplicarse a cada capa.¹⁰² La técnica experimental consiste en desgasificar la muestra para remover agua y otros contaminantes por medio de vacío a altas temperaturas, siempre y cuando la temperatura no dañe la estructura de la muestra, posteriormente se enfría la muestra con nitrógeno líquido y se mantiene a baja temperatura para una mayor interacción entre moléculas y superficie. El adsorbato se inyecta a la muestra con un pistón, antes y después de cada medición se debe calibrar el volumen muerto, para ello se usa gas helio como blanco, ya que el helio no se adsorbe en la muestra.

La ecuación BET (ecuación (13)) utiliza la información de los isotermas de Langmuir para determinar el área superficial, donde X es el peso del gas adsorbido a cierta presión relativa (P/P_0), X_m es la capacidad de la monocapa, lo cual es el volumen de gas adsorbido a temperatura y presión estándar (STP, 273 K y 1 atm), y C es una constante.

$$\frac{1}{X[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (13)$$

Al graficar la ecuación, se tiene una relación lineal positiva, donde se puede determinar X_m . La ecuación (14) se utiliza para calcular el área superficial específica S , donde N_A es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_m es el área de sección transversal del adsorbato y M_V es el volumen molar del gas.

$$S = \frac{X_m N_A A_m}{M_V} \quad (14)$$

3.7 Técnicas electroquímicas para el análisis de la actividad catalítica

La química electroanalítica se encarga de los métodos de medición de los fenómenos electroquímicos, la mayor parte de las técnicas están basadas en la medición de las intensidades de corrientes y/o potenciales de electrodo. Hoy en día han surgido muchas estrategias electroquímicas y gran parte usa algún tipo de electrodo que aplica una señal eléctrica que perturba el sistema para llevar a cabo un proceso. Este proceso produce una variable de respuesta, que con el equipo adecuado puede ser cuantificado. La **Tabla 6** muestra las técnicas electroquímicas más comunes, junto con la señal eléctrica que utiliza para perturbar el sistema, así como la gráfica que se obtiene del estudio. Estas técnicas en general ayudan a indicar propiedades fisicoquímicas del sistema y a determinar los procesos que ocurren en la interfase.

Tabla 6. Técnicas electroquímicas más comunes.

Técnica electroquímica	Señal de perturbación	Gráfica de respuesta variable (x vs. y)
Voltamperometría	Variación de potencial	Potencial vs. corriente
Cronoamperometría	Potencial constante	Tiempo vs. corriente
Cronopotenciometría	Corriente constante	Tiempo vs. potencial
Espectroscopia de impedancia electroquímica	Pulso sinusoidal con variación de frecuencia	Diagrama de Nyquist Diagrama de Bode

Las reacciones, ya sean de reducción o de oxidación, ocurren en la interfase que hay en superficie del electrodo y el medio electrolítico que contiene a las especies oxidadas y reducidas a cierta concentración, estas concentraciones pueden variar conforme transcurre la reacción. El proceso general de la reacción se divide en cinco etapas, (i) el transporte de las especies electroactivas desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, (ii) la adsorción de la especie, (iii) la transferencia de electrones entre el electrodo y la especie, (iv) la desorción del producto de la reacción y (v) el transporte del producto desde el electrodo hacia el seno de la solución.¹⁰³

Por otro lado, el analito viaja hacia la superficie del electrodo debido al transporte de masa. Existen tres tipos de mecanismos para el transporte de masa, por difusión, por convección y por migración. La difusión ocurre cuando existe un gradiente de la concentración de una especie, el flujo de masa se establece en dirección donde la concentración es alta, hacia donde

es baja, en muchos casos se puede asumir que la concentración sobre la superficie del electrodo es cero, por lo que a la región donde hay un gradiente de concentración se le conoce como la capa de difusión. Este proceso de transporte de masa tiene influencia sobre la corriente farádica.

La convección ocurre cuando la solución se mueve de manera mecánica para transportar las especies hacia el electrodo (convección forzada) o cuando existe el movimiento de masas de solución por procesos convectivos (convección no forzada).

La migración ocurre cuando las especies viajan a la superficie del electrodo por un diferencial de potencial eléctrico, este tipo de mecanismo solo aplica para especies electroactivas.

Cuando se aplica un cierto potencial que favorece la reacción de reducción u oxidación, la concentración inicial de la especie electroactiva que se encuentra en el seno de la solución va disminuyendo conforme se acerca a la superficie del electrodo, este cambio de concentraciones produce un potencial, el cual es el potencial de electrodo y este se determina a partir de la ecuación de Nernst (ecuación (15)).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (15)$$

Donde E es el potencial de electrodo, E^0 es el potencial estándar de la reacción, R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K), n es el número de electrones transferidos en la reacción y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}). La aplicación de potencial a un sistema para que ocurra una reacción es una de las ideas detrás las técnicas de estudio electroquímico. Perturbar el sistema para producir una respuesta que con el equipo adecuado puede ser cuantificado y analizado para indicar los procesos que ocurren. A continuación, se describen las distintas técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría de barrido lineal (LSV), cronoamperometría (CA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

3.7.1 Voltamperometría

Cuando el analito se oxida o reduce ocurre un flujo de electrones desde el electrodo de trabajo al contra electrodo o viceversa, generando un flujo de intensidad de corriente, el cual es mayor que cuando el sistema está en equilibrio, a esta intensidad de corriente se le llama corriente farádica y está asociado a todos los procesos redox que ocurren en el sistema electroquímico. El potencial de un electrodo afecta el estado termodinámico en que se encuentra el analito en la superficie, así como su concentración, y por lo tanto, afecta el valor de la intensidad de corriente que se mide. La voltamperometría es una técnica donde se varía el potencial del electrodo con respecto del tiempo y como respuesta se obtiene una corriente que depende del potencial del electrodo aplicado. Cuando se inicia desde un potencial inicial (E_i) menor a un potencial final (E_f) mayor, se monitorea un proceso de oxidación, mientras que cuando se inicia a un E_i mayor con respecto a un E_f menor, se monitoriza el proceso de reducción. La intensidad de corriente de un proceso anódico y el sentido del barrido es positiva, de acuerdo a la convención de la IUPAC. Mientras que la intensidad de corriente de un proceso catódico y el sentido del barrido es negativa, de acuerdo a dicha convención. La variación del potencial con respecto al tiempo se le conoce como velocidad de barrido, por lo general se mide en milivoltios por segundo (mV s^{-1}) y en una gráfica de tiempo vs. potencial la velocidad del barrido representa la pendiente.

Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

En esta técnica el cambio de E_i a E_f varía de manera lineal con respecto del tiempo en un solo sentido, anódico o catódico. En esta técnica se realiza el estudio de un proceso electroquímico en específico (oxidación o reducción), midiendo la actividad electroquímica, dependiendo del potencial aplicado (relacionado con la energía de activación del proceso redox) y de la intensidad de corriente alcanzada (asociada a la velocidad de reacción). El potencial del electrodo es el que dirige el avance de una reacción electroquímica dada, sin embargo, hay sistemas que requieren energía adicional para que ocurra un proceso, a esta energía adicional se le conoce como sobrepotencial y se puede relacionar con una medida de la desviación que hay en el sistema. La técnica de LSV permite determinar los sobrepotenciales, y por lo tanto, puede evaluar la actividad catalítica de diferentes materiales para una reacción dada, a valores más

bajos de sobrepotencial, menor es la energía de activación requerida. Los mecanismos de transporte de masa también tienen influencia sobre la respuesta de los voltamperogramas, por ejemplo, en el mecanismo de la difusión se puede definir una región en la que existe un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo hasta el seno de la solución, entre mayor sea el gradiente, mayor será el pico de corriente. Por otro lado, en el mecanismo de convección, la especie electroactiva se mueve mediante la acción mecánica, si el flujo de masa es continuo, el espesor de la capa de difusión dependerá de la velocidad de transporte del analito, y la respuesta del voltamperograma se manifiesta en forma de una meseta, en la cual la intensidad de corriente se vuelve independiente del potencial del electrodo, a estas condiciones se le conoce como intensidad de corriente límite.

Voltamperometría cíclica (CV)

La CV es una técnica complementaria a la LSV, en la cual se impone un potencial inicial (E_i), el cual varía a un potencial (E_1), si el valor de E_1 es mayor, se monitorea un proceso de oxidación, si el valor de E_1 es menor se monitorea un proceso de reducción. Una vez que ha alcanzado el valor de E_1 , se invierte el sentido del análisis, imponiendo una señal de potencial E_2 . Este proceso se realiza un número n de veces, donde n representa el número de ciclos que se estará ejecutando el análisis. En la técnica de CV se monitorean ambos procesos, esta técnica se emplea comúnmente para determinar la reversibilidad de una reacción y también puede proporcionar información sobre el mecanismo del proceso,¹⁰⁴ la **Figura 14a** muestra la gráfica de tiempo vs. potencial para la LSV y la **Figura 14b** de la CV.

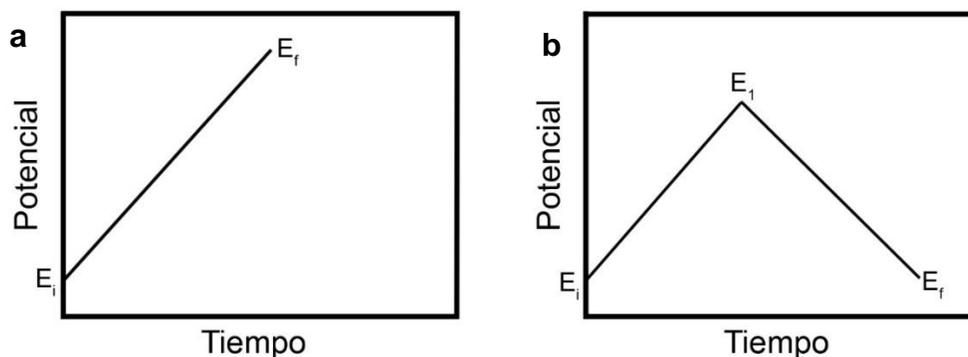


Figura 14. Gráficas de tiempo vs. Potencial (señales de perturbación) para las técnicas de a) LSV y b) CV.

En CV es común estudiar el mecanismo de reacción de pares redox, algunos de ellos se pueden clasificar como pares redox reversibles, debido a que cumplen con un conjunto de criterios, tales como (i) las intensidades del pico anódico (I_{pa}) y pico catódico (I_{pc}) son de la misma magnitud, (ii) la separación de potencial de pico anódico (E_{pa}) y potencial de pico catódico (E_{pc}) es igual a $\frac{0.059}{n}$, (iii) los potenciales de pico son independientes de la velocidad de barrido y (iv) las intensidades aumentan de manera proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$).¹⁰⁵ La **Figura 15** muestra el voltamperograma de un sistema reversible del par redox ferricianuro/ferrocianuro.

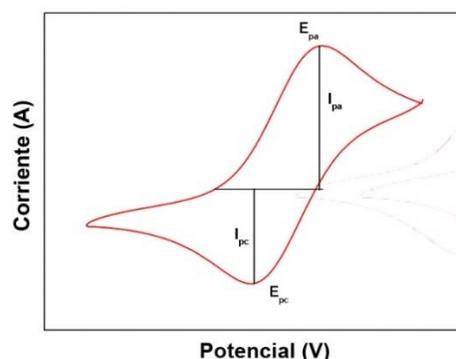


Figura 15. Voltamperograma de un sistema típico de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.¹⁰⁶

3.7.2 Cronoamperometría (CA)

La técnica de CA se encarga de medir la corriente de la celda electroquímica en función del tiempo mientras se mantiene un potencial de electrodo constante. Este método se utiliza mucho en el estudio de sensores electroquímicos selectivos para medir el cambio de corriente conforme se adiciona analito a la solución. También ayuda a determinar la estabilidad del electrodo a largo plazo. En el caso de catalizadores, la técnica de CA puede ayudar a determinar procesos de desactivación en la superficie del catalizador.

3.7.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La EIS es otra técnica electroanalítica muy poderosa para medir propiedades eléctricas y de transporte de un material. La impedancia es un concepto amplio de resistencia, que es aplicable a circuitos reales que muestran un comportamiento más complejo, a diferencia de

circuitos con resistores ideales que obedecen la ley de Ohm. En este tipo de sistemas se consideran fenómenos capacitivos e inductivos propios de los fenómenos electroquímicos. Se aplica una perturbación sinusoidal de un potencial y la respuesta es una señal de corriente alterna. La señal de excitación obedece la ecuación (16).

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (16)$$

Donde E es el potencial resultante del tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial y la relación con la frecuencia f es:

$$\omega = 2\pi f \quad (17)$$

Mientras que la señal de respuesta es desplazada en fase (ϕ) y obedece la ecuación (18).

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (18)$$

La ley de Ohm aplicada a estas expresiones introduce el concepto de impedancia:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (19)$$

Mediante la relación de Euler (ecuación (20)) la ecuación (19) se reescribe en la ecuación (21).

$$e^{j\phi} = \cos \phi + j \sin \phi \quad (20)$$

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0}{I_0} e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (21)$$

Esta relación produce un número complejo que es la impedancia y está compuesta de una parte real (asociada con la resistencia eléctrica) y una parte imaginaria (asociada con la reactancia eléctrica), si se grafica la impedancia real (Z_{real}) en el eje x y la impedancia imaginaria (Z_{im}) en el eje y se tiene el diagrama de Nyquist. Cada punto en este diagrama se encuentra a una frecuencia diferente, la información a altas frecuencias está hacia la izquierda y de bajas frecuencias hacia la derecha.¹⁰⁷ La EIS comúnmente utiliza un circuito eléctrico equivalente que representa los procesos en la interfase electroquímica que es denominado “Circuito de Randles”, la **Figura 16** ilustra el diseño de este circuito, el cual consiste de una resistencia de una solución electrolítica (R_s), una resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo-solución

(R_{CT}), una capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) y un elemento de difusión W también conocido como elemento Warburg.

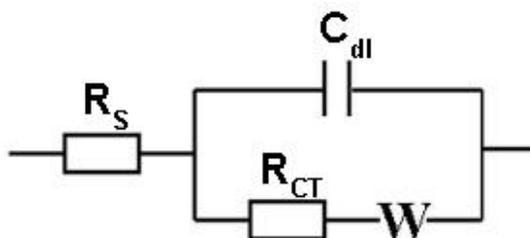


Figura 16. Circuito equivalente de Randles.

3.8 Parámetros y conceptos para la evaluación electroquímica de catalizadores

La evaluación de la actividad catalítica de electrocatalizadores involucra conceptos y parámetros que son obtenidos a partir de la información proporcionada por las técnicas electroquímicas que se mencionaron anteriormente, a continuación, se definen varios conceptos que son claves a largo de este estudio de electrocatalizadores.

3.8.1 Potencial de activación

El potencial de activación (E_{act}) no tiene una definición exacta, o un método de cálculo exacto por lo que los resultados en las investigaciones tienden a ser un poco arbitrarias. Se puede definir que E_{act} es el potencial de electrodo donde se manifiesta la corriente farádica o cuando el comportamiento de la corriente se desvía de la línea base. En este caso la ORR, que es un proceso catódico, muestra corrientes negativas, por lo cual se considera que el potencial de activación es cuando la corriente cambia de signo positivo a negativo.

3.8.2 Potencial de media onda

El potencial de media onda ($E_{1/2}$) es el potencial donde la intensidad de corriente es igual a la mitad de la intensidad de corriente límite (i_{lim}) de un voltamperograma bajo condiciones de rotación.

3.8.3 Densidad de corriente y densidad de corriente límite

La densidad de corriente (J) es el flujo de la intensidad por una unidad de área, en este caso está normalizada al área superficial del electrodo. Este parámetro se relaciona con la

velocidad de conversión y es un indicador crucial de la actividad catalítica, este se mide en amperes sobre metro cuadrado o miliamperes sobre centímetro cuadrado ($A\ m^{-2}$ o $mA\ cm^{-2}$).

Por otro lado, se mencionó anteriormente que el transporte de masa afecta la respuesta voltamperométrica de sistemas electroquímicos, en el caso de procesos controlados por el mecanismo de convección, el flujo continuo de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo manifiesta una meseta, donde el valor de la corriente no depende del potencial aplicado, pero depende de la velocidad de rotación del electrodo, esto se observa en forma de una meseta en el voltamperograma y bajo estas condiciones, se puede realizar algunos análisis de interés en el sistema electroquímico, como es el análisis de Koutecky-Levich, el cual se discutirá posteriormente.

Densidad de corriente de intercambio

Este es un parámetro que define la actividad intrínseca de un catalizador y es obtenido a partir del análisis de Tafel, el cual se discutirá posteriormente. La densidad de corriente de intercambio es una medida de disposición de un electrodo para proceder con la reacción electroquímica. Si la densidad de corriente de intercambio es alta, la superficie del electrodo es más activa. La densidad de corriente de intercambio en reacciones electroquímicas es análoga a la constante de velocidad en reacciones químicas. Pero a diferencia de la constante de velocidad, la densidad de corriente de intercambio depende de la concentración de la especie electroactiva.

3.8.4 Coeficiente de transferencia electrónica

También conocido como coeficiente de simetría, es un valor fraccionario ($0 < \alpha < 1$) que indica la proporción de la energía que se transfiere al estado de transición de la reacción. Un valor de 0.5 significa que la energía se reparte equitativamente hacia ambos estados de transición de las reacciones, por lo que la especie de interés en un proceso redox requiere el mismo sobrepotencial para reducirse u oxidarse. La **Figura 17** proporciona una idea de la variación de las curvas de sobrepotencial-corriente dependiendo del valor del coeficiente de transferencia electrónica, y muestra como la oxidación o la reducción son favorecidas para valores de $\alpha > 0.5$ y $\alpha < 0.5$, respectivamente.

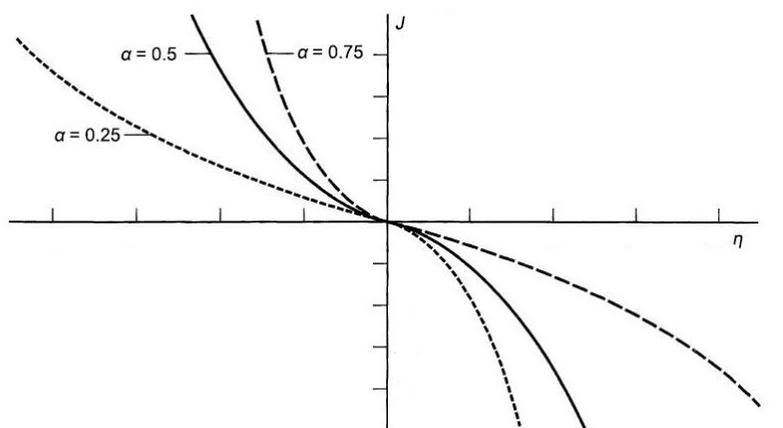


Figura 17. Efecto del coeficiente de transferencia de carga en las curvas de sobrepotencial-corriente.

3.9 Electrodo de disco rotatorio

La conversión de los reactivos sobre el electrodo requiere el suministro continuo de los reactivos y la remoción del producto, en estos procesos es fundamental la comprensión de los fenómenos de transporte de masa. Anteriormente se mencionó que el transporte de masa de los reactivos en un sistema electroquímico ocurre por difusión, convección y/o migración. La difusión es el movimiento de las especies debido a un gradiente de concentración, la migración debido a un gradiente potencial eléctrico y la convección se relaciona con el movimiento de masas del fluido, debido a un elemento mecánico externo o a efectos térmicos.

Un electrodo de disco rotatorio (RDE) se compone de un rotor, al cual se conecta el electrodo y un controlador de la velocidad de rotación, este dispositivo permite imponer un flujo de solución constante totalmente definido, en donde el transporte de masa ocurre principalmente por convección.¹⁰⁸ El RDE consiste en un disco pulido y cubierto de una funda aislante (comúnmente teflón). Esta estructura se rota sobre un eje perpendicular a la superficie de contacto del electrodo, este flujo hidrodinámico bajo régimen laminar transporta un flujo constante de la especie desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, tal como se muestra en la **Figura 18**. Bajo estas condiciones, el flujo de la especie electroactiva es constante, por lo que la respuesta en el voltamperograma se visualizará como una meseta, en la cual la intensidad de corriente es independiente del potencial del electrodo.

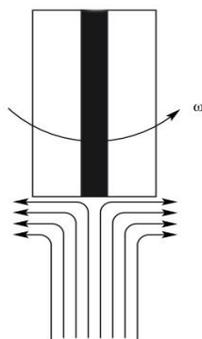


Figura 18. Patrón de flujo de la solución por efecto de la rotación del RDE.¹⁰⁸

El análisis de Levich se utiliza en sistemas controlados por la transferencia de masa, bajo condiciones hidrodinámicas en régimen laminar, el RDE puede utilizarse para estudiar sistemas electroquímicos a diferentes velocidades de rotación, de donde se pueden calcular propiedades termodinámicas interesantes.

3.10 Análisis Koutecky-Levich (KL)

Las reacciones químicas que presentan una cinética lenta, donde la velocidad de transporte de masa de las especies es más lenta que el proceso de transporte de carga son susceptibles de estudiarse bajo condiciones hidrodinámicas.

Al aplicarse las técnicas voltamperométricas bajo condiciones hidrodinámicas en los sistemas electroquímicos descritos anteriormente, la respuesta exhibe tres regiones diferentes donde hay influencia de ciertos fenómenos. En la primera región la intensidad o densidad de corriente se encuentra controlada por el proceso de transferencia de carga (región cinética), la característica de esta región es que la corriente depende del potencial aplicado en el electrodo y es independiente de la velocidad de rotación del electrodo. La segunda región, donde la intensidad de corriente es afectada por los procesos de transferencia de carga y transporte de masa, esta región también se le denomina como la región mixta. Finalmente, la tercera región, la intensidad de corriente es gobernada por el transporte de masa, ya que la intensidad de corriente es independiente del potencial del electrodo, pero varía con la velocidad de rotación del electrodo, en esta región se visualiza una meseta. En la **Figura 19** se muestra una curva de polarización donde se exhiben estas tres regiones.

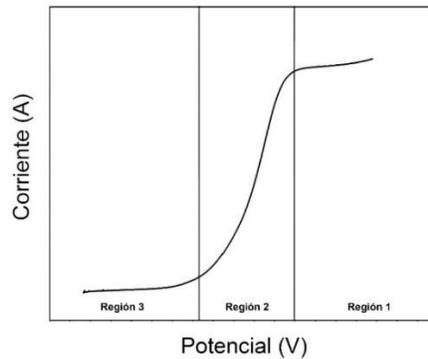


Figura 19. Ejemplo de una curva de polarización con las tres regiones de control cinético (región 1), control mixto (región 2) y control por transferencia de masa (región 3).

Los procesos electroquímicos controlados por la transferencia de masa pueden estudiarse mediante la ecuación de Koutecky-Levich, siempre y cuando sean procesos con una cinética de primer orden, en estado estacionario y bajo condiciones de flujo laminar para la difusión de las especies, en el análisis bajo estas condiciones se pueden relacionar linealmente el inverso de la densidad de corriente con las densidad de corriente por el transporte de masa (J_L) y la densidad de corriente cinética (J_K).

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{J_L} \quad (22)$$

Este análisis es aplicable cuando la velocidad de la reacción de interés es limitada por la combinación del transporte de masa y una cinética lenta, para lo cual se requiere el estudio de voltamperometría, utilizando un electrodo de disco rotatorio. Este análisis se basa en la ecuación de Levich, el cual relaciona la corriente limitada por el transporte de masa (Región 3) y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.¹⁰⁹ En el caso de la ORR, la densidad de corriente por el transporte de masa del oxígeno se describe por la ecuación (23):

$$J_L = 0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (23)$$

Donde n es el número total de electrones transferidos por molécula de O_2 , D_{O_2} es el coeficiente de difusión de O_2 ($cm^2 s^{-1}$), ν es la viscosidad cinemática de la solución ($cm^2 s^{-1}$), C_{O_2} es la concentración de saturación (solubilidad) de O_2 en la solución electrolítica, y ω en este caso es la velocidad de rotación del electrodo ($rad s^{-1}$). Todos los valores, a excepción de la

velocidad de rotación, son valores constantes a una temperatura y presión determinada. La ecuación (22) puede ser reescrita como:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}}\omega^{-1/2} \quad (24)$$

Si se grafica el recíproco de la densidad de corriente límite contra el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación, de acuerdo con la ecuación (25), se obtiene lo que se le conoce como Pendiente KL, el cual tiene un valor de b .

$$\frac{1}{J} = a + b\omega^{-1/2}; \quad b = \frac{1}{0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}} \quad (25)$$

A partir de una serie de voltamperogramas con diferente velocidad de rotación y el inverso de la densidad de corriente límite se puede obtener una expresión en la que se puede determinar parámetros cinéticos y mecanísticos importantes, tales como el número de electrones transferidos y la densidad de corriente cinética, la cual está relacionada con la constante de velocidad de reacción.

3.11 Pendiente Tafel

Una manera de evaluar el desempeño de los catalizadores tanto en la ORR, como en la OER, es a través de la ecuación de Tafel, ya que esta permite calcular parámetros termodinámicos de gran importancia como lo es el coeficiente de transferencia electrónica (α) y la densidad de corriente de intercambio (J_0), asimismo, los valores de la pendiente Tafel permite comparar el mecanismo por el cual se llevan a cabo las respectivas reacciones. La ecuación de Tafel relaciona linealmente el logaritmo de la densidad de corriente con el sobrepotencial (η), esta ecuación deriva de la ecuación de Butler-Volmer, que es ecuación fundamental de la cinética electroquímica.

$$\eta = a + b \log(J) \quad (26)$$

Donde b es la pendiente, a es el intercepto y J es la densidad de corriente.

A partir de la ecuación de Butler-Volmer, la ecuación (27) se puede reescribir para el proceso catódico y anódico de la siguiente manera:

$$\text{Catódico: } \eta = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log(J_0) - \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log(J) \quad (27)$$

$$\text{Anódico: } \eta = -\frac{2.303RT}{\alpha nF} \log(J_0) + \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log(J) \quad (28)$$

Donde n es el número de electrones transferidos en la etapa determinante, J_0 es la densidad de corriente de intercambio y las otras constantes que se discutieron en la sección anteriormente. Para el proceso catódico α y J_0 se puede despejar de la siguiente manera:

$$\alpha = -\frac{2.303RT}{bnF} \quad (29)$$

$$J_0 = 10^{\frac{\alpha \alpha nF}{2.303RT}} \quad (30)$$

Y para el anódico:

$$\alpha = \frac{2.303RT}{bnF} \quad (31)$$

$$J_0 = 10^{-\frac{\alpha \alpha nF}{2.303RT}} \quad (32)$$

Para realizar el análisis por la ecuación de Tafel es necesario considerar únicamente los efectos de la transferencia de carga y se caracteriza por no tener cambios en la densidad de corriente por efectos de difusión, por lo que este análisis se realiza en la región cinética (Región I mostrada en la **Figura 19**). Con la pendiente se puede deducir si el paso determinante involucra una transferencia de electrones o no, al igual que el número de pasos electroquímicos que le proceden. La **Figura 20** muestra las pendientes Tafel anódica y catódica de una reacción modelo del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, donde $\alpha = 0.5$. A partir de la pendiente e intercepto determinados experimentalmente, se puede calcular α y J_0 que se define como la densidad de corriente cuando $\eta = 0$, que representa la actividad intrínseca de los catalizadores en condiciones de equilibrio.

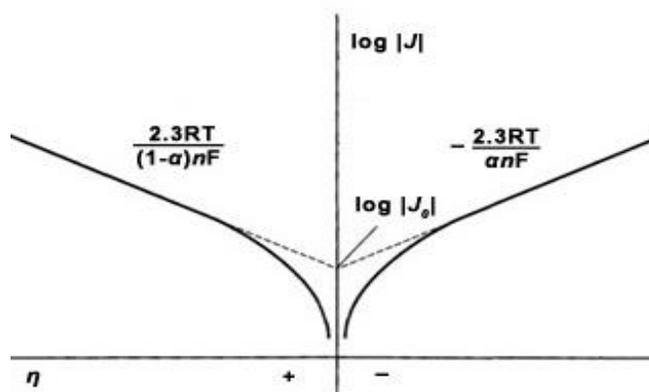


Figura 20. Gráfica de Tafel para el proceso anódico y catódico del sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ con $\alpha = 0.5$.¹¹⁰

3.12 Electrocatalizadores bifuncionales para la ORR y la OER

Los catalizadores de baterías metal-aire deben de desempeñar de manera eficiente el proceso de la ORR y la OER con la finalidad de obtener la mayor densidad de potencia durante el ciclo de descarga y mejorar la estabilidad durante el ciclo de carga.

Kong *et al.* reportaron un compuesto de nanopartículas de Ir-IrO₂ como soporte para Pt (Pt/Ir-IrO₂) para la ORR y la OER en medio ácido.¹¹¹ Mediante microscopía TEM se observó que las nanopartículas de Ir estaban dispersas uniformemente en la superficie de IrO₂ (**Figura 21a**). En la **Figura 21b** se observó que el Pt también se dispersó sobre el soporte de Ir-IrO₂.

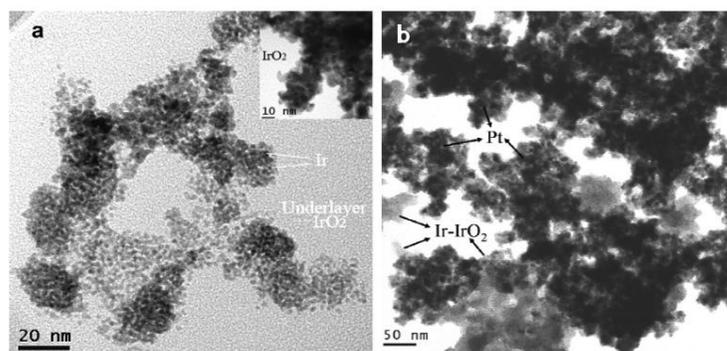


Figura 21. Imágenes TEM de a) Ir-IrO₂ y b) Pt/Ir-IrO₂ a alta resolución.¹¹¹

La actividad electrocatalítica del Pt/Ir-IrO₂ se evaluó con respecto a la del Pt/IrO₂ para la ORR y la OER. En la **Figura 22a** se muestra que el catalizador Pt/Ir-IrO₂ alcanzó un valor

mayor de densidad de corriente y un potencial de media onda más positivo que el catalizador Pt/IrO₂, por lo que se considera que el Pt/Ir-IrO₂ es un mejor catalizador para la ORR. Mientras que en la OER, la actividad catalítica es muy similar en ambos catalizadores (**Figura 22b**), ya que tienen el mismo sobrepotencial de activación y prácticamente la misma pendiente Tafel.¹⁰⁵ Aunque ambos catalizadores mostraron alta actividad catalítica y buena estabilidad, el uso de estos metales nobles representa un alto costo, si se desearan utilizar en una aplicación práctica, como en baterías metal-aire.

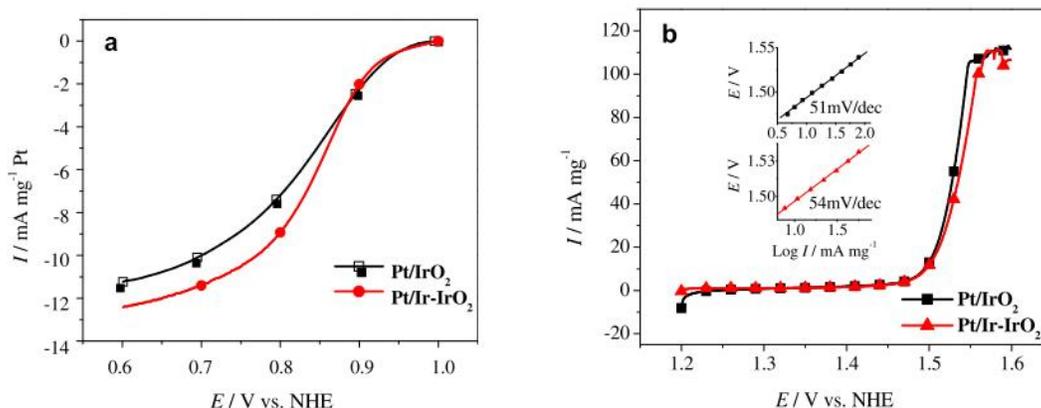


Figura 22. Curvas de polarización de Pt/IrO₂ y Pt/Ir-IrO₂ para la a) ORR a una velocidad de rotación de electrodo de 1000 RPM y solución saturada con O₂, b) OER (las pendientes de Tafel aparecen como inserto), ambas reacciones se realizaron en H₂SO₄ 0.5 M a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹.¹¹¹

Prabu *et al.* utilizaron nanopartículas de CoMn₂O₄ soportadas sobre óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (CMO/N-rGO) por un método hidrotérmal.¹¹² Los resultados se compararon con el mismo compuesto con óxido de grafeno sin dopar (CMO/rGO). En la **Figura 23** se muestran los patrones de difracción de XRD de ambos materiales, donde se confirma la formación de una fase única de CoMn₂O₄, todas las señales fueron indexadas a una estructura tetragonal.

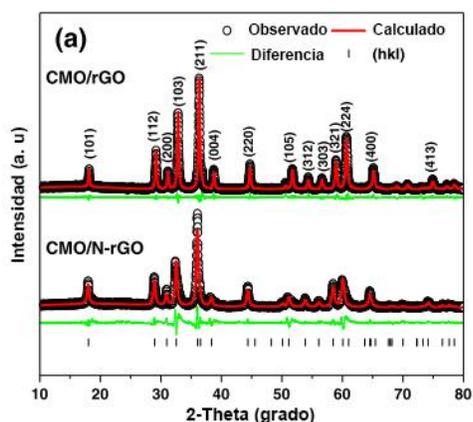


Figura 23. Patrones de XRD de CMO/rGO y CMO/N-rGO.¹¹²

En las curvas de polarización de la **Figura 24**, se puede observar que el E_{act} y $E_{1/2}$ de CMO/N-rGO fueron más positivos que el de CMO/rGO (0.90 V y 0.80 V vs. RHE para CMO/N-rGO), lo cual sugiere que el dopado con nitrógeno cataliza la reducción del oxígeno a menor energía de activación. También se calcularon el número de electrones transferidos a partir de las pendientes del análisis KL, en ambos catalizadores se observó un número cercano a cuatro electrones.

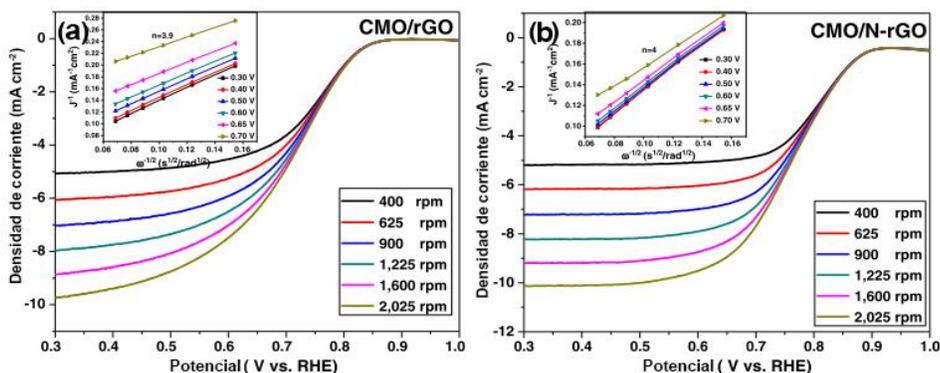


Figura 24. Curvas de polarización para la ORR a diferentes velocidades de rotación de electrodo y pendientes Koutecky-Levich a diferentes potenciales (inserto) de a) CMO/rGO y de b) CMO/N-rGO en KOH 0.1 M saturado con O_2 a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .¹¹²

Para la OER, CMO/N-rGO dio un sobrepotencial de 1.66 V vs. RHE en una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} mientras que CMO/rGO fue de 1.67 V vs. RHE, ambos valores

fueron más bajos que de otros catalizadores, lo cual sugiere una buena actividad catalítica para la evolución de oxígeno (**Figura 25**).

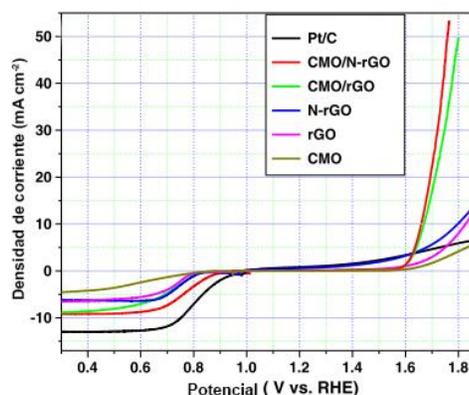


Figura 25. Curvas de polarización del electrodo de oxígeno de diferentes materiales a una velocidad de rotación de 1600 RPM en KOH 0.1 M saturado con O₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹.¹¹²

Qian *et al.*¹¹³ obtuvieron una red metal-orgánica de Zn, N y B como precursores para sintetizar materiales de carbono porosos dopados (BNPC) y libres de metales como electrocatalizadores para ORR y OER. El material BNPC-1100 mostró un E_{act} para la ORR de 0.894 V vs. RHE (**Figura 26a**) y el número de electrones fue cercano a cuatro (> 3.6), mientras que el potencial para una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² en la OER fue de 1.55 V vs. RHE, que fue menor al de un catalizador de RuO₂ (**Figura 26b**). Las pruebas de durabilidad fueron mejores que las de Pt/C comercial.

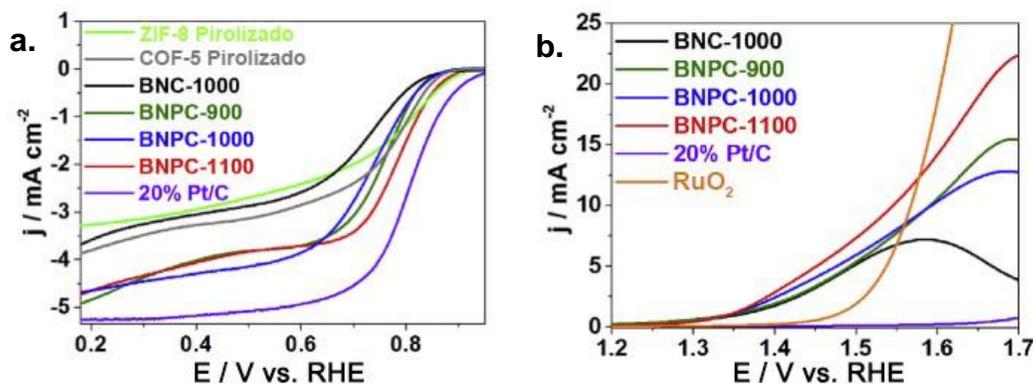


Figura 26. Curvas de polarización de los diferentes catalizadores para la a) ORR a una velocidad de rotación de electrodo de 1600 RPM en 0.1 M KOH (sat. O₂) y b) la OER en KOH 6 M.¹¹³

3.12.1 Electrocatalizadores bifuncionales a base de perovskitas

Se mencionó anteriormente que los electrocatalizadores a base de óxido de metales con estructura tipo perovskita son materiales prometedores para la catálisis de la ORR y la OER. Se han reportado el uso de estos materiales para formar compósitos, con el Co_3O_4 .¹¹⁴⁻¹¹⁶ También se ha estudiado el rol catalítico de ciertos óxidos y algunos mostraron una actividad para la ORR muy baja, comparada con electrodos de compósitos, mientras que en la OER fue similar a la de estos electrodos, de aquí se introduce el concepto de aditivos conductores.¹¹⁷

Los óxidos que más potencial y trabajo han tenido en electrocatálisis para la ORR y OER han sido los que utilizan La en el sitio A (LaBO_3). Se han realizado diversos estudios en los que se varía las proporciones de La con otros metales, así como las proporciones del metal de transición en el sitio B para analizar el efecto sobre la actividad de las ORR y OER. Por ejemplo, Sun *et al.* utilizaron una perovskita tipo $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_3$ con $x = 0, 0.05, 0.10$. En este estudio se comprobó que el incremento de Ni aumenta el número de vacancias de oxígeno, y por lo tanto, la actividad catalítica aumenta en estos catalizadores.¹¹⁸

Los óxidos de lantano-níquel (LaNiO_3) favorecen la interacción covalente de los orbitales 2p de O^{2-} en los enlaces σ de los orbitales e_g de los iones Ni^{III} de bajo espín.¹¹⁹ Por lo tanto, mejoran la actividad catalítica para la ORR y la OER, siempre y cuando la superficie del níquel retenga el estado de oxidación Ni^{III} .

Zhang *et al.* reportaron una perovskita de LaNiO_3 dopada con Fe ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$), los autores reportan que la sustitución de este metal reprime la formación de Ni^{II} en la superficie de la perovskita, por lo que se favorece el enlace Ni-O.¹²⁰ En los patrones XRD, LaNiO_3 mostró una estructura romboédrica, mientras que $\text{LaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ una estructura cubica, comparando la información de las perovskitas con $x = 0, 0.1, 0.2$, con la base de datos de XRD de polvos se demostró una sustitución parcial de Ni por Fe que no produce una segunda fase NiO, sin embargo este se separó para $x = 0.6$ (**Figura 27**), esto sugiere que el dopado entre 0-0.2 evita la formación de NiO. En las imágenes de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) todos polvos fueron aglomerados y el tamaño de partícula disminuyó de ~ 200 nm a ~ 100 nm con el aumento del dopado de Fe.

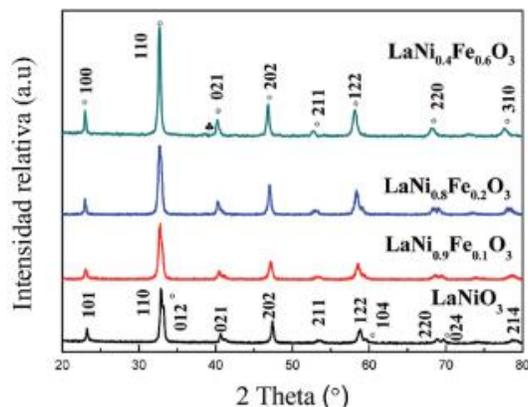


Figura 27. Patrones de difracción de XRD de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.6$), (\clubsuit) NiO .¹²⁰

En el estudio de la ORR la actividad catalítica aumenta con la cantidad de dopado de Fe, pero disminuye a $x = 0.6$, mientras que en el análisis KL para $x = 0.2, 0.6$ el número de electrones calculados fue de 3.7 y 3.9, respectivamente. Por otro lado, la perovskita con $x = 0.2$ dio el potencial de activación más positivo (**Figura 28a**). En lo que respecta a la OER, la perovskita con $x = 0.2$ mostró un E_{act} de 0.6 V vs. SCE, la mejor actividad se puede asociar al aumento de la transferencia de electrones con el dopado desde el oxígeno de la superficie a la red de Ni (**Figura 28b**).

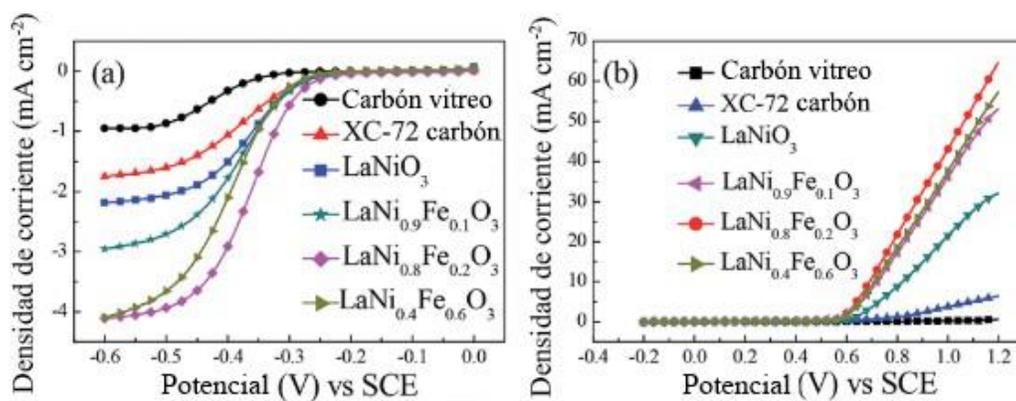


Figura 28. Curvas de polarización de las perovskitas y materiales de carbono para a) ORR a una velocidad de rotación de 1600 RPM en KOH 0.1 M saturado en O_2 a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} y para b) OER en KOH 0.1 M a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .¹²⁰

Estos óxidos a pesar de ser materiales prometedores para la ORR no tienen buena actividad hacia la OER, además, presentan otras desventajas que se ya se mencionaron anteriormente, como es la conductividad, por lo que es necesario introducir un material soporte/dispersante para mejorar la conductividad y obtener una mejor dispersión de las partículas de perovskitas. Un estudio realizado por Miyazaki *et al.* en donde sintetizaron en un solo paso compósitos de nanopartículas de perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) y nanotubos de carbono para estudiar la ORR, mostraron partículas de tamaños menores a 20 nm, los cuales fueron bien dispersados sobre la superficie de MWCNT (ver **Figura 29**). En las mediciones electroquímica se encontró que las actividades electrocatalíticas aumentan con el incremento en la relación molar del Sr y de nuevo dieron mejores actividades a comparación del LSMO convencional junto con carbón grafitico como soporte para la ORR.¹²¹

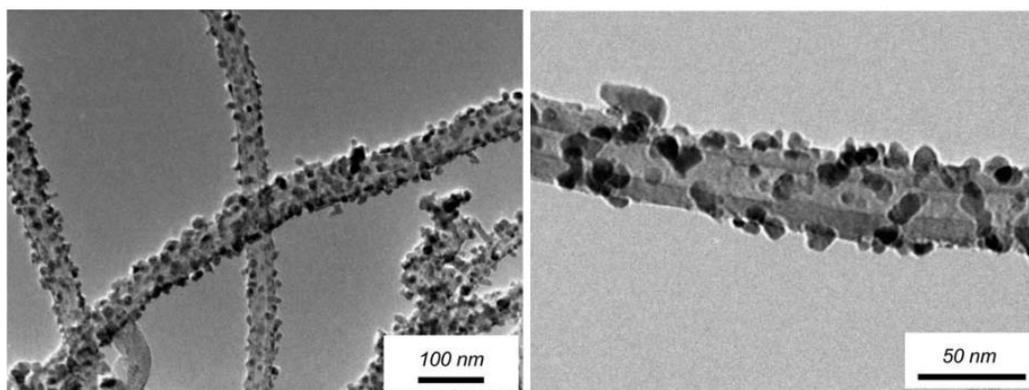


Figura 29. Imágenes TEM del compuesto LSMO/MWCNT a diferentes escalas.¹²¹

Otro estudio examinó la actividad de perovskitas LaNiO_3 con diferentes proporciones de carbono.¹²² La metodología de síntesis de las perovskitas utilizada resulto en tamaños de partículas relativamente pequeñas en el intervalo de 50-200 nm, las cuales se observaron por medio de SEM y TEM (**Figura 30a**). En la CV de la **Figura 30b** se muestra que la actividad catalítica de los materiales LaNiO_3/C para la ORR aumenta después de adicionar carbono (prácticamente es la misma para 20 wt%, 40 wt% y 60 wt%), en esta reacción, Pt/C fue el mejor catalizador. Sin embargo, en la OER las perovskitas de LaNiO_3/C tuvieron sobrepotenciales más bajos que Pt/C, siendo la perovskita de 60 wt% la que muestra el mejor desempeño.

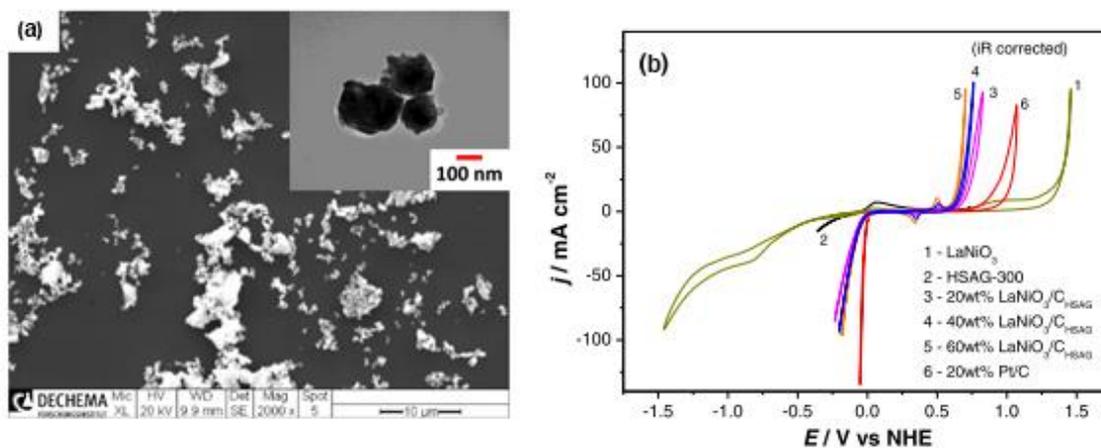


Figura 30. a) Imagen SEM y TEM (inserto) de LaNiO_3 y b) CV de diferentes catalizadores a base de LaNiO_3 y Pt/C en KOH 7 M saturado con O_2 a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .¹²²

Thanh *et al.* soportaron perovskitas tipo LaNiO_3 sobre grafeno dopado con nitrógeno y azufre ($\text{LaNiO}_3/\text{N,S-Gr}$), este compuesto exhibió buena actividad catalítica para la ORR, una alta estabilidad y también una mejor tolerancia al desempeño en presencia de alcohol, comparado con el material de Pt/C comercial. En la **Figura 31a** se muestra los voltamperogramas cíclicos del compuesto $\text{LaNiO}_3/\text{N,S-Gr}$ en presencia y ausencia de O_2 , el incremento de la corriente catódica a -0.05 V vs Ag/AgCl. En la **Figura 31b** se muestran los voltamperogramas cíclicos de la evolución del compuesto, donde la combinación $\text{LaNiO}_3/\text{N,S-Gr}$ exhibe la densidad de corriente catódica más alta con respecto a los soportes y al LaNiO_3 por sí mismo, lo cual se atribuye a un efecto sinérgico entre el catalizador y el soporte dopado con nitrógeno y azufre. En la **Figura 31c** se muestran las curvas de polarización para la ORR, en donde el compuesto $\text{LaNiO}_3/\text{N,S-Gr}$ muestra la densidad de corriente más alta, así como el menor potencial de activación, entre los materiales estudiados.

Los autores mencionan que el grafeno co-dopado estabiliza la monodispersión del LaNiO_3 y actúa como un medio para alta conductividad, proporcionando una alta área superficial para la adsorción del O_2 .¹²³

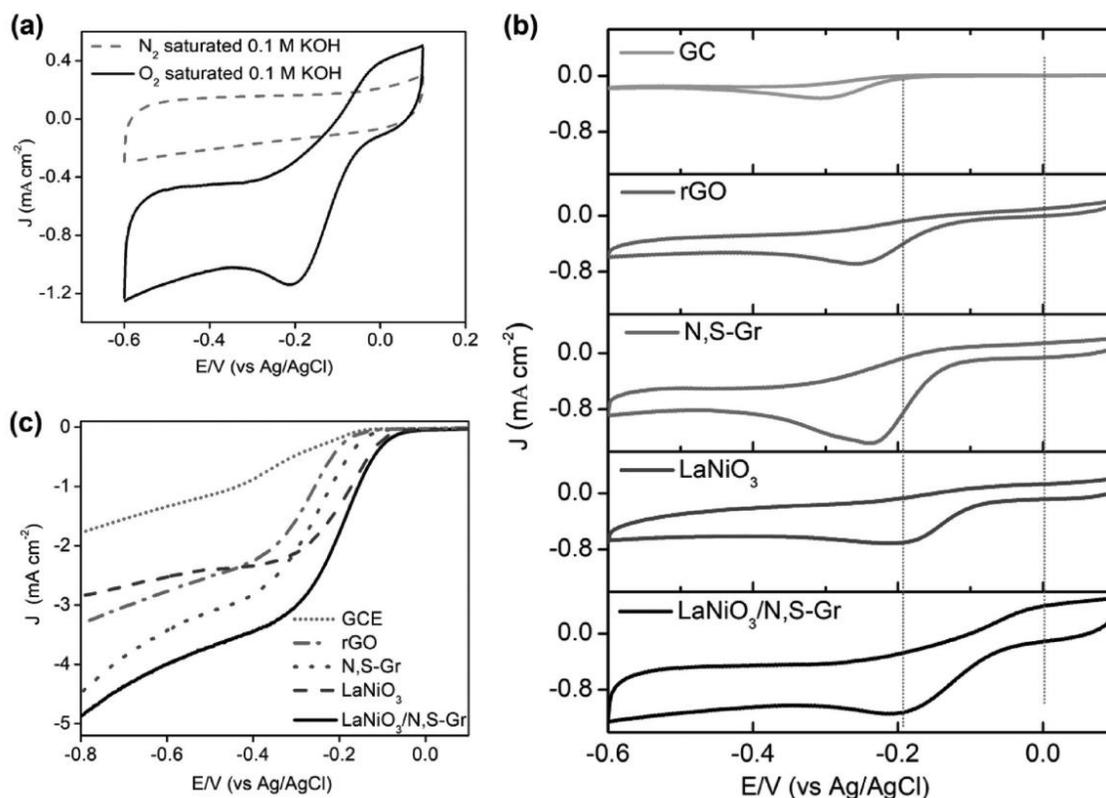


Figura 31. a) Mediciones de CV de LaNiO₃/N, S-Gr en KOH 0.1 M saturado de N₂ (línea punteada) y O₂ (línea sólida) a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. b) Mediciones CV de electrodo de carbón vítreo (GC), rGO, N,S-Gr, LaNiO₃ y LaNiO₃/N, S-Gr en KOH 0.1 M (sat.O₂) a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. c) Curvas de polarización de los diferentes materiales en KOH 0.1 (sat.O₂) a una velocidad de rotación de electrodo de 1600 RPM y velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹.¹²³

Recientemente Alexander *et al.* reportaron LaNiO₃ soportado sobre nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (N-MWCNT) el cual disminuyó los sobrepotenciales para la ORR y la OER y dio una ventana bifuncional de 0.81 V, Además, el compuesto LaNiO₃/N-MWCNT mejora la estabilidad galvanostática para la OER (Figura 32).¹²⁴

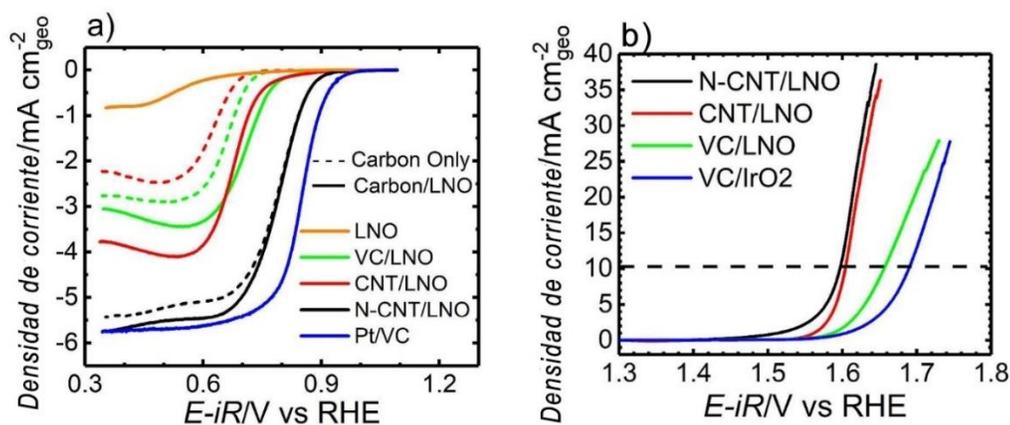


Figura 32. a) Curvas de polarización de la actividad ORR en KOH 0.1 M saturado con O_2 a una velocidad de rotación de 1600 RPM y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . b) Curvas de polarización de la actividad OER en KOH 0.1 M saturado con O_2 a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

En resumen, reducir los sobrepotenciales para ambos procesos (ORR y OER) y aumentar la actividad catalítica es un reto para las tecnologías de energía electroquímica reversibles. Las perovskitas presentan una gran flexibilidad en su diseño y síntesis, para obtener una gran cantidad de electrocatalizadores con propiedades y estructura controlada y así estos óxidos tienen alto potencial como electrocatalizadores bifuncionales.^{125,126}

IV. EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de las perovskitas

Los polvos finos de las perovskitas se sintetizaron por el proceso de glicina-nitrato (GNP) en la Universidad Tecnológica de Tennessee (TTU). El proceso consistió en pesar la masa estequiométrica requerida de las sales de nitrato de La, Ni, Fe, Mn, Pd. La solución se calentó a 70 °C y se vertió a 350 RPM en un vaso de precipitados y se mezcló por 10 min. Después se agregó el volumen requerido de glicina. Posteriormente se dejó mezclando hasta que la dispersión es homogénea. La mezcla después se calentó lentamente hasta alcanzar 400 °C. Por último, el polvo se calcinó a 700 °C por 2 h en atmosfera de aire. Finalmente, el polvo se trituroó en un molino de bolas para reducir el tamaño de las partículas y se homogenizó el tamaño de partícula con un tamiz #120.

4.2 Preparación de los soportes

El carbón grafitico comercial se adquirió de Fuel Cell Store[®]. Los nanotubos de carbón de pared-múltiple (MWCNT) se sintetizaron a partir del método de nebulización pirolítica,¹²⁷ empleando una solución de ferroceno/tolueno (0.1875 g/5 mL, respectivamente), la cual se inyectó con un flujo constante de gas argón hacia un nebulizador conectado a un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular a 850 °C por 30 min. Posteriormente se funcionalizaron los MWCNT con una solución HNO₃/H₂SO₄ de relación 3:1. El óxido de grafeno (GO) se sintetizó por el método de Hummers,¹²⁸ utilizando 1 g de polvo de grafito y 0.5 g de NaNO₃ en 25 mL de H₂SO₄ concentrado en un baño de hielo a 10 °C, se adicionó 3 g de KMnO₄ bajo condiciones de agitación constante, después se removió la suspensión del baño y se mantuvo a 37 °C por 30 min, posteriormente se incrementó la temperatura a 60 °C y se añadió agua desionizada durante 15 min. Se continuó diluyendo y se agregó 3 mL de H₂O₂. La suspensión se filtró, evitando que el sólido se dispersara en la solución. Por último, se lavó el producto con agua desionizada, utilizando una centrifuga hasta que el sobrenadante alcanzó un pH cercano a 7. El producto se secó en un horno a 60 °C durante 12 h. Posteriormente, ambos soportes se doparon con nitrógeno siguiendo la metodología de Irani *et al.*,¹²⁹ en ambos casos el respectivo material se mezcló con etilenglicol y se llevó a ultrasonido, se le agregó agua amoniacal para después ser llevado a un

reactor solvotermal a 200 °C por 10 horas, para finalizar se hicieron lavados con agua desionizada y se metió a secar en un horno (a 100 °C para MWCNT y 50 °C para GO).

4.3 Caracterización fisicoquímica de las muestras

La fase estructural, tamaño de partícula y morfología de las perovskitas sintetizadas fueron caracterizadas por SEM y por EDS, los soportes se estudiaron por TGA y el área superficial, así como el tamaño de poros de todos los materiales por separado se determinaron por análisis BET, en el Instituto Tecnológico de Tijuana (ITT). Mientras que la estructura cristalina se estudió por difracción de rayos X en la Universidad Tecnológica de Tennessee (TTU).

4.4 Modificación del electrodo

Las tintas catalíticas se prepararon mezclando los óxidos de perovskita con los soportes de carbono en relaciones de masa 100:0 wt%, y 50:50 wt%. Para la proporción 100:0 wt%, 4 mg del catalizador fueron depositados en viales, posteriormente se le adicionó 800 µL de etanol y 300 µL de una solución de nafion 117[®], por último, fueron dispersadas en ultrasonido durante 10 min. Para la proporción 50:50 wt%, simplemente se depositó 2 mg del catalizador y 2 mg del soporte (C, MWCNT, N-MWCNT, GO o N-rGO) y se adicionó el mismo volumen de etanol y nafion 117[®] para formar una mezcla homogénea. La modificación se llevó a cabo depositando 40 µL de la tinta modificada sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (GCRDE, 0.2 cm² de área geométrica), previamente pulido con un paño impregnado con solución de alúmina de 3 µm y dejando secar sobre una lámpara incandescente de 100 W.

4.5 Caracterización electroquímica

Los experimentos electroquímicos se realizaron con un potenciostato/galvanostato marca Biologic modelo VMP-300, en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un GCRDE modificado con el catalizador a evaluar, el contra electrodo fue un espiral de platino y un electrodo de Ag/AgCl/KCl_{sat} como electrodo de referencia. Todos los potenciales se reportaron contra electrodo reversible de hidrógeno (RHE). Las pruebas electrocatalíticas de la ORR se llevaron a cabo en KOH 0.1 M en presencia y ausencia de CH₃OH, antes de realizar las pruebas, el material se activó por medio de CV a lo largo de una

ventana de potencial (0.5 V a -1.5 V vs. Ag/AgCl) a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹ durante 30 ciclos, esto para remover impurezas y activar los sitios catalíticos. Las curvas de polarización sobre el sistema que fue previa y continuamente saturado con O₂ se obtuvieron desde un potencial inicial de 0.3 V a un potencial final de -1.3 V (vs. Ag/AgCl) a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ y variando la velocidad de rotación del electrodo de trabajo desde 0 hasta 2000 RPM. Asimismo, se realizaron pruebas de PEIS antes y después de las pruebas de ORR, imponiendo una señal de perturbación que coincide con E_{1/2} vs. Ag/AgCl de cada material, utilizando frecuencias de perturbación de 1 kHz a 100 mHz con una amplitud de potencial de 10 mV. Luego se realizó otra activación y de nuevo con el sistema saturado con O₂ ahora se realizaron pruebas de CA durante 30 min utilizando el E_{1/2} determinado en las curvas de polarización a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 RPM.

Para la caracterización de la OER se utilizó un electrolito de KOH 1 M, el material se activó empleando el mismo protocolo descrito anteriormente, y posteriormente, se realizaron curvas de polarización por la técnica de LSV desde el potencial de circuito abierto (E_{OC}) hasta 1.45 V vs. Ag/AgCl (para los catalizadores con soporte se cambió el potencial final a 1 V vs. Ag/AgCl) a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹. Además, las pruebas de PEIS se corrieron antes y después de las curvas de polarización, utilizando el potencial donde la densidad de corriente es 1 mA cm⁻² (E_{J = 1 mA cm⁻²}). Posteriormente, se realizó una polarización a potencial constante, mediante la técnica de CA a un potencial de E_{J = 1 mA cm⁻²}, en ausencia y presencia de CH₃OH. Luego se llevaron a cabo dos pruebas de CV con las mismas condiciones de activación en el electrolito con CH₃OH adicionado, una en ausencia y otra en presencia de O₂, para observar si hay oxidación del CH₃OH y reducción de oxígeno en el sistema.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

5.1.1 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido

En el análisis de tamaño de partícula, los radios atómicos de los metales de transición dopantes tienen un efecto en el tamaño de partícula, cuando el radio atómico del metal dopante es menor que el radio atómico de Ni, se espera a que el tamaño sea menor que el de LaNiO_3 , así como se espera que cuando el radio atómico del metal dopante es mayor que el radio atómico de Ni, el tamaño sea mayor que el de LaNiO_3 . La **Figura 33a** muestra la morfología de la perovskita LaNiO_3 , donde se aprecian partículas que se encuentran en tamaños de alrededor de 110 nm, con una morfología de partículas esféricas aglomeradas. También en el análisis de EDS en la **Figura 33b** junto con la imagen que se analizó a 1 μm muestra la presencia de La, Ni y O.

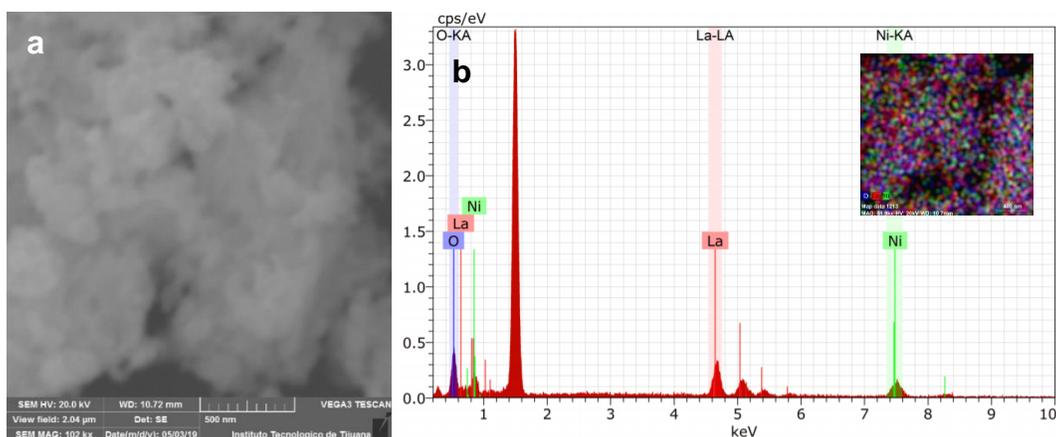


Figura 33. a) Imagen SEM y b) espectro EDS de LaNiO_3 con su imagen del área analizada (inserto).

La imagen SEM de la **Figura 34a** muestra la morfología de la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ con tamaño de partícula de 120 nm, el cual fue mayor al de la perovskita LaNiO_3 , ésta tendencia en el incremento del tamaño de partícula coincide con el tamaño del radio atómico de los átomos de Fe (1.72 Å), los cuales son mayores que el radio atómico de los átomos de Ni (1.62 Å).²² El espectro EDS de la **Figura 34b** muestra la presencia de Fe a 6.4 keV.

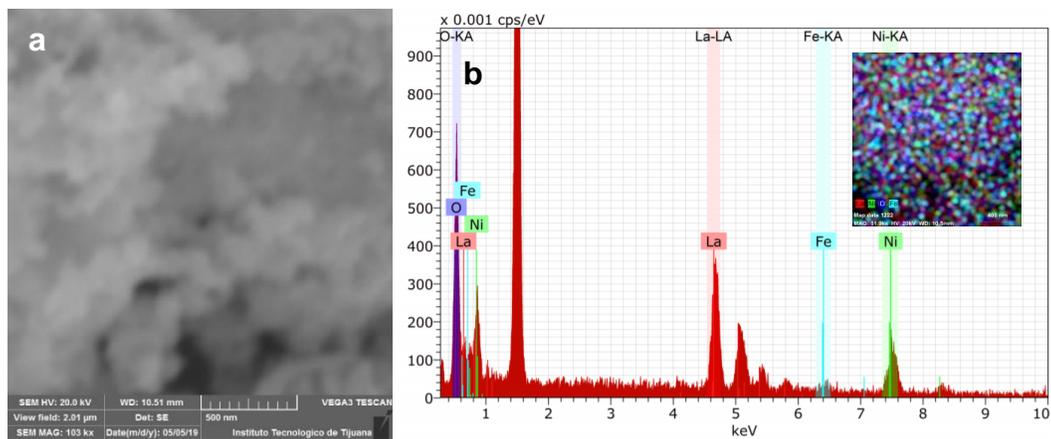


Figura 34. a) Imagen SEM y b) espectro EDS de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ con su imagen del área analizada (inserto).

En la imagen SEM de la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ (**Figura 35a**) muestra el tamaño de partícula de alrededor de 130 nm, que fue mayor que $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, nuevamente coincide con la tendencia del tamaño mayor de los radios atómicos de Mn (1.79 \AA).²² En el análisis EDS (**Figura 35b**) se aprecia la presencia de la señal correspondiente a la presencia de Mn así como en la imagen analizada en la perovskita sintetizada a 5.9 keV.

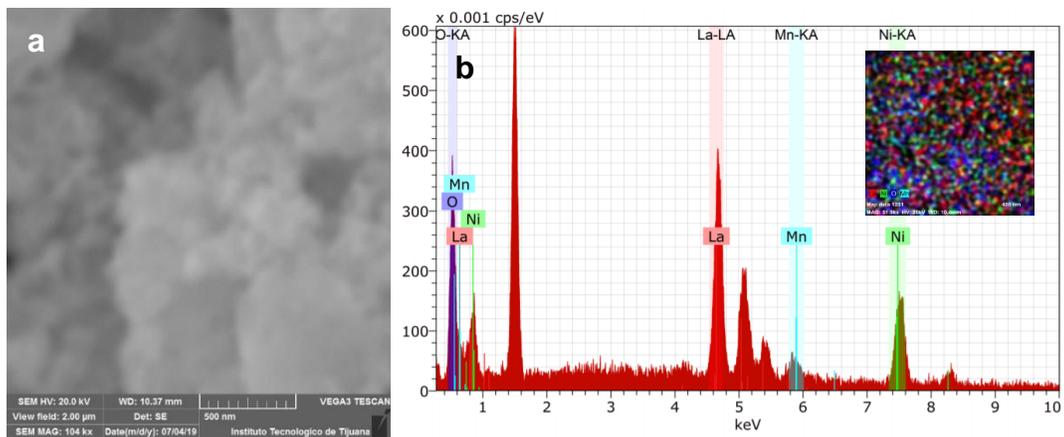


Figura 35. a) Imagen SEM y b) espectro EDS de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ con su imagen del área analizada (inserto).

Por último, las perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en la imagen SEM (**Figura 36a**) se muestra un tamaño de partícula de alrededor de 130 nm, al igual que $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$, ya que los radios atómicos de Mn y Pd son similares (1.79 \AA).²² La **Figura 36b** muestra el espectro de EDS y se puede observar en el pico de Pd-LA a 2.9 keV, lo que exhibe la presencia de Pd en la

perovskita. Todas las perovskitas resultaron con un tamaño de partícula esperado de acuerdo con la presencia del dopante que se confirma en los análisis de EDS.

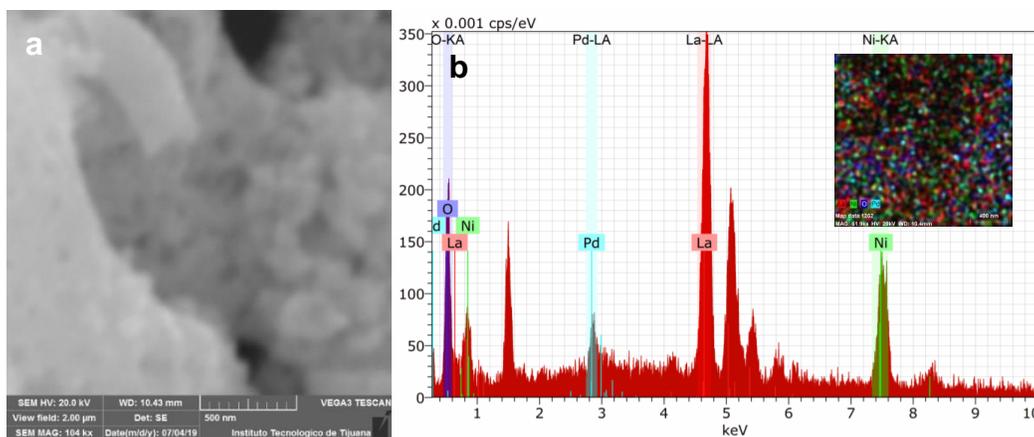


Figura 36. a) Imagen SEM y b) espectro EDS de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ con su imagen del área analizada (inserto).

5.1.2 Caracterización mediante difracción de rayos X

Los patrones XRD de las perovskitas sintetizadas se presentan en la **Figura 37** donde se muestra que las perovskitas LaNiO_3 , $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ tienen una estructura romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}c$ (PDF no. 01-070-5757: $a = 5.452 \text{ \AA}$, $b = 5.452 \text{ \AA}$, $c = 13.157 \text{ \AA}$), mientras que $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ también tiene una estructura romboédrica (PDF no. 00-034-1181: $a = 5.429 \text{ \AA}$, $b = 5.429 \text{ \AA}$, $c = 6.513 \text{ \AA}$). Los espectros muestran que no hubo ninguna fase de impureza.

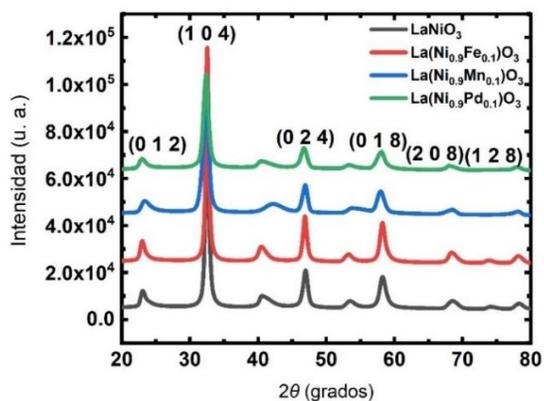


Figura 37. Patrones de XRD de las diferentes perovskitas.

5.1.3 Análisis termogravimétrico

Con la finalidad de evaluar las diferencias del comportamiento térmico de los diferentes soportes, se realizaron mediciones de TGA. La **Figura 38** muestra el termograma de MWCNT, MWCNT funcionalizado con grupos oxigenados (F-MWCNT) y MWCNT dopados con grupos nitrogenados (N-MWCNT). Los MWCNT tienen una estabilidad térmica de hasta 550 °C, lo que indica el inicio de la combustión de la muestra, cuando la pérdida de peso de la muestra alcanza el valor de 7% alcanza los 650 °C, lo único que queda como remanente es el material inorgánico, asociado con el catalizador de ferroceno utilizado en la síntesis del soporte. Cuando se introducen grupos funcionales covalentemente en el soporte de F-MWCNT, la estructura del soporte presenta una pérdida de estabilidad térmica, ya que la muestra comienza a descomponerse a 520 °C y parte del precursor se elimina al alcanzar los 650 °C con un remanente del 5%. En ese mismo sentido, cuando se dopa con grupos funcionales de nitrógeno la estabilidad térmica disminuye a 500° C, con un valor de residuos remanentes de 5%.

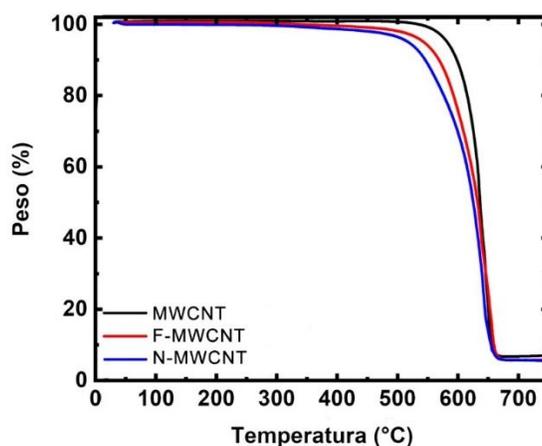


Figura 38. Termograma de MWCNT, F-MWCNT y N-MWCNT.

En lo que respecta a los materiales de GO, siendo el grafito el material precursor, el cual se constituye de múltiples láminas de carbono estructurado hexagonalmente que están fuertemente enlazadas (**Figura 39**), el grafito mantiene la estabilidad hasta 600 °C. Cuando el grafito se oxida, la distancia entre las láminas aumenta considerablemente por la repulsión electrostática que existen entre los grupos oxigenados, obteniendo óxido de grafeno (GO), el comportamiento térmico del material es muy diferente, ya que el GO se oxida casi por completo

a 200 °C. Al dopar la estructura del GO, se recupera gran parte de la interacción entre las láminas de grafito, lo que incrementa la estabilidad térmica del material.

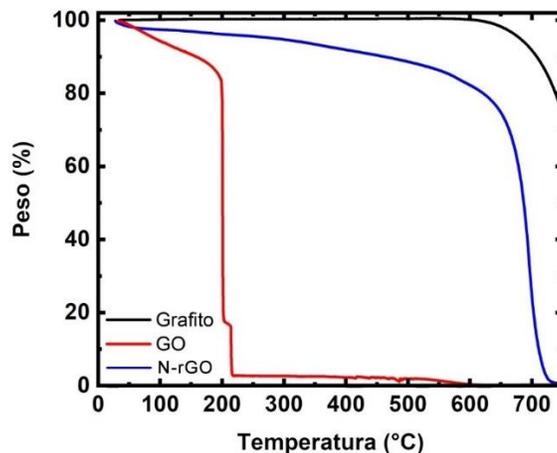


Figura 39. Termograma de grafito, GO y N-rGO

5.1.4 Análisis BET

Para determinar el área superficial de los materiales se llevó a cabo el análisis de adsorción y desorción de nitrógeno, posteriormente con los isothermas se aplicó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), para conocer el área superficial específica y con el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para el cálculo de distribuciones de tamaños de poro.

La **Figura 40** muestra los isothermas obtenidos por el análisis de adsorción y desorción de las perovskitas, en donde se exhibe un comportamiento de isoterma tipo IV, de acuerdo al tipo de isoterma las perovskitas presentan interacciones adsorbato-adsorbente débiles. En los isothermas se puede apreciar una ligera histéresis, lo cual sugiere que las perovskitas son materiales mesoporosos. Las áreas superficiales para LaNiO_3 , $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ son de 16.63, 16.16, 15.45 y 17.30 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Se puede concluir que el proceso de dopado en el sitio B de la perovskita, no modifica de manera notable el área superficial del material.

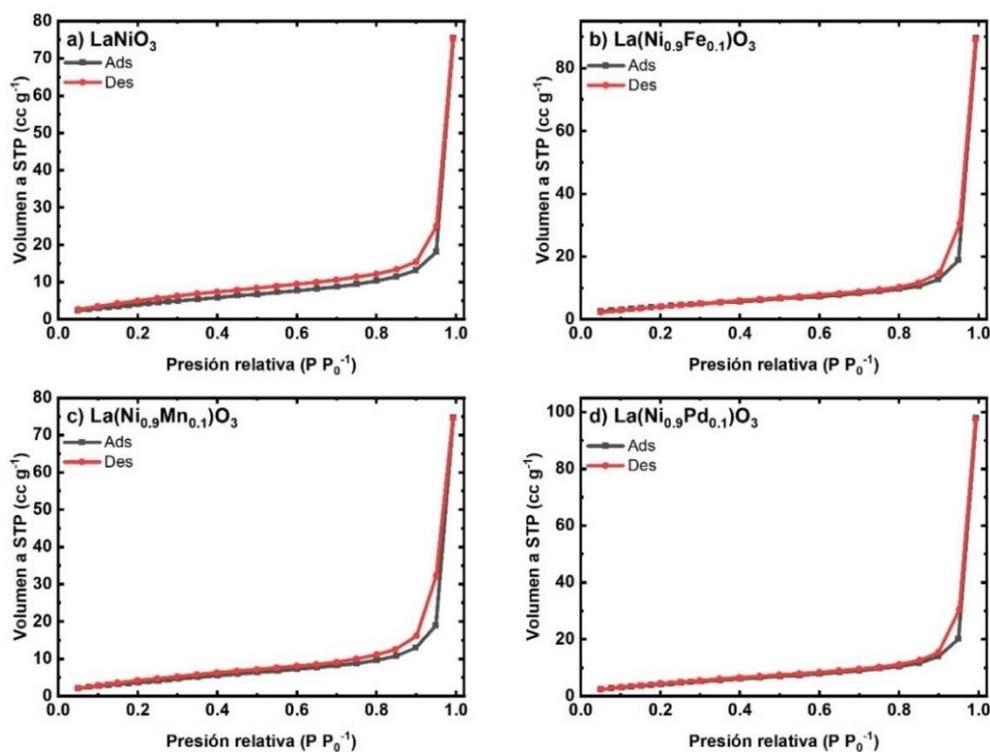


Figura 40. Isotherma de a) LaNiO_3 , b) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, c) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y d) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$.

La **Figura 41** muestra los isothermas de los diferentes soportes MWCNT, F-MWCNT y N-MWCNT, los cuales presentan una isoterma tipo IV, así como interacciones adsorbato-adsorbente débiles, y con un tramo final asintótico con un ligero campo de histéresis. Este comportamiento es común para agregados y aglomerados de partículas con poros en forma de hendidura de estructura microporosa/mesoporosa. Las áreas superficiales específicas fueron de 41.65, 49.77 y 44.07 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para MWCNT, F-MWCNT y N-MWCNT, respectivamente. Es importante señalar que las nanoestructuras de MWCNT poseen un área superficial 3 veces mayor con respecto a las perovskitas, lo cual puede aumentar la disponibilidad de sitios activos para la ORR y la OER.

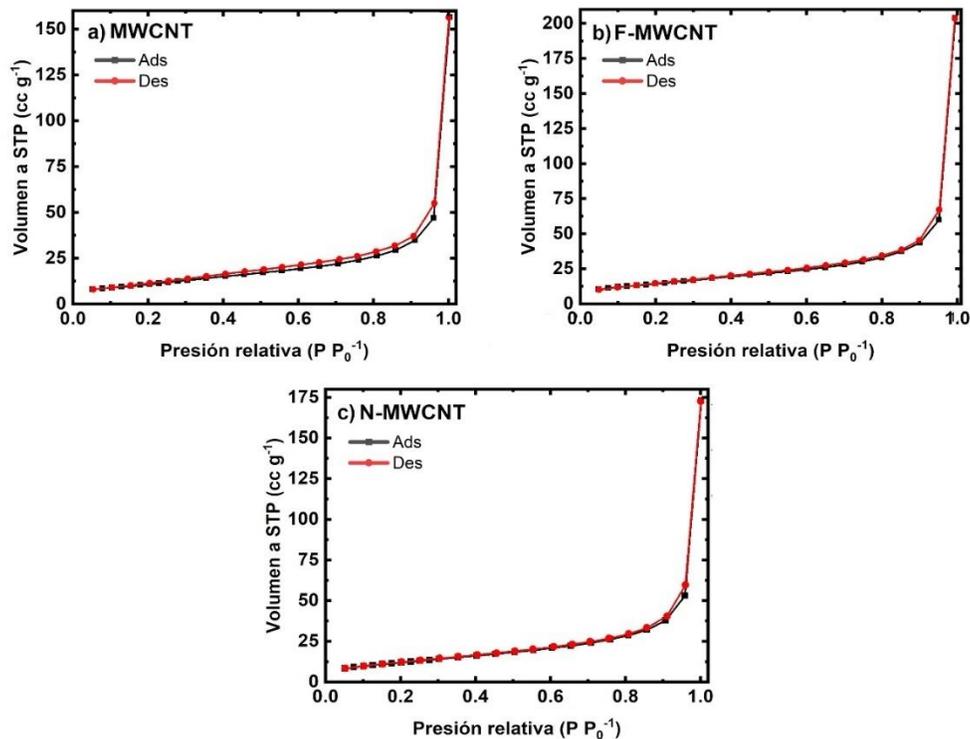


Figura 41. Isotherma de a) MWCNT, b) F-MWCNT y c) N-MWCNT.

El comportamiento de los diferentes materiales basados en GO (sin dopar y dopado), manifiestan un isoterma tipo IV, con bucle tipo H3 asociado a poro con forma de hendidura,¹³⁰ la cual se atribuye a la distribución de las capas de GO, el área superficial específica del GO es $11.89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para el N-rGO, como el GO se aprecia un campo de histéresis de 0.5-1.0 indicando que tiene una naturaleza mesoporosa y el área superficial BET es de $27.07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el aumento de la superficie se puede atribuir a la incorporación de átomos heterogéneos de nitrógeno lo cual reduce el tamaño de partícula y mejora la dispersión. En la **Figura 42** se muestran los isothermas de los materiales derivados del GO, en este caso, el GO tiene área superficial menor a las perovskitas, sin embargo, cuando se realiza el proceso de dopado, favorece el incremento del área superficial específica, sin llegar a los valores de los soportes de MWCNT. Por otro lado, el soporte de GO y N-rGO fue el que exhibió mayor histéresis en las respectivas isothermas, en comparación al resto de materiales.

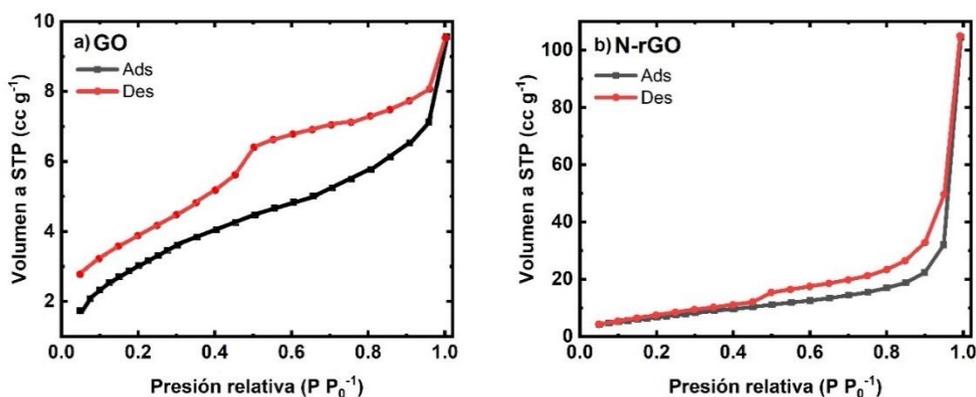


Figura 42. Isotherma de GO y N-rGO.

La **Tabla 7** muestra el tamaño del radio de poro, en donde se percibe que en promedio los tamaños son semejantes entre los materiales en base a MWCNT, por otro lado, el tamaño de poro si incrementa ligeramente con los materiales de GO, sin embargo, todos los nanomateriales incluyendo las perovskitas presentan una estructura de huecos mesoporosos.

Tabla 7. Tamaño de poro promedio de los materiales

Material	Tamaño de poro promedio (Å)
LaNiO ₃	140
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃	171
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃	149
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃	175
MWCNT	163
F-MWCNT	162
N-MWCNT	161
GO	172
N-rGO	119

5.2 Caracterización electroquímica de la ORR

5.2.1 Voltamperometría de barrido lineal

En la caracterización electroquímica para la ORR, las **Figuras 43(a-d)** se presentan las curvas de polarización de las cuatro perovskitas (LaNiO₃, La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O₃, La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O₃ y La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃, respectivamente) con los diferentes soportes (C, MWCNT, GO, N-MWCNT y N-rGO), así como un catalizador comercial de Pt/C con contenido metálico del 20%, en

solución de KOH saturada con O_2 a una velocidad de rotación de 1500 RPM. En todos los casos, la adición de alguna de las estructuras de carbono aumenta la conductividad entre las partículas de perovskita lo que incrementa la J_{lim} en comparación con las perovskitas puras. Sin embargo, es importante mencionar que ninguno de las perovskitas combinada con cualquiera de los soportes alcanza la actividad catalítica del Pt/C, ya que poseen J_{lim} más bajas y $E_{1/2}$ más negativos, lo cual se relaciona con velocidades de reacción menores y energías de activación más altas. Entre las combinaciones de perovskita-soporte evaluadas, el catalizador de $La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/MWCNT$ fue la que alcanzó una densidad de corriente más alta, seguida del catalizador $La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3/C$.

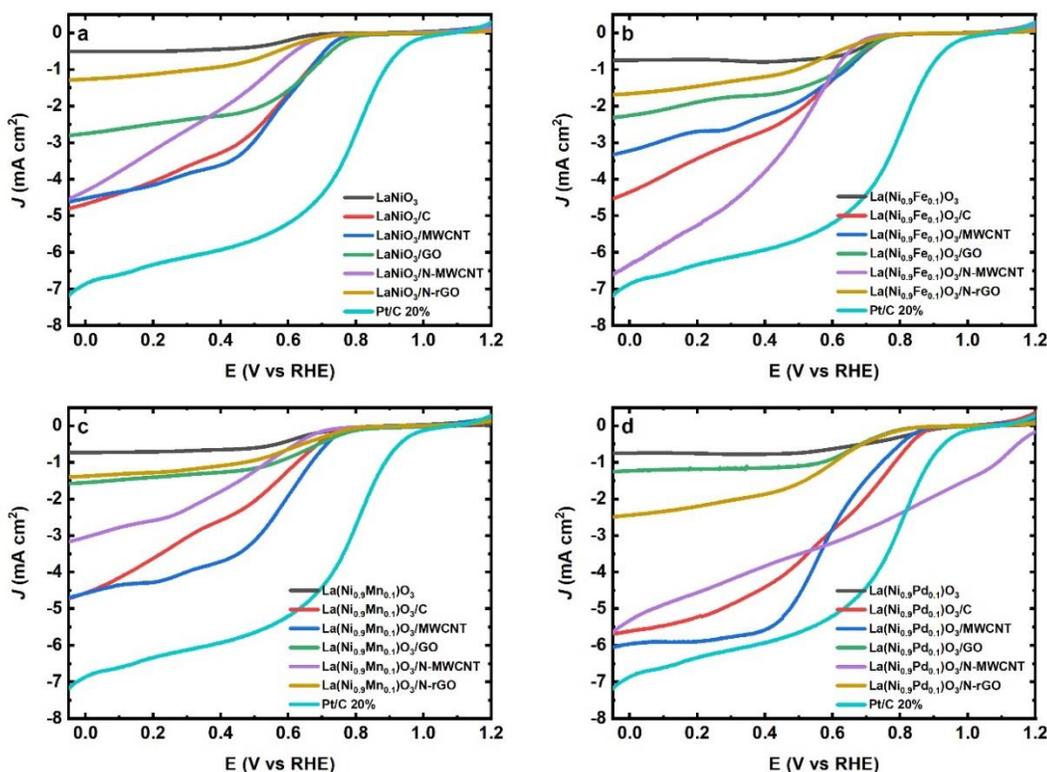


Figura 43. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para a) $LaNiO_3$, b) $La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O_3$, c) $La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O_3$, y $La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O_3$, con diferentes soportes en KOH 0.1 M saturado con O_2 a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Con las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación se realizó el análisis de Koutecky-Levich con el propósito de comparar las pendientes de los materiales con los valores teóricos para la ruta de 2 y 4 electrones en la ORR. En las **Figuras 44(a-d)** se muestran

las gráficas de KL de las cuatro perovskitas con todos los soportes, se puede apreciar que todos los catalizadores de perovskita tienen una pendiente KL más cercana a la pendiente teórica de 4 electrones.

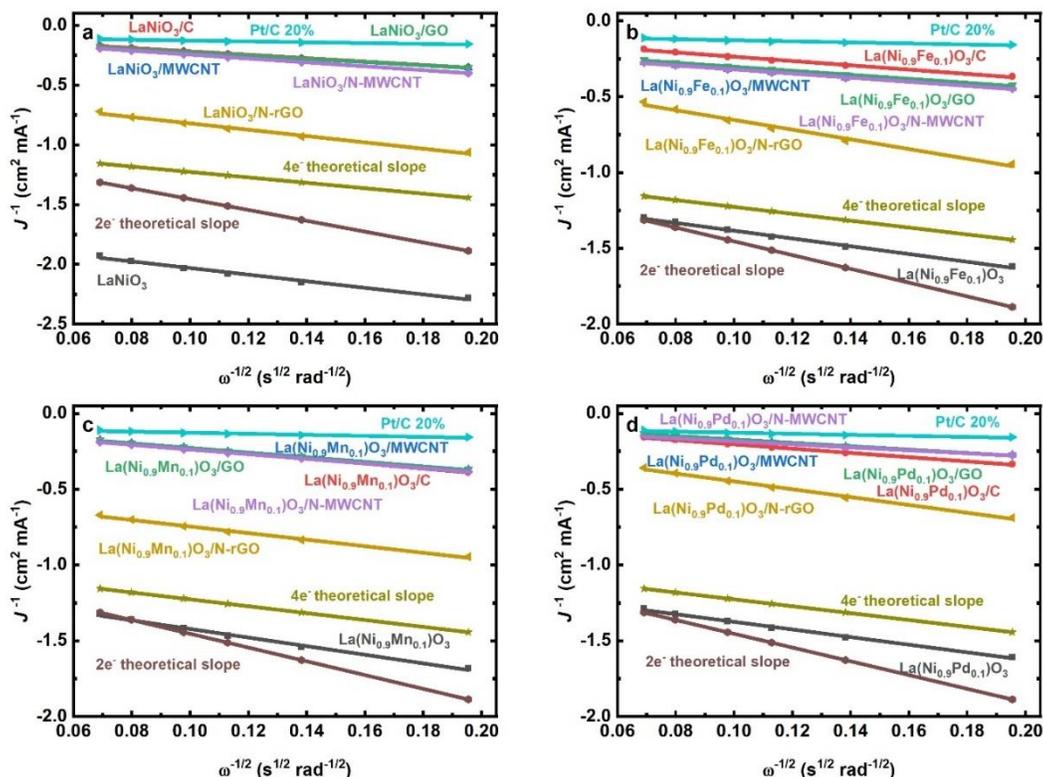


Figura 44. Pendientes KL de a) LaNiO_3 , b) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, c) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$, y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en diferentes soportes.

Los valores de $E_{1/2}$, E_{act} , J_{lim} son parámetros importantes ya que proporcionan una idea de la energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo, estos junto con las pendientes de KL se enumeran en la **Tabla 7**, donde se puede observar que el soporte de N-MWCNT produce una mayor J_{lim} , y valores de $E_{1/2}$ más positivos en la mayoría de las perovskitas, lo que se atribuye a que la adición de carbono disminuye la resistencia óhmica de la capa de catalizador. La perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ muestran los E_{act} y $E_{1/2}$ más positivos y son muy similares al catalizador de Pt/C, es probable que el Pd esté en un estado de oxidación +4 con una configuración de espín bajo $4d^6$ y se sabe que la actividad intrínseca se correlaciona con el orbital e_g ocupado y el enlace covalente en el catión del sitio B.²⁹

Tabla 8. Densidad de corriente límite, potencial de media, potencial de activación y valores de las pendientes KL en la ORR de los diferentes catalizadores de perovskita con distintos soportes.

Catalizador	J_{lim} (mA cm ⁻²)	$E_{1/2}$ (V vs. RHE)	E_{act} (V vs. RHE)	Pendiente KL (cm ² rad ^{1/2} s ^{-1/2} mA ⁻¹)
LaNiO ₃	-0.45	0.57	0.71	2.66
LaNiO ₃ /C	-3.40	0.59	0.78	1.44
LaNiO ₃ /MWCNT	-3.42	0.60	0.79	1.56
LaNiO ₃ /GO	-2.04	0.66	0.81	2.34
LaNiO ₃ /N-MWCNT	-5.24	0.54	0.72	1.63
LaNiO ₃ /N-rGO	-1.35	0.58	0.79	2.65
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃	-0.71	0.70	0.81	2.57
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /C	-2.76	0.58	0.78	1.43
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /MWCNT	-2.42	0.60	0.79	1.35
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /GO	-1.53	0.66	0.80	2.75
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	-6.92	0.52	0.73	1.35
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-rGO	-1.80	0.60	0.82	3.20
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃	-0.67	0.62	0.73	2.84
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /C	-2.50	0.59	0.78	1.57
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /MWCNT	-3.52	0.60	0.80	1.54
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /GO	-1.16	0.67	0.83	2.73
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	-3.58	0.48	0.77	1.54
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-rGO	-1.42	0.64	0.83	2.16
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃	-0.75	0.77	0.95	2.54
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /C	-4.15	0.68	0.89	1.39
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /MWCNT	-5.02	0.61	0.90	1.39
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /GO	-1.03	0.68	0.84	2.33
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	-5.15	1.12	1.23	0.99
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-rGO	-2.67	0.61	0.88	2.59
Pt/C 20%	-4.94	0.81	1.01	0.83

5.2.2 Efecto del CH₃OH sobre las curvas de polarización

En aplicaciones de celdas de combustible y de baterías metal-aire es sumamente relevante que los catalizadores sean selectivos a las reacciones que se desean llevar a cabo en específico. Asimismo, también es preponderante que, en caso de existir especies que actúen como interferencia de las reacciones, el catalizador sea capaz de tener un buen desempeño, aun en presencia de esas interferencias. En este trabajo se seleccionó al CH₃OH como interferencia, debido a que es un reactivo de uso relativamente común en celdas de combustible y además tiene alta afinidad por adsorberse en sitios activos de diferentes metales, lo cual es la primera

etapa para envenenar a los catalizadores. En la **Figura 45** se muestran las curvas de polarización de los catalizadores en presencia y ausencia de CH_3OH en el electrolito y su efecto sobre el desempeño de los catalizadores de $\text{LaNiO}_3/\text{soporte}$.

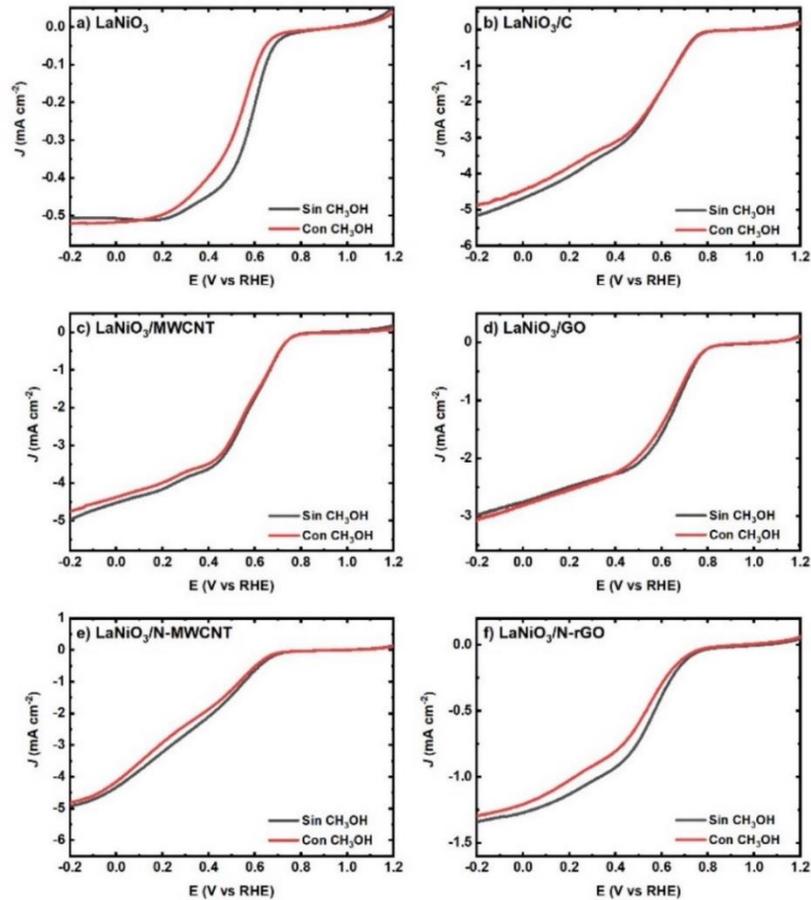


Figura 45. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para las perovskitas LaNiO_3 en KOH 0.1 M (línea negra) y KOH 0.1 M + CH_3OH 1 M (línea roja), ambas soluciones saturadas con O_2 y a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

En la **Figura 45** se observa que hay ligeras variaciones en cuanto a las densidades de corriente en todos los soportes, a excepción del LaNiO_3 sin soporte y LaNiO_3/GO , sin embargo, el LaNiO_3 exhibió desplazamiento en el $E_{1/2}$ hacia valores más negativos, a pesar de esto, el mejor catalizador fue $\text{LaNiO}_3/\text{N-MWCNT}$, ya que muestra un desplazamiento del $E_{1/2}$ de -12 mV y la disminución de la J_{lim} fue de alrededor de -3.2% solamente, esta disminución en la J_{lim}

se atribuye a procesos de adsorción física entre las moléculas de CH_3OH y los sitios activos del catalizador, es importante señalar que la adsorción física involucra procesos de interacción adsorbato-adsorbente de baja energía, mientras que la adsorción química se relaciona con interacciones de alta energía,¹³¹ por lo cual se espera que los procesos de fisorción no manifiesten cambios en el $E_{1/2}$. La **Figura 46** muestra las curvas de polarización de los catalizadores en presencia y en ausencia de CH_3OH en el electrolito y el efecto sobre los catalizadores $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{soporte}$.

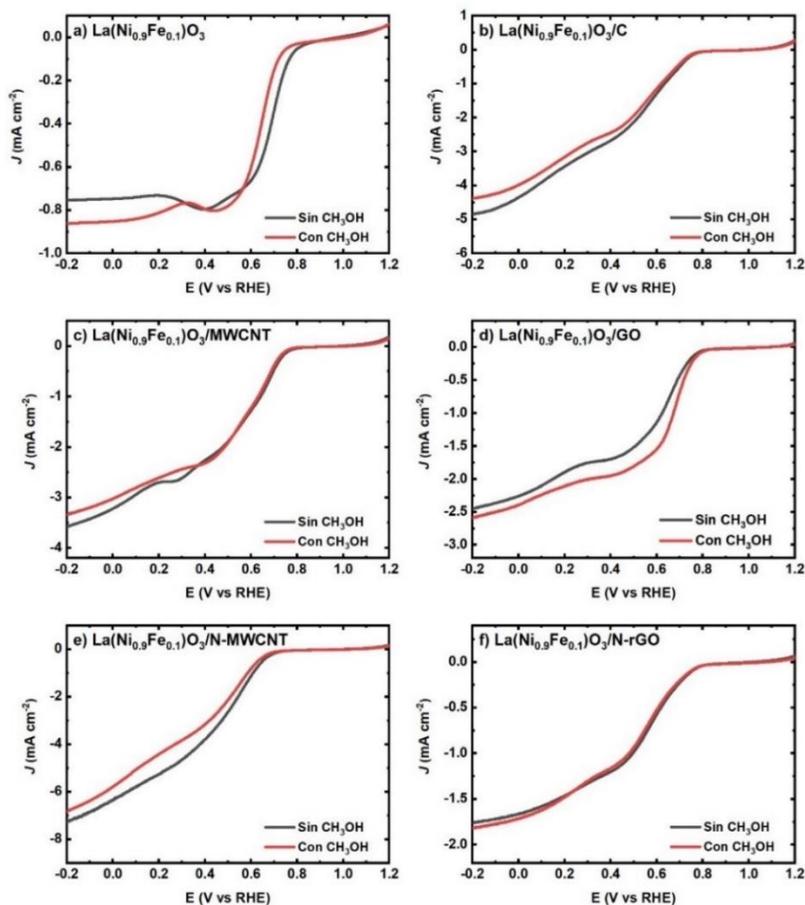


Figura 46. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 0.1 M (línea negra) y KOH 0.1 M + CH_3OH 1 M (línea roja), ambas soluciones saturadas con O_2 y a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Todos los catalizadores de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ exhibieron una disminución en la J_{lim} , con excepción del catalizador $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-rGO}$, sin embargo, la J_{lim} es muy baja, por lo que el mejor catalizador es $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$, ya que muestra la J_{lim} más alta, aun en presencia de CH_3OH (la disminución es de alrededor del -8.8% en presencia de CH_3OH), mientras el $E_{1/2}$ tiene un desplazamiento de -35 mV hacia potenciales más negativos. La **Figura 47** muestra las curvas de polarización de los catalizadores en presencia y en ausencia de CH_3OH en el electrolito y el efecto sobre los catalizadores $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{soporte}$.

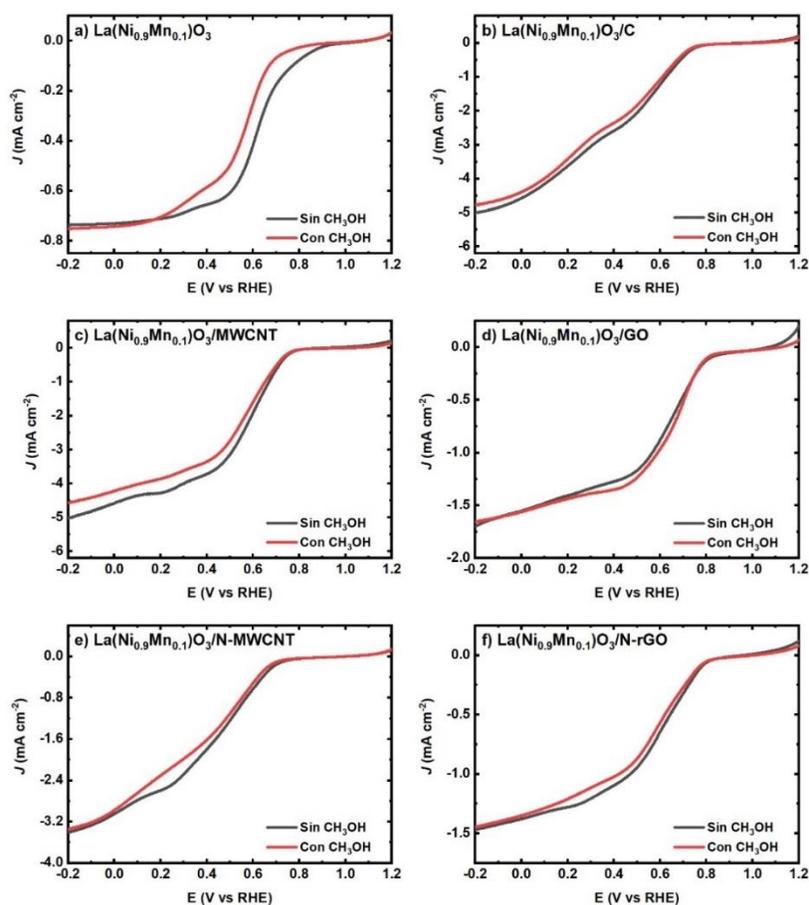


Figura 47. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 0.1 M (línea negra) y KOH 0.1 M + CH_3OH 1 M (línea roja), ambas soluciones saturadas con O_2 y a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Los catalizadores $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ tuvieron pequeñas variaciones en la J_{lim} , con excepción de los catalizadores $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$, $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{GO}$ y

La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O₃/N-rGO, sin embargo, los catalizadores con GO y N-rGO exhibieron valores de J_{lim} muy bajos, por otro lado, el catalizador de La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O₃/N-MWCNT no exhibió la región de control por la transferencia de masa en ausencia y presencia de CH₃OH. Bajo este argumento, los catalizadores más adecuados son La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O₃/MWCNT y La(Ni_{0.9}Mn_{0.1})O₃/C, los cuales exhibieron una disminución de la J_{lim} -8.6% y 4.1%, así como desplazamientos de $E_{1/2}$ de -29 mV y -44 mV, respectivamente. La **Figura 48** muestra las curvas de polarización de los catalizadores en presencia y en ausencia de CH₃OH en el electrolito y el efecto sobre los catalizadores La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃/soporte.

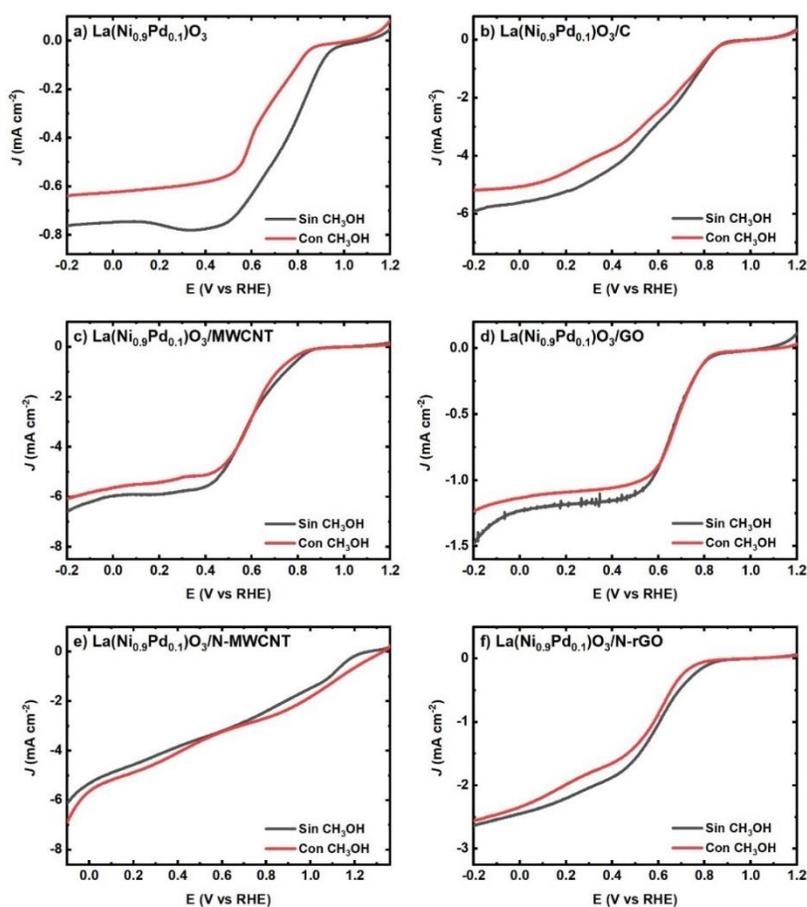


Figura 48. Curvas de polarización a una velocidad de rotación de 1500 RPM para las perovskitas La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃ en KOH 0.1 M (línea negra) y KOH 0.1 M + CH₃OH 1 M (línea roja), ambas soluciones saturadas con O₂ y a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹.

Es importante resaltar que el catalizador de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$ no exhibe la región de control por transferencia de carga. Por lo que los catalizadores más adecuados para la ORR fueron $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$ y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$, los cuales mostraron una disminución de la J_{lim} de 5.9% y 11.0%, el catalizador de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$ mostró desplazamiento positivo en el valor del $E_{1/2}$ de 12 mV, mientras que el catalizador de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$ se desplazó hacia valores más negativos en 27 mV (ver **Tabla 9**).

Tabla 9. Porcentaje de la $\%J_{\text{lim}}$ y $\Delta E_{1/2}$ en presencia de CH_3OH . El valor de comparación es determinado en ausencia de CH_3OH .

Catalizador	$\%J_{\text{lim}} (\text{mA cm}^{-2})$	$\Delta E_{1/2} (\text{mV})$
LaNiO_3	2.1	-54
LaNiO_3/C	-4.9	-8
$\text{LaNiO}_3/\text{MWCNT}$	-3.2	-12
LaNiO_3/GO	2.3	-30
$\text{LaNiO}_3/\text{N-MWCNT}$	-4.0	-23
$\text{LaNiO}_3/\text{N-rGO}$	-5.0	-31
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$	14.1	-54
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$	-8.5	0
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$	-6.1	10
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{GO}$	5.9	39
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$	-8.8	-35
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-rGO}$	3.2	-14
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$	1.7	-57
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$	-4.1	-44
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$	-8.6	-29
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{GO}$	0.9	30
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$	-2.3	-22
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-rGO}$	-2.1	-30
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$	-19.8	-108
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$	-11.0	-27
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$	-5.9	12
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{GO}$	-8.6	5
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$	5.8	15
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-rGO}$	-4.3	-7

5.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Como se mencionó anteriormente, la ORR es un proceso que puede estar gobernado tanto por el transporte de masa, como el transporte de carga. La resistencia a la transferencia de

carga en un catalizador puede medirse mediante EIS, una forma de presentar los resultados en EIS es mediante las gráficas de Nyquist, las cuales exhiben típicamente un semicírculo en las regiones a frecuencias altas, el diámetro del semicírculo se asocia a la resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) en un proceso electroquímico dado. En este trabajo se midió la PEIS antes y después del proceso de la ORR, con el fin de observar la desactivación de los materiales de electrodo. El circuito equivalente que se utilizó en todos los experimentos de PEIS fue el circuito de Randles (ver sección 3.7.3). La **Tabla 10** enlista las R_{CT} de los catalizadores obtenidos antes y después de las curvas de polarización, utilizando el $E_{1/2}$ de cada catalizador que se obtuvo en la respectiva curva de polarización especificada en la **Tabla 8**. Con el objetivo de seleccionar el mejor catalizador, se espera que R_{CT} después sea el más bajo posible.

Tabla 10. R_{CT} de todos los catalizadores antes y después de la prueba de ORR.

Catalizador	R_{CT} (Ω)	
	Antes	Después
LaNiO ₃	628	623
LaNiO ₃ /C	604	302
LaNiO ₃ /MWCNT	1372	656
LaNiO ₃ /GO	1376	628
LaNiO ₃ /N-MWCNT	1027	944
LaNiO ₃ /N-rGO	3273	2314
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃	2745	214
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /C	1442	390
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /MWCNT	1450	393
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /GO	6917	2175
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	2420	947
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-rGO	7436	2862
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃	1229	583
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /C	1851	561
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /MWCNT	1874	749
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /GO	1828	713
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	5615	2123
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-rGO	6977	2664
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃	537	216
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /C	1800	219
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /MWCNT	1727	869
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /GO	1766	831
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	2427	2167
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-rGO	6347	4045
Pt/C 20%	2470	1844

Un aspecto importante a señalar es que la perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ exhibió el valor de R_{CT} más bajo antes y después de la ORR en comparación con las demás perovskitas. Todas las perovskitas mostraron valores de R_{CT} inferiores con respecto al catalizador comercial de Pt/C 20%. Cuando se incorporan los soportes a base de carbono, hay un incremento de la R_{CT} , lo cual se atribuye a la interfase entre el compuesto (perovskita/soporte) con el electrolito con respecto de la interfase perovskita/electrolito. Sin embargo, después del proceso de la ORR los valores de R_{CT} tienden a disminuir. Por lo general, los soportes a base de grafeno y los materiales dopados con nitrógeno (GO, N-rGO y N-MWCNT) tienden a incrementar la R_{CT} , a pesar que estos valores disminuyen después del proceso de la ORR, los valores de R_{CT} permanecen altos con respecto a los catalizadores con los soportes de carbón grafitico (C) y MWCNT. Los valores más altos de R_{CT} de los catalizadores de grafeno se atribuye a las limitaciones en la conductividad eléctrica de estos materiales, mientras que los valores altos de R_{CT} en el soporte de N-MWCNT se relaciona con limitaciones por la hidrofiliidad, lo cual produce una disgregación de la triple fase, lo que provoca discontinuidades, dificultando la conductividad eléctrica del compuesto.

5.2.4 Estudio cronoamperométrico

En la **Figura 49** se muestran las pruebas de CA, con la finalidad de evaluar el desempeño de los catalizadores en la ORR por periodos largo de tiempo. Debido a que el proceso de la ORR es un proceso catódico en esta prueba se desea determinar el material con la mayor corriente catódica, que permanezca lo más estable posible con respecto del tiempo. Durante los 30 min los catalizadores mostraron una corriente catódica constante, donde las perovskitas con carbón grafitico y MWCNT mostraron corrientes más negativas en comparación con los demás materiales, en este caso $\text{LaNiO}_3/\text{MWCNT}$ (**Figura 49a**) y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$ (**Figura 49d**) exhibieron una densidad de corriente alrededor de -1.85 y -2.00 mA cm^{-2} que es comparable con Pt/C 20% (-2.4 mA cm^{-2}).

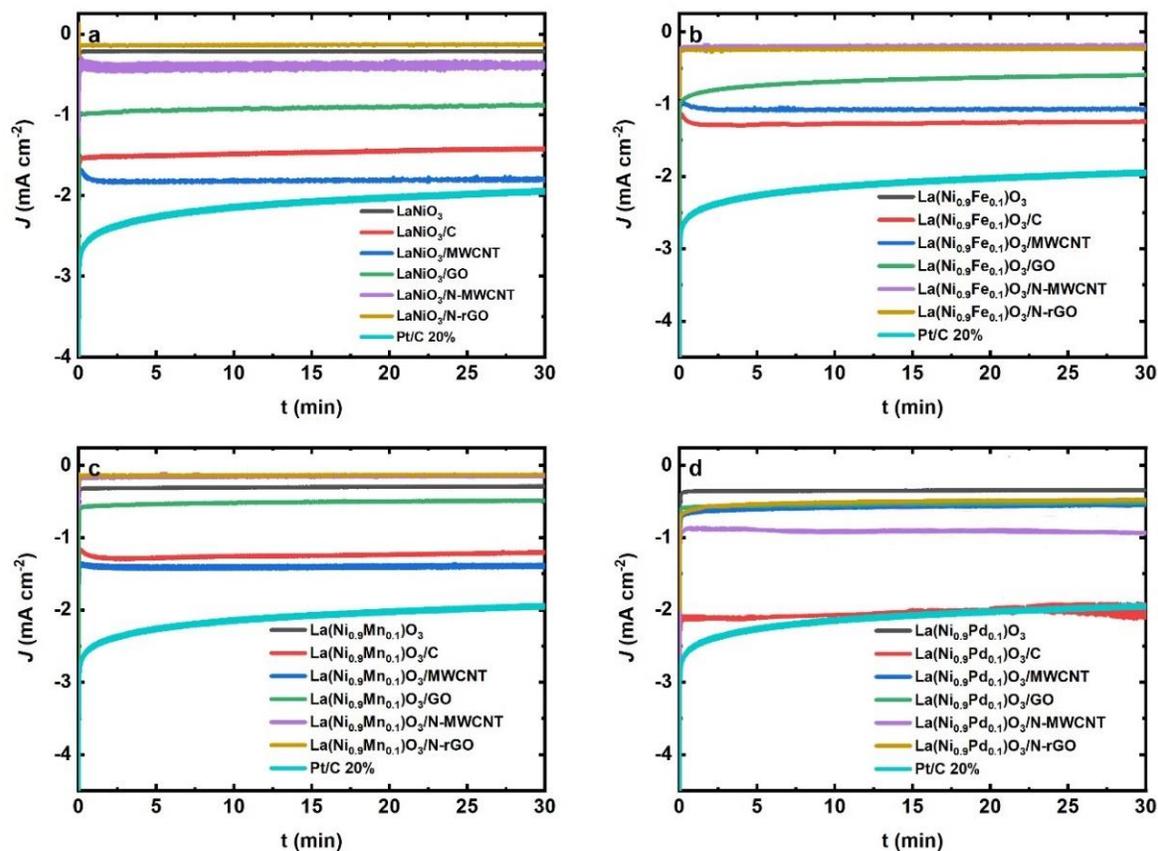


Figura 49. Cronoamperogramas ajustados al $E_{1/2}$ de las perovskitas en KOH 0.1 M saturado con O_2 y a una velocidad de rotación de electrodo de 1000 RPM.

5.3.5 Estudio de oxidación de CH_3OH y reducción de oxígeno

La selectividad de los catalizadores durante la ORR se evaluó a través de los voltamperogramas cíclicos (CV) que se muestran en la **Figura 50**, para lo cual se desempeñó el proceso de la ORR en presencia de CH_3OH . El CH_3OH se eligió como modelo, en vista que es un oxidante comúnmente empleado en las celdas de combustible (una de las potenciales aplicaciones de los catalizadores investigados), el cual puede migrar a través de la membrana, y una vez oxidado, genera especies intermedias que pueden obstruir los sitios activos de los catalizadores.

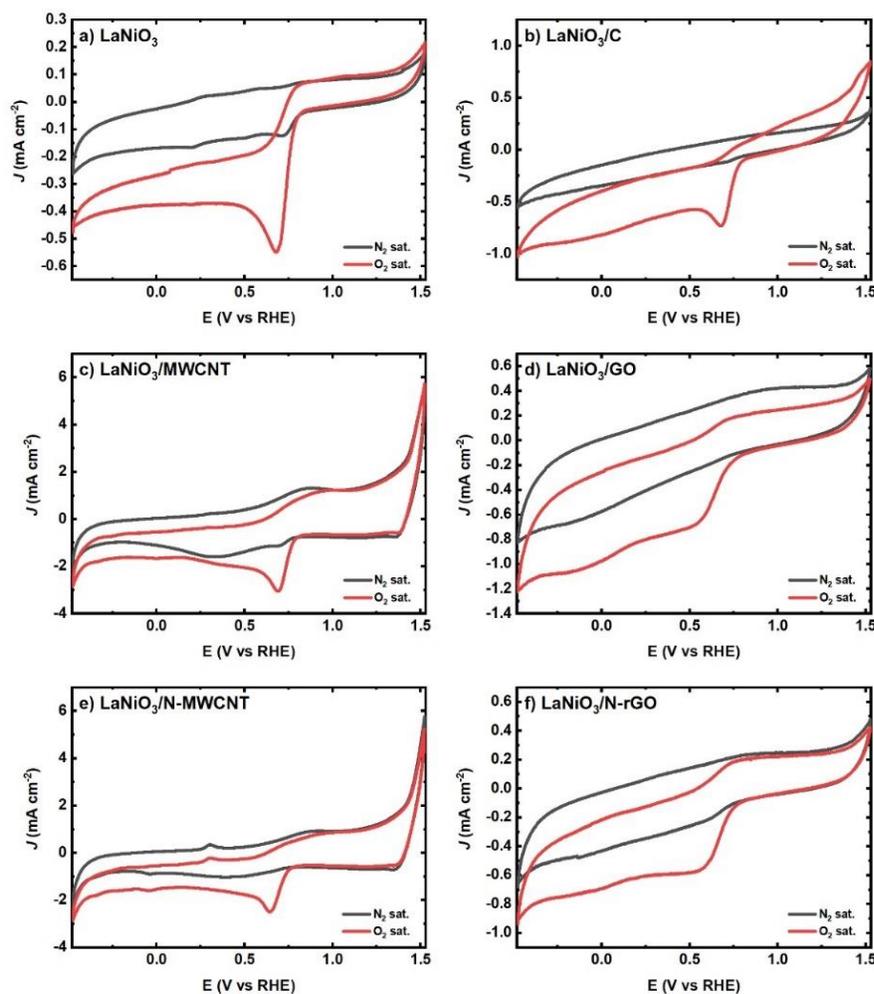


Figura 50. Voltamperogramas cíclicos de la perovskita LaNiO_3 comparado con la presencia de un soporte de carbono en KOH 1 M + CH_3OH 1 M saturado con N_2 (línea negra) y saturado con O_2 (línea roja).

Es importante mencionar que la perovskita de LaNiO_3 no es capaz de catalizar la reacción de oxidación de CH_3OH con ninguno de los soportes, a excepción del catalizador de $\text{LaNiO}_3/\text{MWCNT}$, dicho voltamperograma muestra un pico amplio entre 0.8-1.0 V vs RHE, mientras que los voltamperogramas de los otros soportes en N_2 no muestra señal alguna. Mientras que los voltamperogramas con O_2 , solo aparece el pico de reducción del O_2 alrededor de 0.69 V vs. RHE, que corresponde a la ORR. La **Figura 51** muestra los voltamperogramas cíclicos para la perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ en los diferentes soportes en presencia de CH_3OH .

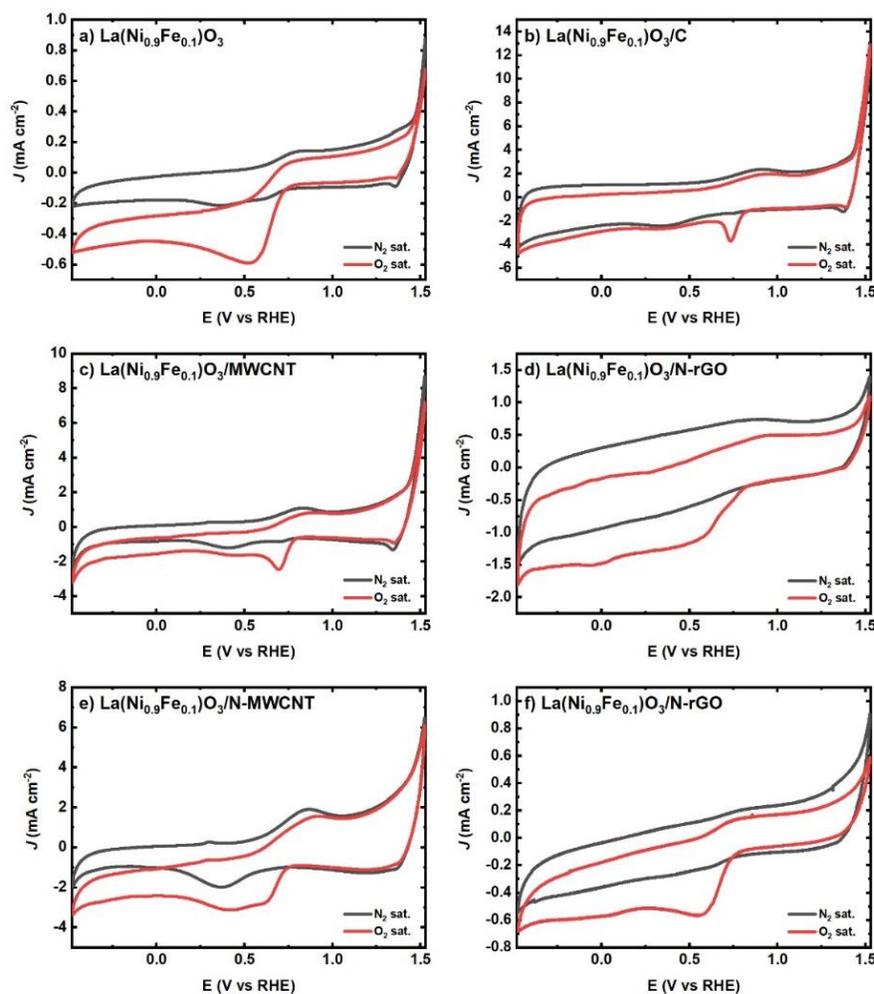


Figura 51. Voltamperogramas cíclicos de la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ comparado con la presencia de un soporte de carbono en KOH 1 M + CH_3OH 1 M saturado con N_2 (línea negra) y saturado con O_2 (línea roja).

De nuevo se observa que la perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ no cataliza la reacción de oxidación de CH_3OH con ninguno de los soportes, a excepción de los catalizadores $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$ y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$, mientras que la señal de la ORR aparece a 0.69 V vs RHE aproximadamente. La **Figura 52** muestra los voltamperogramas cíclicos para la perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ en los diferentes soportes en presencia de CH_3OH .

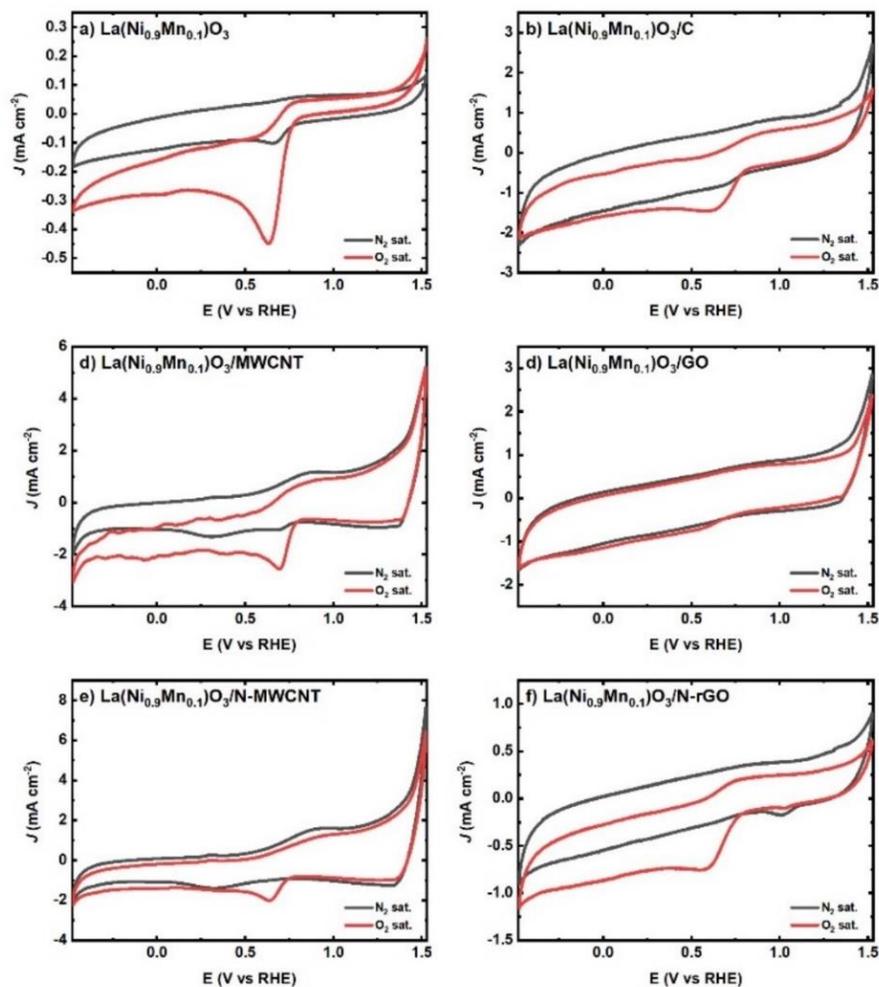


Figura 52. Voltamperogramas cíclicos de la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ comparado con la presencia de un soporte de carbono en KOH 1 M + CH_3OH 1 M saturado con N_2 (línea negra) y saturado con O_2 (línea roja).

Se puede observar que las perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ no muestra ninguna señal asociada con la oxidación de CH_3OH , sin embargo, exhibe el pico de reducción del O_2 .

Por último, la **Figura 53** muestra los voltamperogramas cíclicos para la perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en los diferentes soportes en presencia de CH_3OH .

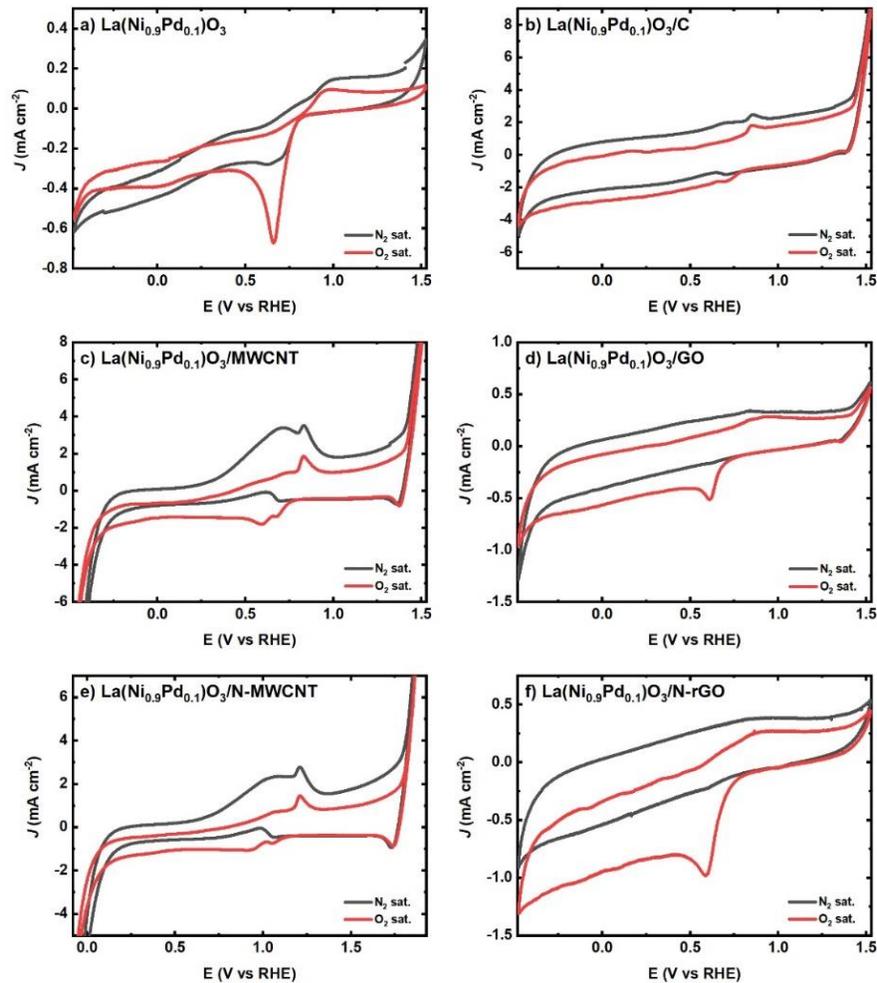


Figura 53. Voltamperogramas cíclicos de la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ comparado con la presencia de un soporte de carbono en KOH 1 M + CH_3OH 1 M saturado con N_2 (línea negra) y saturado con O_2 (línea roja).

Se puede observar que la perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$ y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$ muestran una señal anódica asociada con la oxidación de CH_3OH entre 1.0-1.25 V vs RHE, sin embargo, esta señal se inhibe en presencia de O_2 .

5.3.6 Pendientes Tafel

Para calcular los parámetros de coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (J_0) se requiere calcular las pendiente Tafel, lo cual se lleva a cabo en

la región que es controlada por la transferencia de carga en las curvas de polarización (Región 1 de la **Figura 19**).

La **Figura 54** muestra las pendientes Tafel para los catalizadores de perovskita en la ORR.

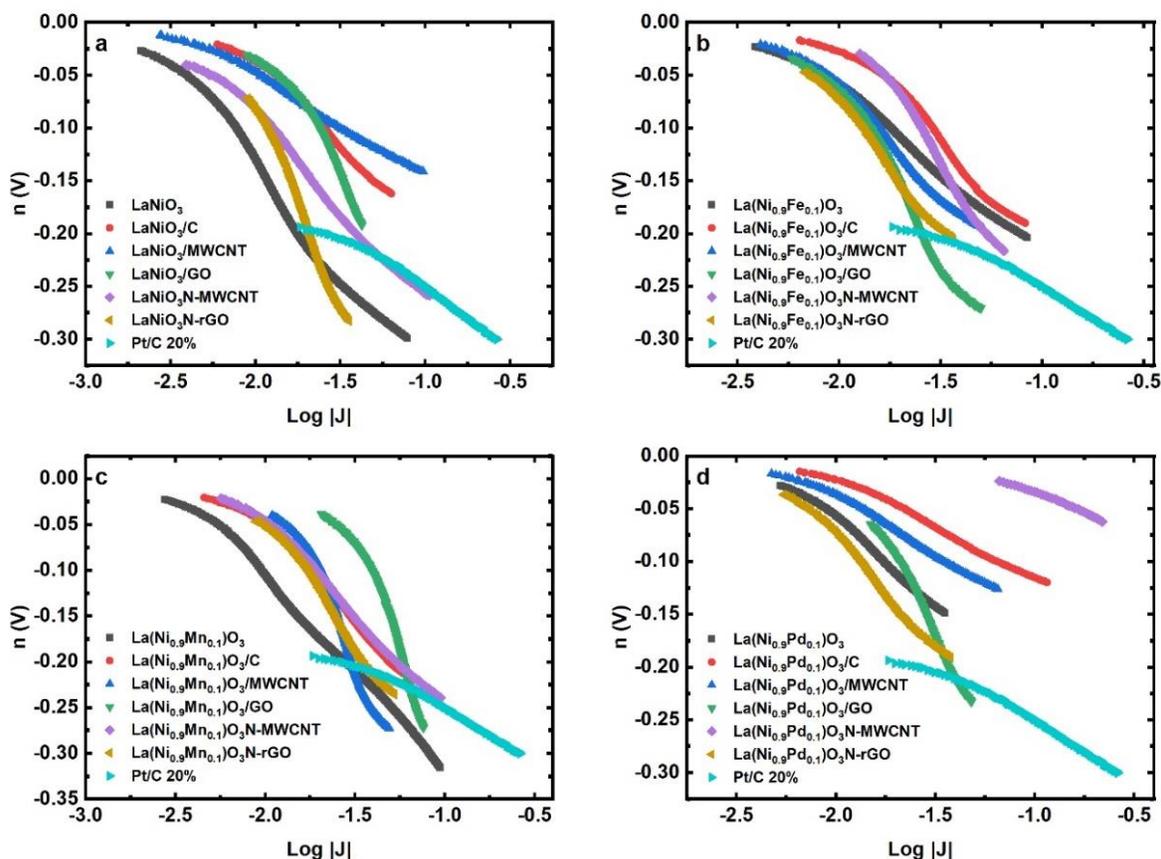


Figura 54. Pendientes Tafel de las perovskitas para la ORR, a) perovskitas de LaNiO_3 , b) perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, c) perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y d) perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$.

A partir de las pendientes se calculó el coeficiente de transferencia de carga utilizando la ecuación (30) y un valor de $n = 1$, que significa que la etapa determinante de la ORR es la transferencia del primer electrón. De acuerdo con el intercepto obtenido y el α estimado, con la ecuación (11) se calculó la densidad de corriente de intercambio. En la **Tabla 11** se enlistan los resultados obtenidos para cada catalizador.

Tabla 11. Pendientes Tafel, coeficiente de transferencia de carga y densidad de corriente de intercambio de los catalizadores para la ORR.

Catalizador	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	α	J_0 (mA cm ⁻²)
LaNiO ₃	207.1	0.286	2.2x10 ⁻³
LaNiO ₃ /C	158.4	0.373	5.9x10 ⁻³
LaNiO ₃ /MWCNT	93.1	0.635	2.8x10 ⁻³
LaNiO ₃ /GO	261.5	0.226	8.9x10 ⁻³
LaNiO ₃ /N-MWCNT	176.9	0.334	3.1x10 ⁻³
LaNiO ₃ /N-rGO	401.7	0.147	6.7x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃	154.6	0.382	3.8x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /C	193.1	0.306	8.1x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /MWCNT	190.8	0.310	4.5x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /GO	134.8	0.191	6.1x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	299.8	0.197	1.1x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-rGO	245.3	0.241	4.9x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃	192.0	0.308	2.5x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /C	203.9	0.290	4.5x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /MWCNT	444.9	0.133	1.1x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /GO	469.4	0.126	4.1x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	203.2	0.291	5.8x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-rGO	284.0	0.208	7.2x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃	147.6	0.401	3.7x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /C	97.4	0.607	6.1x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /MWCNT	102.7	0.576	2.2x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /GO	305.0	0.194	8.9x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	74.5	0.794	3.4x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-rGO	209.5	0.282	4.3x10 ⁻³
Pt/C 20%	100.8	0.587	3.12x10 ⁻⁴

Se puede observar que las perovskitas de La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃ con carbón grafitico y MWCNT presentan pendientes de Tafel más bajas cercanas a 100 mV dec⁻¹, tal como el catalizador Pt/C, sin embargo, los valores relativamente menores de las pendientes Tafel, indica una menor energía de activación. Los coeficientes de transferencia de carga de los catalizadores de La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃ exhiben un valor similar al Pt/C y J_0 relativamente alta indicando que son intrínsecamente más activos. Asimismo, las perovskitas La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃ son el catalizador más activo, ya que sus características termodinámicas son comparables a la del catalizador de Pt/C y exhiben los parámetros electroquímicos más atractivos, lo que significa que este material es

un gran candidato como electrodo catódico en baterías metal-aire, sin embargo, se requiere determinar su bifuncionalidad, por lo que es importante el estudio de los materiales en la OER.

5.3 Caracterización electroquímica de la OER

5.3.1 Voltamperometría de barrido lineal

Las perovskitas por sí solas no tienen buen desempeño en la OER, puesto que no son capaces de catalizar la oxidación del agua, lo cual se debe a la estabilidad del material y/o a la limitada conductividad. Algunos estudios han resaltado la importancia de la sustitución de los átomos del sitio B para mejorar la actividad de la OER,⁷⁵ además de añadir una red de carbono estable.^{95,124} Las curvas de polarización de la OER se presentan en la **Figura 55**.

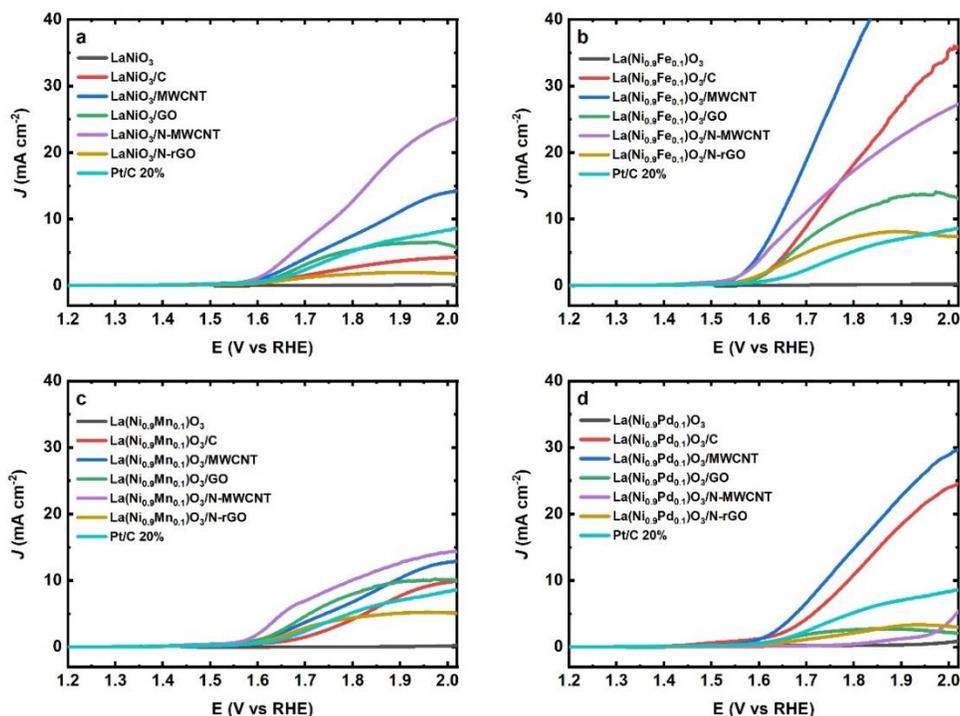


Figura 55. Curvas de polarización de a) LaNiO_3 , b) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, c) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y d) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

En general, se puede apreciar que la incorporación del soporte de carbono, cataliza la reacción de la OER, especialmente en el caso del MWCNT. Las perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ son las más activas para la OER, debido a su configuración estable que evita la formación de

NiO, como lo afirma Suntivich *et al.*,¹³² de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ En la **Tabla 12** se muestran los potenciales requeridos para una densidad de corriente de 5 mA cm^{-2} para los catalizadores de LaNiO_3 , $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$, algunos de los catalizadores exhibieron potenciales más bajos para la OER que Pt/C.

Tabla 12. Potenciales anódicos de los materiales catalizadores para una $E_J = 5 \text{ mA cm}^{-2}$.

Catalizador	$E_J = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ (V vs. RHE)
LaNiO_3	2.43
LaNiO_3/C	-
$\text{LaNiO}_3/\text{MWCNT}$	1.72
LaNiO_3/GO	1.77
$\text{LaNiO}_3/\text{N-MWCNT}$	1.67
$\text{LaNiO}_3/\text{N-rGO}$	-
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$	2.44
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$	1.66
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$	1.60
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{GO}$	1.67
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$	1.60
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-rGO}$	1.70
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$	2.33
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$	1.83
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$	1.74
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{GO}$	1.71
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$	1.65
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-rGO}$	1.88
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$	2.48
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$	1.71
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$	1.68
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{GO}$	-
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$	2.02
$\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-rGO}$	-
Pt/C 20%	1.79

5.3.2 Efectos del CH_3OH en las curvas de polarización

Al igual que la ORR se analizó el efecto del CH_3OH en las curvas de polarización de la OER. La **Figura 56** muestra las curvas de polarización de las perovskitas $\text{LaNiO}_3/\text{soporte}$ en la OER en presencia y ausencia de CH_3OH .

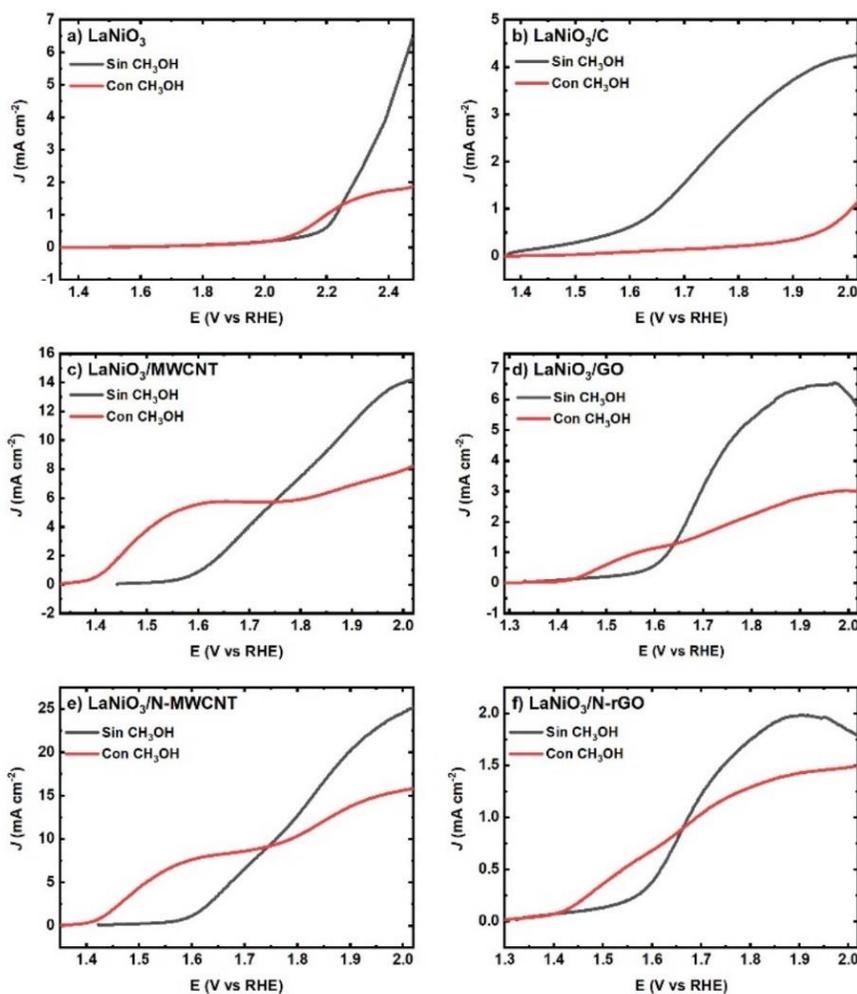


Figura 56. Curvas de polarización para las perovskitas LaNiO_3 en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

En ambos casos se aprecia un desplazamiento de los potenciales anódicos a valores más negativos (excepto LaNiO_3/C), esto se puede relacionar con la posible catálisis de la reacción del solvente (OER) o a la oxidación de CH_3OH , es importante mencionar que en la **Figura 50**, se realizaron las pruebas de voltamperogramas cíclicos en presencia de CH_3OH , en los cuales no se apreció ninguna señal redox para este proceso, sin embargo, los fenómenos de sorción del CH_3OH sobre el electrodo, pueden influir sobre la respuesta de las curvas de polarización. En la **Figura 57** se muestran las curvas de polarización de las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.9})\text{O}_3/\text{soporte}$ en la OER en presencia y ausencia de CH_3OH .

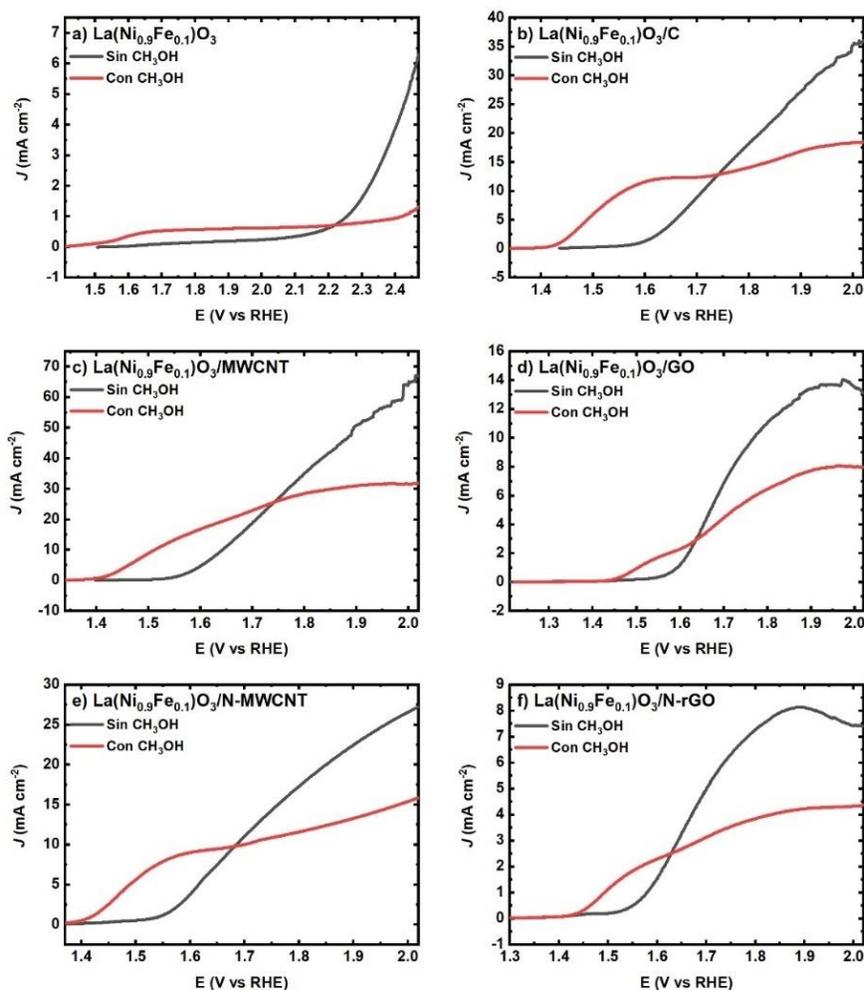


Figura 57. Curvas de polarización para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Como en el caso de LaNiO_3 , los potenciales se encuentran a valores más negativos, lo que indica que los catalizadores basados en $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ catalizan la OER y/o la oxidación de CH_3OH . A diferencia del caso de LaNiO_3 , en la **Figura 51** aparecen picos de oxidación, los cuales pudieran ser atribuidos a la catálisis de CH_3OH . La **Figura 58** muestra las curvas de polarización de las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.9})\text{O}_3$ /soporte en la OER en presencia y ausencia de CH_3OH .

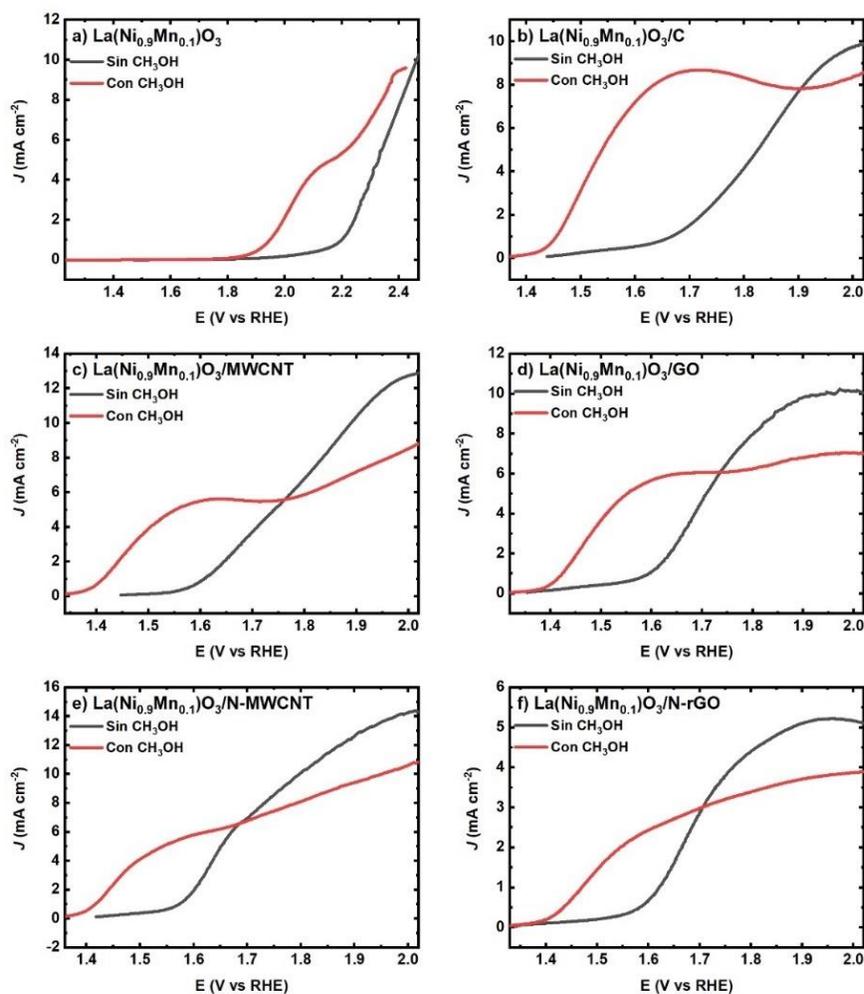


Figura 58. Curvas de polarización para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Las curvas de polarización mostraron también el mismo comportamiento en las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$, donde la presencia del CH_3OH cataliza la OER y/o ocurre la oxidación del CH_3OH , aunque en la **Figura 52** no aparecen evidencia de catálisis de la oxidación de CH_3OH . La **Figura 59** se muestran las curvas de polarización de las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.9})\text{O}_3/\text{soporte}$ en la OER en presencia y ausencia de CH_3OH .

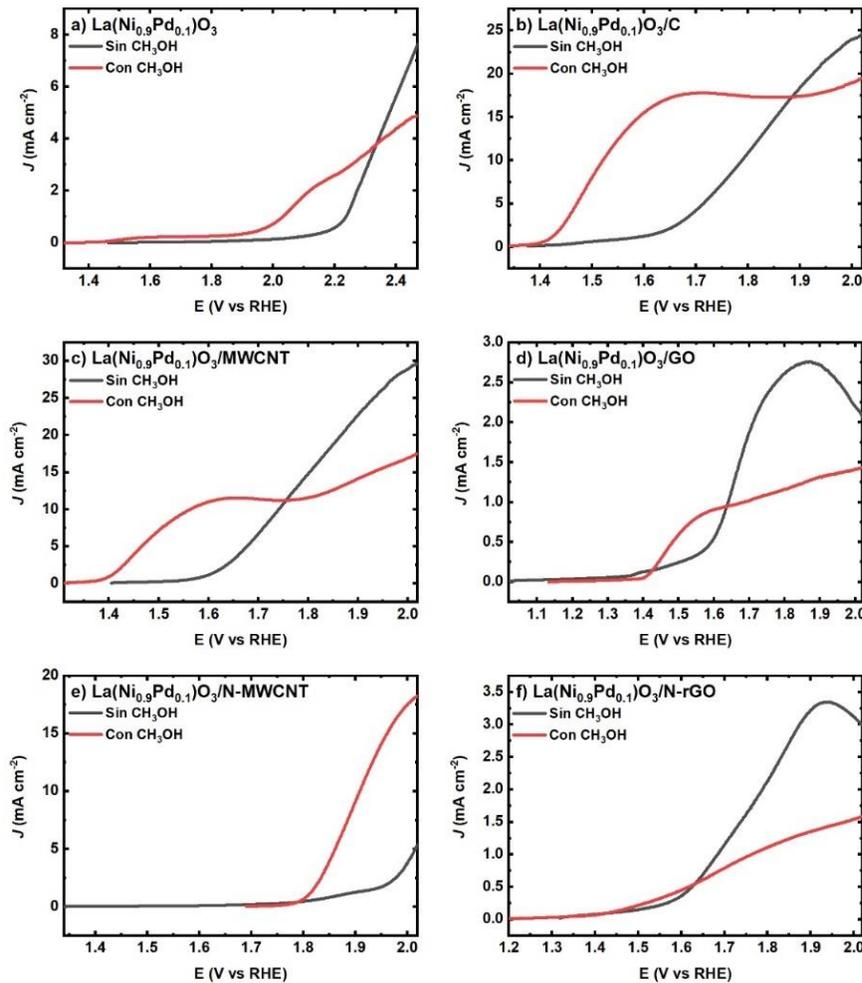


Figura 59. Curvas de polarización para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH_3OH 1 M (línea roja) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Las curvas de polarización mostraron que la presencia de CH_3OH tiene efectos notables sobre la actividad catalítica de la OER, ya que se observa un pico anódico entre 1.5-2.0 V en todos los catalizadores, dicha señal ya se había observado en la **Figura 53**.

5.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Al igual que la ORR, se comparó la R_{CT} antes y después del estudio de la OER bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, solo que en las pruebas de PEIS para OER, se utilizó una señal potenciostática de $E_j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$, la OER que es un proceso gobernado por la

transferencia de carga, el semicírculo es más notable en las gráficas de Nyquist, los datos se muestran en la **Tabla 13**.

Tabla 13. R_{CT} de todos los catalizadores antes y después de la prueba de OER.

Catalizador	R_{CT} (Ω)	
	Antes	Después
LaNiO ₃	2567	2366
LaNiO ₃ /C	268	471
LaNiO ₃ /MWCNT	146	183
LaNiO ₃ /GO	140	164
LaNiO ₃ /N-MWCNT	75	76
LaNiO ₃ /N-rGO	482	640
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃	899	908
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /C	55	74
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /MWCNT	26	33
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /GO	142	2512
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	33	39
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-rGO	97	148
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃	1108	686
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /C	328	386
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /MWCNT	142	179
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /GO	135	174
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	56	70
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-rGO	246	337
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃	364	863
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /C	96	355
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /MWCNT	94	159
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /GO	661	2832
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	961	1040
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-rGO	512	1251
Pt/C 20%	2470	1844

En el caso de la OER todos los materiales mantienen prácticamente el mismo valor de R_{CT} , incluso adquieren un valor mayor después de la OER, lo cual significa que la superficie catalítica no se activa y/o sufre modificaciones en la interfase electrodo/electrolito, la cual no mejora la conductividad electrónica, por el contrario, disminuye la actividad catalítica del material.

5.3.4 Estudio cronoamperométrico

Para el caso del estudio de estabilidad de la OER se utilizó el $E_J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ como potencial constante durante 30 min, se estudió la estabilidad de catalizadores con base a la densidad de corriente que generan, los cronoamperogramas para la OER se muestran en la **Figura 60**. La OER, al ser un proceso anódico, ahora se desea determinar el catalizador con la densidad de corriente más positiva.

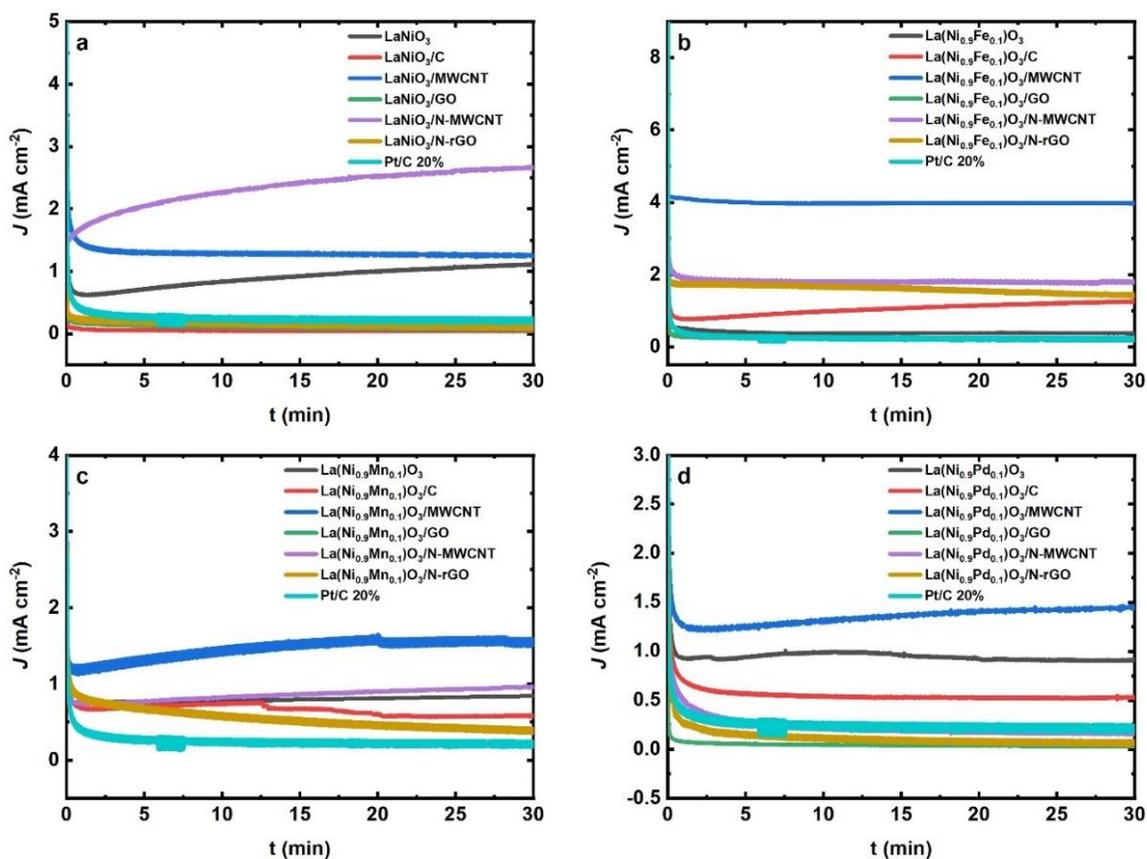


Figura 60. Cronoamperogramas ajustados a $E_J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ de los catalizadores a) LaNiO_3 , b) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, c) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ y d) $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ en KOH 1 M.

La perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{MWCNT}$ proporcionan la densidad de corriente más positiva, la cual se mantienen estables durante 30 min.

5.3.5 Efecto del CH₃OH en la CA

Los efectos de la adición de CH₃OH al sistema también se observaron a través de la prueba CA, la **Figura 61** muestra los cronoamperogramas para perovskitas LaNiO₃/soporte en presencia y ausencia de CH₃OH.

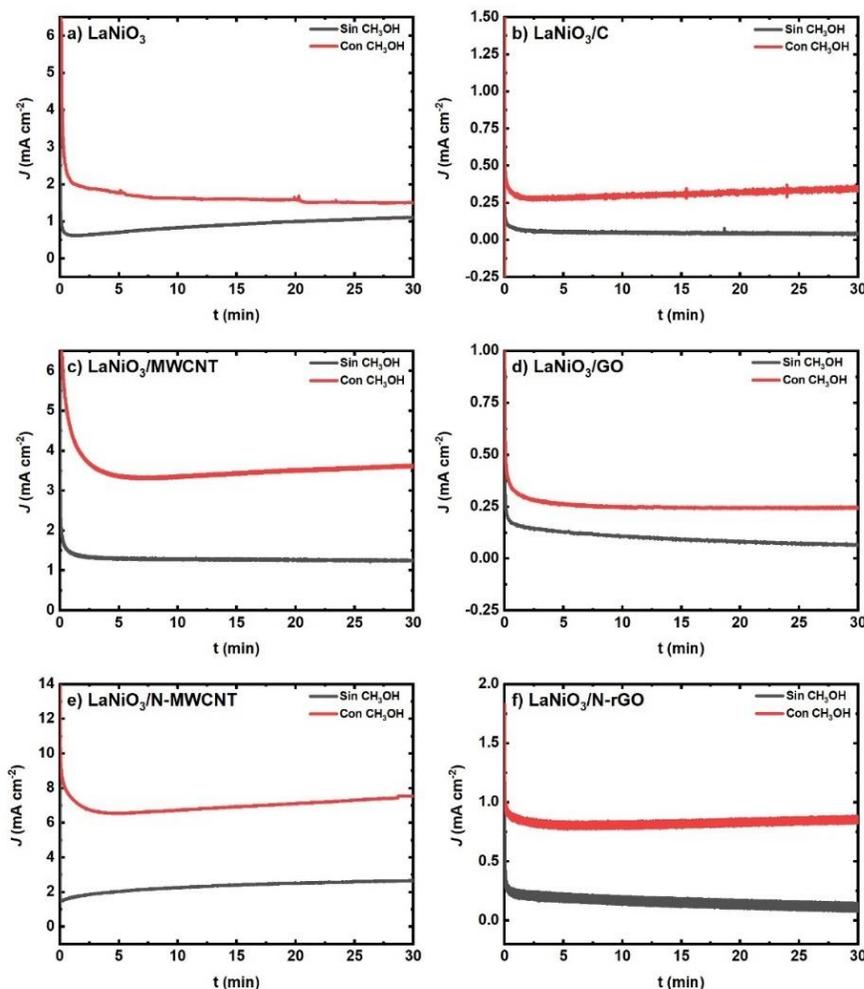


Figura 61. Cronoamperogramas ajustados a $E_J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ para las perovskitas LaNiO₃ de los catalizadores en KOH 1 M (línea negra) y KOH 1 M + CH₃OH 1 M (línea roja).

Se puede observar que en presencia de CH₃OH la densidad de corriente aumenta para perovskitas de LaNiO₃ en todos los soportes, lo que se atribuye al proceso de oxidación de CH₃OH. Sin embargo, en los catalizadores de LaNiO₃/MWCNT y LaNiO₃/N-MWCNT fue

donde más aumento la densidad de corriente con valores de 3.5 mA cm^{-2} y 7.4 mA cm^{-2} , respectivamente. La **Figura 62** muestra los cronoamperogramas para perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ /soporte en presencia y ausencia de CH_3OH .

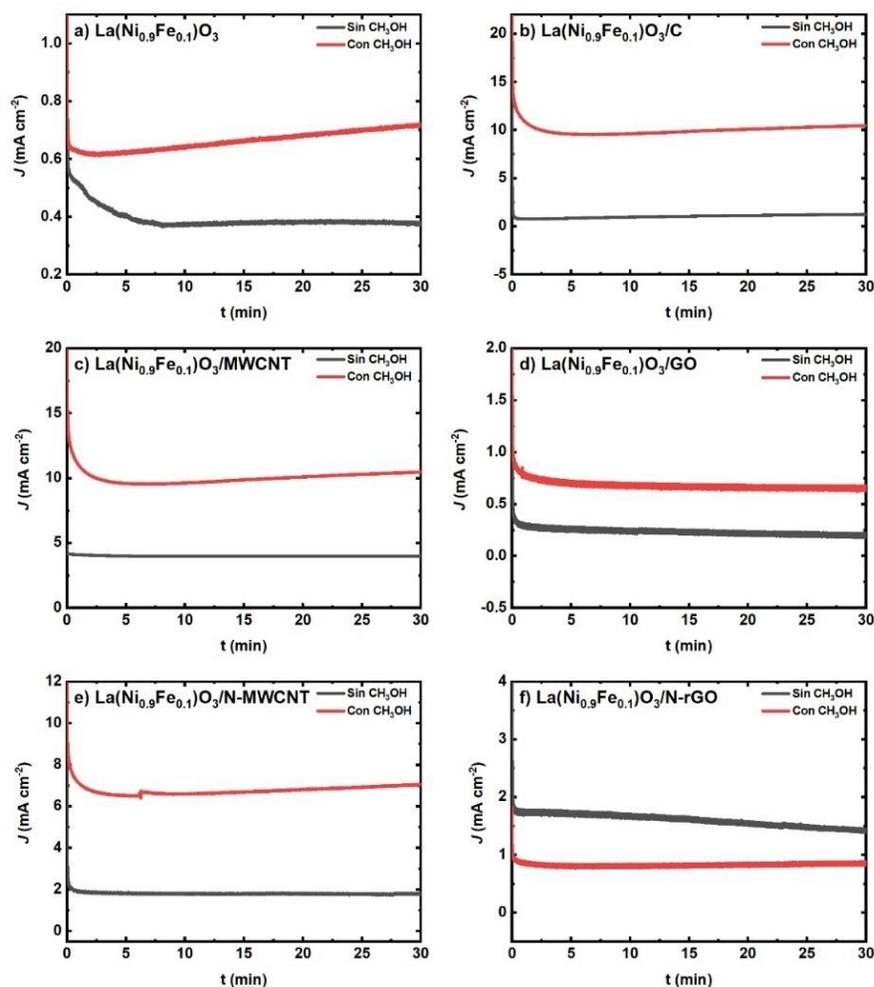


Figura 62. Cronoamperogramas ajustados a $E_J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ de los catalizadores en $\text{KOH } 1 \text{ M}$ (línea negra) y $\text{KOH } 1 \text{ M} + \text{CH}_3\text{OH } 1 \text{ M}$ (línea roja).

Para la perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, también se observó que en presencia de CH_3OH incrementa la densidad de corriente, excepto para $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-rGO}$, donde la densidad de corriente es más negativa, lo que sugiere que el grafeno dopado inhibe la oxidación de CH_3OH en los catalizadores de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$, pero también puede afectar la OER, debido a

fenómenos de sorción sobre los sitios activos del catalizador. La **Figura 63** muestra los cronoamperogramas para perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ /soporte en presencia y ausencia de CH_3OH .

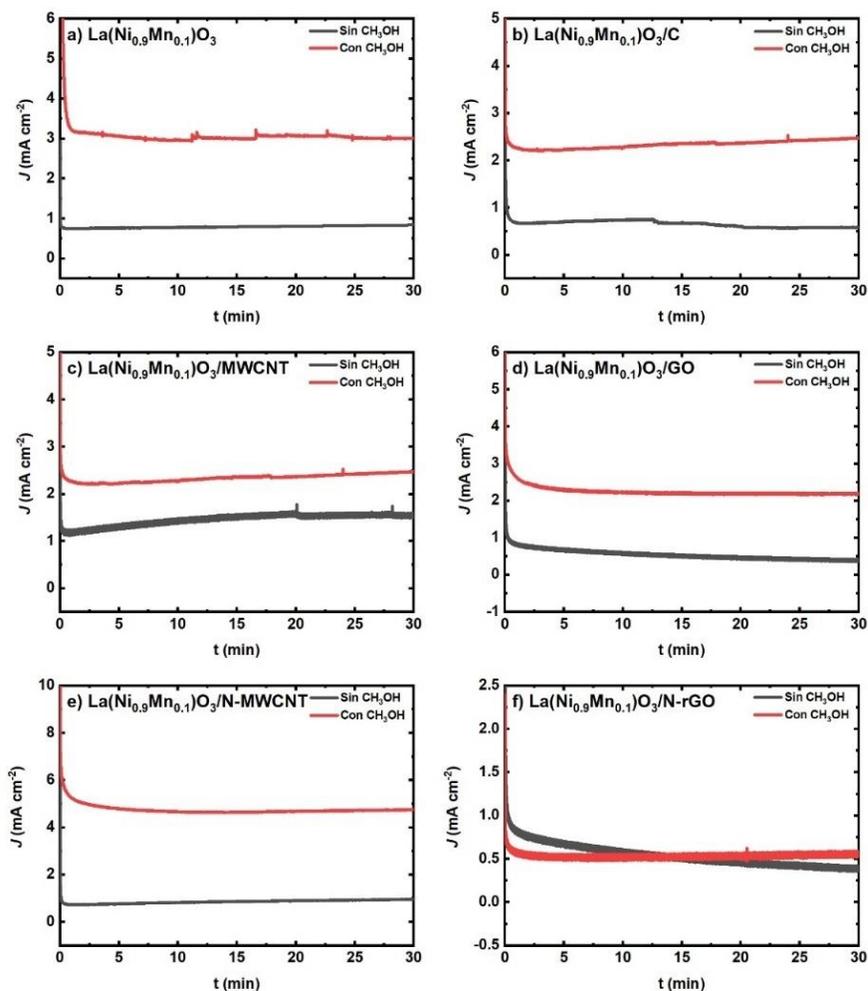


Figura 63. Cronoamperogramas ajustados a $E_J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ de los catalizadores en $\text{KOH } 1 \text{ M}$ (línea negra) y $\text{KOH } 1 \text{ M} + \text{CH}_3\text{OH } 1 \text{ M}$ (línea roja).

De manera análoga al caso anterior, la perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_3$ experimenta un incremento de la densidad de corriente en todos los soportes, excepto con N-rGO, el cual inhibe la oxidación del CH_3OH , sin afectar la actividad catalítica de la OER, ya que los cronoamperogramas son exactamente los mismos en presencia y ausencia de CH_3OH . La

Figura 64 muestra los cronoamperogramas para perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ /soporte en presencia y ausencia de CH_3OH .

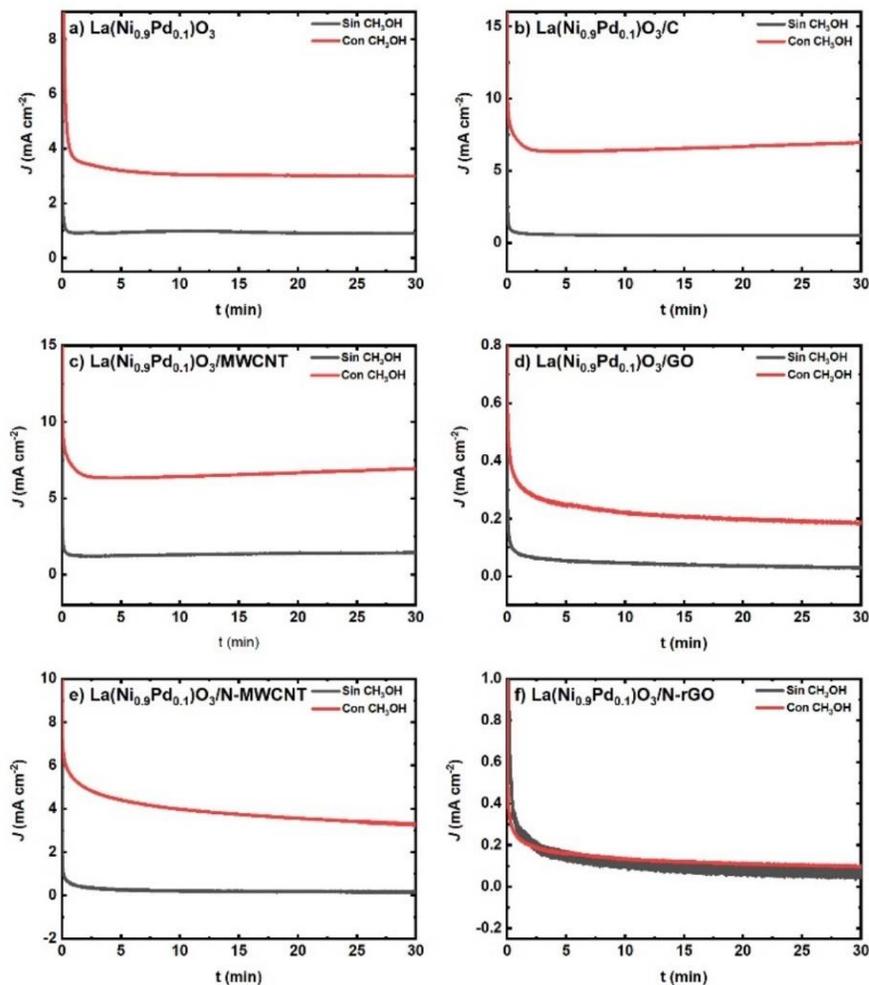


Figura 64. Cronoamperogramas ajustados a $E_J = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ para las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ de los catalizadores en $\text{KOH } 1 \text{ M}$ (línea negra) y $\text{KOH } 1 \text{ M} + \text{CH}_3\text{OH } 1 \text{ M}$ (línea roja).

En la perovskita de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$ se observó un incremento de la densidad de corriente en todos los soportes, excepto con N-rGO, el cual inhibe la oxidación del CH_3OH , sin afectar la actividad catalítica de la OER, ya que los cronoamperogramas son exactamente los mismos en presencia y ausencia de CH_3OH .

5.3.6 Pendientes Tafel

Al igual que en la ORR, es importante determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos de la OER. En la **Figura 65** se comparan las pendientes Tafel de todos los materiales calculadas en la región que es controlada por la transferencia de carga.

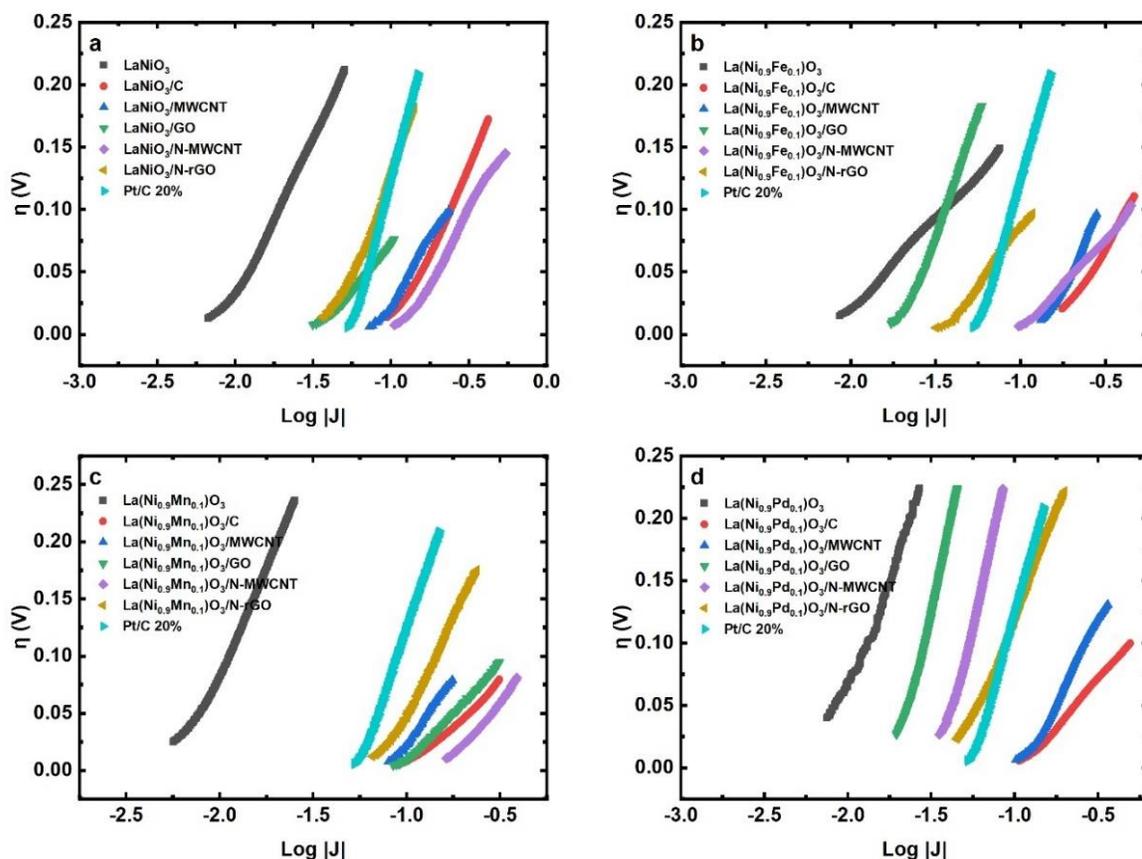


Figura 65. Pendientes Tafel de las perovskitas en la OER.

La **Tabla 14** enlista los valores de las pendientes Tafel, así como el coeficiente de transferencia de carga y la densidad de corriente de intercambio calculados a partir de los valores de pendiente e intercepto obtenidos para todos los catalizadores en la OER. Estos valores son determinantes a la hora de evaluar el mecanismo y la actividad catalítica de los materiales.

Tabla 14. Coeficiente de transferencia de carga y densidad de corriente de intercambio para la OER de cada perovskita.

Catalizador	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	α	J_0 (mA cm ⁻²)
LaNiO ₃	248.2	0.238	7.43x10 ⁻³
LaNiO ₃ /C	261.5	0.226	9.78x10 ⁻²
LaNiO ₃ /MWCNT	207.9	0.284	7.57x10 ⁻²
LaNiO ₃ /GO	141.1	0.419	3.10x10 ⁻²
LaNiO ₃ /N-MWCNT	222.0	0.266	1.13x10 ⁻¹
LaNiO ₃ /N-rGO	309.8	0.199	3.87x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃	144.2	0.410	7.27x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /C	223.3	0.265	1.53x10 ⁻¹
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /MWCNT	277.6	0.248	1.19x10 ⁻¹
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /GO	364.4	0.162	1.90x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	148.2	0.399	9.54x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Fe _{0.1})O ₃ /N-rGO	186.4	0.317	3.42x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃	353.0	0.168	5.65x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /C	140.8	0.420	9.31x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /MWCNT	227.8	0.260	7.85x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /GO	167.3	0.353	8.93x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	190.2	0.270	1.53 x10 ⁻¹
La(Ni _{0.9} Mn _{0.1})O ₃ /N-rGO	322.2	0.184	6.91x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃	344.3	0.172	6.46x10 ⁻³
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /C	152.3	0.388	1.08x10 ⁻¹
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /MWCNT	261.3	0.226	1.11x10 ⁻¹
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /GO	577.2	0.102	1.90x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-MWCNT	560.4	0.106	3.47x10 ⁻²
La(Ni _{0.9} Pd _{0.1})O ₃ /N-rGO	329.0	0.180	4.27x10 ⁻²
Pt/C 20%	478.2	0.124	5.47x10 ⁻²

Dado que la OER es un proceso que requiere más energía, la pendiente de Tafel tiende a ser más alta en comparación con la ORR, en la mayoría de los casos, el catalizador muestra una variación de 100 a 400 mV dec⁻¹ a excepción de La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃/GO y La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃/N-MWCNT (577.2 y 560.4 mV dec⁻¹ respectivamente) y las pendientes disminuyen cuando se agrega un soporte, lo que indica que el carbono tiende a disminuir la energía requerida para llevar a cabo la OER, En el caso del coeficiente de transferencia electrónica, en la literatura se reporta un coeficiente bajo que va de 0.15 a 0.3, aquí hay materiales que reportaron valores hasta 0.4. En general, las perovskitas con soportes de MWCNT y carbón grafitico basadas en La(Ni_{0.9}Pd_{0.1})O₃ y La(Ni_{0.9}Fe_{0.1})O₃ exhibieron densidad de corriente de intercambio en el orden de 10⁻¹ mA cm⁻², lo cual mejora la actividad de la OER de manera significativa.

VI. CONCLUSIONES

Se estudió la actividad catalítica de perovskitas tipo $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{O}_3$ con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ y Pd , para la ORR y la OER. Todos los materiales mostraron tamaños de partículas de 110 a 130 nm, donde el tamaño de la partícula seguía la tendencia de acuerdo al radio atómico de M en comparación a Ni . Los catalizadores no mostraron ninguna fase de impureza en el análisis de XRD. Por otro lado, se sintetizaron también MWCNT y GO los cuales se doparon con nitrógeno y fueron caracterizados por TGA y BET, estos soportes se combinaron con las perovskitas a fin de mejorar la actividad catalítica en la ORR y la OER.

El catalizador de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$ mostró el $E_{1/2}$ y E_{act} más positivo de todos (1.12 y 1.23 V vs. RHE), fue uno de los materiales que mostró la menor R_{CT} de 260 Ω después de la prueba de ORR, este catalizador muestra la densidad de corriente similar al $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{C}$ en las CA, sin embargo, el catalizador de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$ mostró mejor tolerancia al CH_3OH , pendiente Tafel relativamente pequeña y buena densidad de corriente de intercambio ($3.4 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$), indicando que es el mejor catalizador para la ORR. La adición de un soporte de carbono aumentó los sitios de reacción y por ende todos los materiales mostraron un incremento en la actividad catalítica comparado con los catalizadores sin soporte. También algunos materiales con soporte catalizan la reacción de oxidación de CH_3OH y la ORR en una baja proporción.

El catalizador $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$ mostró el potencial anódico más bajo (1.60 V vs. RHE) y la densidad de corriente más alta en cronoamperometría (-4 mA cm^{-2}). También mostró una de las pendientes Tafel más bajas ($148.2 \text{ mV dec}^{-1}$), uno de los coeficientes de transferencia de carga más alto de todos (0.3989) y una buena densidad de corriente de intercambio ($9.54 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$). Sin embargo, los catalizadores no muestran selectividad a la OER, ya que se observa un incremento en la densidad de corriente en presencia de CH_3OH , así como señales anódicas en las curvas de polarización.

En este trabajo se compararon los parámetros electroquímicos de los efectos de agregar una estructura de carbono, particularmente nanoestructuras de GO y MWCNT a los óxidos de perovskita $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1})\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ y Pd) hacia la ORR y OER. Los resultados mostraron

que las perovskitas $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3/\text{N-MWCNT}$ fue el mejor catalizador para la ORR. En cuanto a la OER, el mejor desempeño lo mostraron las perovskitas de $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{Ni}_{0.9}\text{Pd}_{0.1})\text{O}_3$, sin embargo, la perovskita de Fe tiene un ligero mejor desempeño, lo cual demuestra que dopar el catión del sitio B con diferentes metales de transición, tiene implicaciones en la actividad catalítica. Los hallazgos de esta investigación son de gran relevancia para obtener catalizadores asequibles en baterías metal-aire.

VII. TRABAJO A FUTURO

La intención de este trabajo al inicio del proyecto era evaluar los materiales basados en perovskita y demostrar el desempeño electroquímico de los materiales en sistemas de baterías metal-aire, mediante pruebas de carga-descarga para determinar la capacidad máxima y el rendimiento del ciclo, así como mediciones de EIS para estudiar el cambio de resistencia interna durante el proceso de carga-descarga. Estas labores estaban planeadas a desarrollarse por parte del autor de este trabajo de tesis, bajo la supervisión de personal de la *Tennessee Technological University* (TTU, por sus siglas en inglés), desafortunadamente debido a la pandemia COVID-19 y las medidas sanitarias de aislamiento, no fue posible llevar a cabo estas actividades. No obstante, se espera realizar estas pruebas en un futuro cercano, por los lazos de colaboración entre los grupos de trabajo.

VIII. REFERENCIAS

- (1) Weisz, P. B. Basic Choices and Constraints on Long-Term Energy Supplies. *Phys. Today* **2004**, *57*, 47–52.
- (2) Coronavirus disease 2019 (COVID-19) situation reports. <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/situation-reports> (accesado Apr 27, 2021).
- (3) IEA. Global Energy Review 2020, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020> (accesado Mar 31, 2021).
- (4) Kamat, P. V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *392*, 2834–2860.
- (5) Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1513–1524.
- (6) Bilgen, S.; Kaygusuz, K.; Sari, A. Renewable Energy for a Clean and Sustainable Future. *Energy Sources* **2004**, *26*, 1119–1129.
- (7) Haas, O.; Cairns, E. J. Electrochemical Energy Storage. *Annu. Reports Prog. Chem.* **1999**, *95*, 163–197.
- (8) Bagotsky, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*, Segunda ed.; Wiley: Moscú, Rusia, 2006.
- (9) Winter, M.; Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245–4269.
- (10) Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* **2001**, *1*, 5–39.
- (11) Alarco, J.; Talbot, P. The history and development of batteries <https://phys.org/news/2015-04-history-batteries.html> (accesado Jul 31, 2021).
- (12) Rand, D. A. J.; Moseley, P. T. Lead-Acid Battery Fundamentals. En *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles*; Elsevier, 2017; pp 97–132.
- (13) Vincent, C. A.; Scrosati, B. *Modern Batteries. An Introduction to Electrochemical Power Sources*, Segunda ed.; Butterworth Heinemann: St Andres, Reino Unido, 1997.
- (14) van Schalkwijk, W. A.; Scrosati, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*; Kluwer Academic: New York, EUA., 2002.
- (15) Linden, D.; Reddy, T. B. *Handbook of Batteries*, Tercera ed.; McGraw-Hill: New York, EUA., 2001.
- (16) Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. Lithium-Air Battery: Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193–2203.

-
- (17) Gregory, D. P. *Metal-Air Batteries*; London Mills and Boon, 1972.
- (18) Daniel, C.; Besenhard, J. O. *Handbook of Battery Materials*, Segunda ed.; Wiley-VCH, 2011.
- (19) Yang, S.; Knickle, H. Design and Analysis of Aluminum/Air Battery System for Electric Vehicles. *J. Power Sources* **2002**, *112*, 162–173.
- (20) Zhang, X.; Wang, X.-G.; Xie, Z.; Zhou, Z. Recent Progress in Rechargeable Alkali Metal–Air Batteries. *Green Energy Environ.* **2016**, *1*, 4–17.
- (21) Hardin, W. G.; Slanac, D. A.; Wang, X.; Dai, S.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. Highly Active, Nonprecious Metal Perovskite Electrocatalysts for Bifunctional Metal–Air Battery Electrodes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1254–1259.
- (22) Chang, R.; Goldsby, K. *Química*, Onceava ed.; Mc Graw Hill Education, 2013.
- (23) Cao, G. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*; Imperial College Press, 2004.
- (24) Wang, B. Recent Development of Non-Platinum Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *J. Power Sources* **2005**, *152*, 1–15.
- (25) Matsumoto, Y.; Yoneyama, H.; Tamura, H. Electrochemical Properties of Lanthanum Nickel Oxide. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *80*, 115–121.
- (26) Matsumoto, Y.; Yoneyama, H.; Tamura, H. Catalytic Activity for Electrochemical Reduction of Oxygen of Lanthanum Nickel Oxide and Related Oxides. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *79*, 319–326.
- (27) Shimizu, Y.; Uemura, K.; Matsuda, H.; Miura, N.; Yamazoe, N. Bi-Functional Oxygen Electrode Using Large Surface Area $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ for Rechargeable Metal-Air Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3430–3433.
- (28) Zhang, J.; Zhao, Z.; Xia, Z.; Dai, L. A Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 444–452.
- (29) Suntivich, J.; Gasteiger, H. A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. Design Principles for Oxygen-Reduction Activity on Perovskite Oxide Catalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 546–550.
- (30) Han, B.; Risch, M.; Lee, Y. L.; Ling, C.; Jia, H.; Shao-Horn, Y. Activity and Stability Trends of Perovskite Oxides for Oxygen Evolution Catalysis at Neutral pH. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22576–22580.
- (31) Tsvetkov, N.; Lu, Q.; Sun, L.; Crumlin, E. J.; Yildiz, B. Improved Chemical and Electrochemical Stability of Perovskite Oxides with Less Reducible Cations at the Surface. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1010–1016.
- (32) Zhu, Y.; Zhou, W.; Shao, Z. Perovskite/Carbon Composites: Applications in Oxygen

- Electrocatalysis. *Small* **2017**, *13*, 1–25.
- (33) Wu, X.; Yu, J.; Yang, G.; Liu, H.; Zhou, W.; Shao, Z. Perovskite Oxide/Carbon Nanotube Hybrid Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Electrochim. Acta* **2018**, *286*, 47–54.
- (34) Dai, L.; Chang, D. W.; Baek, J. B.; Lu, W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. *Small* **2012**, *8*, 1130–1166.
- (35) Thomas, E.; Lee, D. H.; Yoon, M. Y.; Ehrman, S. H.; Hwang, H. J. Synthesis and Sintering Behavior of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ by a Glycine Nitrate Process. *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 2269–2274.
- (36) Kondakindi, R. R.; Karan, K.; Peppley, B. A. A Simple and Efficient Preparation of LaFeO_3 Nanopowders by Glycine-Nitrate Process: Effect of Glycine Concentration. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 449–456.
- (37) Adolphsen, J. Q.; Sudireddy, B. R.; Gil, V.; Chatzichristodoulou, C. Oxygen Evolution Activity and Chemical Stability of Ni and Fe Based Perovskites in Alkaline Media. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, F827–F835.
- (38) Yan, Z.; Sun, H.; Chen, X.; Fu, X.; Chen, C.; Cheng, F.; Chen, J. Rapid Low-Temperature Synthesis of Perovskite/Carbon Nanocomposites as Superior Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Zn-Air Batteries. *Nano Res.* **2018**, *11*, 3282–3293.
- (39) Lee, D. U.; Park, M. G.; Park, H. W.; Seo, M. H.; Ismayilov, V.; Ahmed, R.; Chen, Z. Highly Active Co-Doped LaMnO_3 Perovskite Oxide and N-Doped Carbon Nanotube Hybrid Bi-Functional Catalyst for Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Electrochem. commun.* **2015**, *60*, 38–41.
- (40) Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry*, Segunda ed.; Kluwer Academic Publishers New York: New York, EUA., 1998; Vol. 1.
- (41) Nguyen, T.; Savinell, R. F. Flow Batteries. *J. Electrochem. Soc. Interface Fall* **2010**, *19*, 54–56.
- (42) Li, Y.; Lu, J. Metal-Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1370–1377.
- (43) Xiao, J.; Mei, D.; Li, X.; Xu, W.; Wang, D.; Graff, G. L.; Bennett, W. D.; Nie, Z.; Saraf, L. V.; Aksay, I. A.; Liu, J.; Zhang, J. Hierarchically Porous Graphene as a Lithium-Air Battery Electrode. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5071–5078.
- (44) Wan, W.; Liu, X.; Li, H.; Peng, X.; Xi, D.; Luo, J. 3D Carbon Framework-Supported CoNi Nanoparticles as Bifunctional Oxygen Electrocatalyst for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *240*, 193–200.
- (45) Zhang, X.; Luo, J.; Lin, H. F.; Tang, P.; Morante, J. R.; Arbiol, J.; Wan, K.; Mao, B. W.; Liu, L. M.; Fransaer, J. Tailor-Made Metal-Nitrogen-Carbon Bifunctional Electrocatalysts for Rechargeable Zn-Air Batteries via Controllable MOF Unit. *Energy*

- Storage Mater.* **2018**, *17*, 46–61.
- (46) Imanishi, N.; Luntz, A. C.; Bruce, P. *The Lithium Air Battery: Fundamentals*; Springer, 2014.
- (47) Abraham, K. M.; Jiang, Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1–5.
- (48) Read, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1190–A1195.
- (49) Ogasawara, T.; Debart, A.; Holzapfel, M.; Novak, P.; Bruce, P. G. Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390–1393.
- (50) Débart, A.; Bao, J.; Armstrong, G.; Bruce, P. G. An O₂ Cathode for Rechargeable Lithium Batteries: The Effect of a Catalyst. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1177–1182.
- (51) Lu, Y.; Xu, Z.; Gasteiger, H. A.; Chen, S.; Hamad-schifferli, K.; Shao-Horn, Y. Platinum-Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12170–12171.
- (52) Lellala, K. Microwave-Assisted Facile Hydrothermal Synthesis of Fe₃O₄-GO Nanocomposites for the Efficient Bifunctional Electrocatalytic Activity of OER/ORR. *Energy and Fuels* **2021**, *35*, 8263–8274.
- (53) Zhu, Y.; Liu, S.; Jin, C.; Bie, S.; Yang, R.; Wu, J. MnO_x Decorated CeO₂ Nanorods as Cathode Catalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13563–13567.
- (54) Cao, C.; Yan, Y.; Zhang, H.; Xie, J.; Zhang, S.; Pan, B.; Cao, G.; Zhao, X. Controlled Growth of Li₂O₂ by Cocatalysis of Mobile Pd and Co₃O₄ Nanowire Arrays for High-Performance Li–O₂ Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 31653–31660.
- (55) Maiche, L. *French Patent*. 127069, 1878.
- (56) Li, Y.; Dai, H. Recent Advances in Zinc–Air Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5257–5275.
- (57) Malone, E.; Rasa, K.; Cohen, D.; Isaacson, T.; Lashley, H.; Lipson, H. Freeform Fabrication of Zinc-Air Batteries and Electromechanical Assemblies. *Rapid Prototyp. J.* **2004**, *10*, 58–69.
- (58) Fu, J.; Cano, Z. P.; Park, M. G.; Yu, A.; Fowler, M.; Chen, Z. Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604685.
- (59) Lee, T. S. Hydrogen Overpotential on Pure Metals in Alkaline Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1278–1282.
- (60) Muller, S.; Holzer, F.; Haas, O. Optimized Zinc Electrode for the Rechargeable Zinc-Air Battery. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 895–898.

-
- (61) Lee, C. W.; Sathiyarayanan, K.; Eom, S. W.; Yun, M. S. Novel Alloys to Improve the Electrochemical Behavior of Zinc Anodes for Zinc/Air Battery. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1436–1441.
- (62) Stevens, D. A.; Dahn, J. R. Thermal Degradation of the Support in Carbon-Supported Platinum Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 179–188.
- (63) Adzic, R. R.; Zhang, J.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Shao, M.; Wang, J. X.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Valerio, J. A.; Uribe, F. Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts. *Top. Catal.* **2007**, *46*, 249–262.
- (64) Li, Y.; Tang, L.; Li, J. Preparation and Electrochemical Performance for Methanol Oxidation of Pt/Graphene Nanocomposites. *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 846–849.
- (65) Fiameni, S.; Herraiz-Cardona, I.; Musiani, M.; Pérez-Herranz, V.; Vázquez-Gómez, L.; Verlato, E. The HER in Alkaline Media on Pt-Modified Three-Dimensional Ni Cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 10507–10516.
- (66) Weber, D. J.; Janssen, M.; Oezaslan, M. Effect of Monovalent Cations on the HOR/HER Activity for Pt in Alkaline Environment. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, F66–F73.
- (67) Greeley, J.; Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Johansson, T. P.; Hansen, H. A.; Jaramillo, T. F.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. Alloys of Platinum and Early Transition Metals as Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556.
- (68) Wu, J.; Yang, H. Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1848–1857.
- (69) Shinozaki, K.; Zack, J. W.; Richards, R. M.; Pivovar, B. S.; Kocha, S. S. Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F1144–F1158.
- (70) Navrotsky, A.; Weidner, D. J. Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science. *Geophys. Monogr. Ser.* **1973**, *45*, 1–146.
- (71) Attfeld, J. P. “A” Cation Control of Perovskite Properties. *Cryst. Eng.* **2002**, *5*, 427–438.
- (72) Hazen, R. M. Perovskites. *Sci. Am.* **1988**, *258*, 74–81.
- (73) Attfeld, J. P.; Lightfoot, P.; Morris, R. E. Perovskites. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 10541–10542.
- (74) Yang, C.; Laberty-Robert, C.; Batuk, D.; Cibir, G.; Chadwick, A. V.; Pimenta, V.; Yin, W.; Zhang, L.; Tarascon, J. M.; Grimaud, A. Phosphate Ion Functionalization of Perovskite Surfaces for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3466–3472.
- (75) Wang, Z.; Tan, S.; Xiong, Y.; Wei, J. Effect of B Sites on the Catalytic Activities for Perovskite Oxides $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ as Metal-Air Batteries Catalysts. *Prog. Nat. Sci.*

- Mater. Int.* **2018**, 28, 399–407.
- (76) Wang, L.; Stoerzinger, K. A.; Chang, L.; Zhao, J.; Li, Y.; Tang, C. S.; Yin, X.; Bowden, M. E.; Yang, Z.; Guo, H.; You, L.; Guo, R.; Wang, J.; Ibrahim, K.; Chen, J.; et al. Tuning Bifunctional Oxygen Electrocatalysts by Changing the A-Site Rare-Earth Element in Perovskite Nickelates. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1803712.
- (77) Celorrio, V.; Calvillo, L.; Granozzi, G.; Russell, A. E.; Fermin, D. J. AMnO₃ (A = Sr, La, Ca, Y) Perovskite Oxides as Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Top. Catal.* **2018**, 61, 154–161.
- (78) Liu, X.; Gong, H.; Wang, T.; Guo, H.; Song, L.; Xia, W.; Gao, B.; Jiang, Z.; Feng, L.; He, J. Cobalt-Doped Perovskite-Type Oxide LaMnO₃ as Bifunctional Oxygen Catalysts for Hybrid Lithium–Oxygen Batteries. *Chem. - An Asian J.* **2018**, 13, 528–535.
- (79) Jenkins, G. M.; Kawamura, K. Structure of Glassy Carbon. *Nature* **1971**, 231, 175–176.
- (80) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- (81) Maldonado, S.; Morin, S.; Stevenson, K. J. Structure, Composition, and Chemical Reactivity of Carbon Nanotubes by Selective Nitrogen Doping. *Carbon N. Y.* **2006**, 44, 1429–1437.
- (82) Wiggins-Camacho, J. D.; Stevenson, K. J. Mechanistic Discussion of the Oxygen Reduction Reaction at Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 20002–20010.
- (83) Kakaei, K.; Esrafil, M. D.; Ehsani, A. Oxygen Reduction Reaction. En *Interface Science and Technology*; IntechOpen, 2019; Vol. 27, pp 203–252.
- (84) Stacy, J.; Regmi, Y. N.; Leonard, B.; Fan, M. The Recent Progress and Future of Oxygen Reduction Reaction Catalysis: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 69, 401–414.
- (85) Yeager, E. Dioxygen Electrocatalysis: Mechanisms in Relation to Catalyst Structure. *J. Mol. Catal.* **1986**, 38, 5–25.
- (86) Fabbri, E.; Mohamed, R.; Levecque, P.; Conrad, O.; Kötz, R.; Schmidt, T. J. Composite Electrode Boosts the Activity of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{1-δ} Perovskite and Carbon toward Oxygen Reduction in Alkaline Media. *ACS Catal.* **2014**, 4, 1061–1070.
- (87) Njoku, C. B.; Kriek, R. J. Application of Sm_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (x = 0.2, 0.5, 0.8) Perovskite for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Electrocatalysis* **2019**, 10, 303–313.
- (88) Doyle, R. L.; Lyons, M. E. G. The Oxygen Evolution Reaction: Mechanistic Concepts and Catalyst Design. En *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*; Springer, 2016; pp 41–104.
- (89) Salazar-Gastélum, M. I.; Lin, S. W.; Pina-Luis, G. E.; Pérez-Sicairos, S.; Félix-Navarro,

- R. M. Electrochemical and Spectrometric Studies for the Determination of the Mechanism of Oxygen Evolution Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, G37–G43.
- (90) Trotochaud, L.; Boettcher, S. W. Precise Oxygen Evolution Catalysts: Status and Opportunities. *Scr. Mater.* **2014**, *74*, 25–32.
- (91) Bockris, J. O.; Otagawa, T. The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 290–302.
- (92) Reier, T.; Oezaslan, M.; Strasser, P. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765–1772.
- (93) Yeo, B. S.; Bell, A. T. Enhanced Activity of Gold-Supported Cobalt Oxide for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5587–5593.
- (94) Zhuang, Z.; Sheng, W.; Yan, Y. Synthesis of Monodisperse Au@Co₃O₄ Core-Shell Nanocrystals and Their Enhanced Catalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3950–3955.
- (95) Mohamed, R.; Cheng, X.; Fabbri, E.; Levecque, P.; Kotz, R.; Conrad, O.; Schmidt, T. J. Electrocatalysis of Perovskites: The Influence of Carbon on the Oxygen Evolution Activity. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F579–F586.
- (96) Han, B.; Grimaud, A.; Giordano, L.; Hong, W. T.; Diaz-Morales, O.; Yueh-Lin, L.; Hwang, J.; Charles, N.; Stoerzinger, K. A.; Yang, W.; Koper, M. T. M.; Shao-Horn, Y. Iron-Based Perovskites for Catalyzing Oxygen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8445–8454.
- (97) Shindo, D.; Oikawa, T. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. En *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*; Springer, Tokyo, 2002; pp 88–102.
- (98) Stokes, D. J. Principles of SEM. In *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*; Wiley, 2008; pp 17–62.
- (99) Ramachandran, V. S.; Beaudoin, J. J. X-Ray Diffraction. In *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*; Noyes Publications, 2001; pp 275–332.
- (100) Ceolin, J. *Analysis of Cold Gas Sprayed Nickel-Aluminium-Bronze Coatings Applied to Cavitation Resistance in Maritime Structures*, University of Santa Catarina, 2014.
- (101) Vyazovkin, S. Thermogravimetric Analysis: Characterisation of Materials. En *Characterization of Materials*; Wiley Online Library, 2012; pp 344–362.
- (102) Raja, P. M. V.; Barron, A. R. BET Surface Area Analysis of Nanoparticles [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles) (accesado Aug 1, 2021).

-
- (103) Harvey, D. Electrochemical Methods. In *Analytical Chemistry 2.0*; Mc Graw Hill Companies, 2010; pp 667–781.
- (104) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
- (105) Linear sweep and cyclic voltammetry: The principles <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltammetry-the-principles> (accesado Jun 22, 2021).
- (106) Yang, F. *Study of Silver Deposition on Silicon (100) By Ir Spectroscopy and Patina Formation Studies of Oxygen Reduction Reaction on Ruthenium or Platinum*, University of North Texas, 2009.
- (107) Basics of electrochemical impedance spectroscopy <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (accesado Jul 18, 2021).
- (108) Nikolic, J.; Expósito, E.; Iniesta, J.; González-García, J.; Montiel, V. Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 1191–1194.
- (109) Rotating Ring Disk Electrode Fundamentals <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/hydrodynamic-electrochemistry/rotating-electrode-theory/> (accesado Jul 21, 2021).
- (110) Seeber, R.; Zanardi, C.; Inzelt, G. Links between Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. *ChemTexts* **2015**, *1*, 1–18.
- (111) Kong, F.-D.; Zhang, S.; Yin, G.-P.; Wang, Z.-B.; Du, C.-Y.; Chen, G.-Y.; Zhang, N. Electrochemical Studies of Pt/Ir–IrO₂ Electrocatalyst as a Bifunctional Oxygen Electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 59–67.
- (112) Prabu, M.; Ramakrishnan, P.; Shanmugam, S. CoMn₂O₄ Nanoparticles Anchored on Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Zinc-Air Battery. *Electrochem. commun.* **2014**, *41*, 59–63.
- (113) Qian, Y.; Hu, Z.; Ge, X.; Yang, S.; Peng, Y.; Kang, Z.; Liu, Z.; Lee, J. Y.; Zhao, D. A Metal-Free ORR/OER Bifunctional Electrocatalyst Derived from Metal-Organic Frameworks for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Carbon N. Y.* **2017**, *111*, 641–650.
- (114) Yuasa, M.; Nishida, M.; Kida, T.; Yamazoe, N.; Shimano, K. Bi-Functional Oxygen Electrodes Using LaMnO₃/LaNiO₃ for Rechargeable Metal-Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A605–A610.
- (115) Jung, K.-N.; Jung, J.-H.; Im, W. Bin; Yoon, S.; Shin, K.-H.; Lee, J.-W. Doped Lanthanum Nickelates with a Layered Perovskite Structure as Bifunctional Cathode for Rechargeable Metal-Air Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9902–9907.
- (116) Paulraj, A. R.; Kiros, Y. La_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃/Co₃O₄ for Oxygen Reduction and Evolution

- Reactions (ORER) in Alkaline Electrolyte. *J. Solid State Electrochem.* **2018**, *22*, 1697–1710.
- (117) Miyahara, Y.; Miyazaki, K.; Fukutsuka, T.; Abe, T. Catalytic Roles of Perovskite Oxides in Electrochemical Oxygen Reactions in Alkaline Media. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F694–F697.
- (118) Sun, N.; Liu, H.; Yu, Z.; Zheng, Z.; Shao, C. The Electrochemical Performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Catalysts for Li-O₂ Batteries. *Ionics (Kiel)*. **2016**, *22*, 869–876.
- (119) Goodenough, J. B. Metallic Oxides. *Prog. Solid State Chem.* **1971**, *5*, 145–399.
- (120) Zhang, D.; Song, Y.; Du, Z.; Wang, L.; Li, Y.; Goodenough, J. B. Active $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Bifunctional Catalysts for Air Cathodes in Alkaline Media. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9421–9426.
- (121) Miyazaki, K.; Kawakita, K. I.; Abe, T.; Fukutsuka, T.; Kojima, K.; Ogumi, Z. Single-Step Synthesis of Nano-Sized Perovskite-Type Oxide/Carbon Nanotube Composites and Their Electrocatalytic Oxygen-Reduction Activities. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1913–1917.
- (122) Sakthivel, M.; Bhandari, S.; Drillet, J.-F. On Activity and Stability of Rhombohedral LaNiO_3 Catalyst towards ORR and OER in Alkaline Electrolyte. *ECS Electrochem. Lett.* **2015**, *4*, A56–A58.
- (123) Thanh, T. D.; Chuong, N. D.; Balamurugan, J.; Van Hien, H.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Porous Hollow-Structured LaNiO_3 Stabilized N,S-Codoped Graphene as an Active Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Small* **2017**, *13*, 1–11.
- (124) Alexander, C. T.; Abakumov, A. M.; Forslund, R. P.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. Role of the Carbon Support on the Oxygen Reduction and Evolution Activities in LaNiO_3 Composite Electrodes in Alkaline Solution. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 1549–1558.
- (125) Petrie, J. R.; Cooper, V. R.; Freeland, J. W.; Meyer, T. L.; Zhang, Z.; Lutterman, D. A.; Lee, H. N. Enhanced Bifunctional Oxygen Catalysis in Strained LaNiO_3 Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2488–2491.
- (126) Gupta, S.; Kellogg, W.; Xu, H.; Liu, X.; Cho, J.; Wu, G. Bifunctional Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media. *Chem. - An Asian J.* **2016**, *11*, 10–21.
- (127) Aguilar-Elguézabal, A.; Antúnez, W.; Alonso, G.; Paraguay-Delgado, F.; Espinosa, F.; Miki-Yoshida, M. Study of Carbon Nanotubes Synthesis by Spray Pyrolysis and Model of Growth. *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15*, 1329–1335.
- (128) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.

-
- (129) Irani, V.; Tavasoli, A.; Vahidi, M. Preparation of Amine Functionalized Reduced Graphene Oxide / Methyl Diethanolamine Nanofluid and Its Application for Improving the CO₂ and H₂S Absorption. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *527*, 57–67.
- (130) Bharath, G.; Alhseinat, E.; Ponpandian, N.; Khan, M. A.; Siddiqui, M. R.; Ahmed, F.; Alsharaeh, E. H. Development of Adsorption and Electrosorption Techniques for Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Wastewater Using Novel Magnetite/Porous Graphene-Based Nanocomposites. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *188*, 206–218.
- (131) Sims, R. A.; Harmer, S. L.; Quinton, J. S. The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 1–10.
- (132) Suntivich, J.; May, K. J.; Gasteiger, H. A.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science*. **2011**, *334*, 1383–1385.