

FACULTAD DE QUÍMICA PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

# **TESIS DOCTORAL EN QUÍMICA**

TÍTULO:

Síntesis de nanocatalizadores pirolizados tipo M-N-C (M= Fe o Co) usando nanopartículas metálicas como molde, para la reacción de reducción de oxígeno.

ALUMNO(A) RESPONSABLE:

César Antonio Zúñiga Loyola.

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Francisco Javier Recio Cortés. Dr. José H. Zagal Moya (co-director USACh).

COMITE DE TESIS:

Dra. Gina Pecchi.

Dr. Rodrigo Henríquez.

Dr. Galo Ramírez.

Dra. Lorena Barrientos

#### PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

# Síntesis de nanocatalizadores pirolizados tipo M-N-C (M= Fe o Co) usando nanopartículas metálicas como molde, para la reacción de reducción de oxígeno.

Tesis presentada por:

César Antonio Zúñiga Loyola.

Para optar al Grado Académico de Doctor en Química.

APROBADA POR:

Dra. Gina Pecchi. Prof. Examinador.

Dr. Rodrigo Henríquez. Prof. Examinador

Dr. Galo Ramírez. Prof. Examinador

Dr. Lorena Barrientos. Prof. Examinador

Dr. Francisco J. Recio. Prof. Director de Tesis

Dr. José H. Zagal. Prof. Co-director de Tesis

ebrah.

ar

**JULIO - 2020** 

DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

# Índice

Dedica	atoria.	13	
Agrade	ecimientos	14	
I. Resi	umen.	15	
II. I	NVESTIGACIÓN PROPUESTA	16	
<b>1. FORMULACIÓN DEL PROYECTO, MARCO TEÓRICO Y DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA:</b> 16			
II.2. H	IPÓTESIS DE TRABAJO:	27	
111.3. (	OBJETIVOS:	27	
Obje	tivo general	27	
Obje	tivos específicos	27	
<b>IV.4. METODOLOGÍA:</b>			
<b>Objetivo Específico 1.</b>			
Obje	tivo Específico 2	29	
Obje	tivo Específico 3		
a)	Primer tratamiento térmico.		
b)	Lavado ácido.	30	
c)	Segundo tratamiento térmico		
d)	Voltametría cíclica	31	
e)	Voltametría de Onda Cuadrada (VOC).		
f)	Curva de polarización	33	
<b>Objetivo Específico 4, 5, 6 7.</b>			
a)	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	33	
b)	Rayos-X	34	
		3	

c) Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)				
d) Espectroscopia Mössbauer				
e) Electroquímica - Preparación de muestra				
f) Electroquímica – Celda electroquímica				
g) Estudios en semi celda GDL (Gas Diffusion Electrode)				
V.5. Resultados y discusión				
<b>1.Síntesis y caracterización de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>44</b>				
<b>1.2 Caracterización morfológica y estructural</b> 45				
<b>1.3 Caracterización electroquímica de NP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.</b> 48				
<b>1.4 Actividad catalítica frente a la RRO de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>51</b>				
<b>2. Recubrimiento polimérico y pirólisis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4 y</sub> CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PANI(FeCl<sub>3</sub>)57</b>				
<b>2.1. Síntesis y caracterización de precursores Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PANI(FeCl<sub>3</sub>)57</b>				
2.2. Tratamiento térmico y caracterización del producto final.				
2.3. Caracterización morfológica del material pirolizado.				
2.4. Caracterización del área superficial aparente BET.				
2.5. Caracterización en el grado de grafitización mediante espectroscopía Raman70				
<b>2.6. Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos-X (XPS).</b>				
<b>2.7. Caracterización mediante espectroscopía Espectroscopia Mössbauer.</b> 75				
<b>2.8. Resumen de caracterización.</b>				
<b>2.8. Caracterización Electroquímica.</b>				
<b>2.9. Actividad Catalítica en la reducción de O</b> <sub>2</sub> 79				
<b>3. Mecanismos de reacción, correlaciones y durabilidad.</b>				
<b>3.1. Mecanismo de reacción.</b>				
<b>3.2. Índices de reactividad.</b> 89				
a) Grado de grafitización (XPS y RAMAN)				

b) Sitios activos Fe-N <sub>x</sub> .	.90		
c) Potencial Redox.	.93		
3.3. Efecto de la temperatura de pirólisis en medio ácido y básico.	. 94		
3.4. Ensayo de durabilidad en <i>semi-celda</i> utilizando una membrana de Nafion + GDL	. 96		
3.5. Determinación de Energía de activación en <i>semi-celda</i> utilizando una membrana Nafion + GDL.	ı <b>de</b> 97		
VI.6. Conclusiones:			
VII.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS100			
VIII. Anexo 1	112		

# Índice de Figuras.

**Figura 1.** Celda combustible de membrana de electrolito polimérico<sup>4</sup>......16

**Figura 3.** Celda electroquímica para la síntesis de nanopartículas de (a)  $Fe_3O_4$  y (b)  $CoFe_2O_4$ . 28

Figura 4. Metodología de recubrimiento de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con polianilina (PANI)......29

**Figura 6.** (a) Variación del potencial aplicado en el tiempo (b) y respuesta voltamétrica (corriente en función del potencial) para un proceso cuasi-reversible......32

**Figura 7.** (a) Perfil del pulso aplicado en la voltametría de onda cuadrada y (b) Muestreo de corriente y voltametría onda cuadrada. ......32

Figura 15. Celda electroquímica con electrodo de disco-anillo rotatorio......40

Figura 16. Estructura (a) externa e (b) interna.	Sistema de ensamblaje de la membrana de
Nafion® y GDL (c, d, e y f)	

**Figura 17.** (a-c) FESEM y (d) distribución de tamaño de  $Fe_3O_4$  sintetizadas utilizando SDS 0,04M +  $Na_2SO_4$  0,25M a 80°C por 30 minutos.....45

**Figura 18.** (a-c) FESEM y (d) distribución de tamaño de  $Fe_3O_4$  sintetizadas utilizando CTAB 0,04M +  $Na_2SO_4$  0,25M a 60°C por 30 minutos......46

**Figura 19.** (a-c) FESEM y (d) distribución de tamaño de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas utilizando SDS 0,04M + NaCl 0,25M a 60°C por 30 minutos ......47

**Figura 22.** (a) Voltametrías cíclicas a 100mV s<sup>-1</sup> para nanopartículas de  $Fe_3O_4$  a distintos valores de pH. Voltametría de onda cuadrada desde (b) pH 1 a 4 y (c) pH 7 a 13.....49

**Figura 36.** Imagen STEM del sistema **C-1**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con  $NH_3$  1000°C. ......66

**Figura 37.** Imagen STEM del sistema C-2. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con  $NH_3$  1000°C. .....66

**Figura 38.** Imagen STEM del sistema **B-1**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (c) Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el segundo tratamiento térmico en presencia de NH<sub>3</sub> a 1000°C.....66

**Figura 39.** Imagen STEM del sistema **B-2**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con  $NH_3$  1000°C. ......67

**Figura 40.** Imagen STEM del sistema **A-1**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con  $NH_3$  1000°C. ......67

**Figura 41.** Imagen STEM del sistema **A-2**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con  $NH_3$  1000°C. .....67

**Figura 42.** Imagen STEM del sistema **Co-1**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con  $NH_3$  1000°C. .....68

**Figura 43.** Isotermas de adsorción para las catalizadores pirolizados cuando la relación  $Fe_3O_4$ :PANI es (a) 1:0,5 y (b) 1:2.....69

Figura 44. Espectro Raman de los catalizadores (a) *C-1* y (b) *C-2*......70

Figura 46. Espectro Raman de los catalizadores (a) **A-1**, (b) **A-2** y (c) **Co-1**......71

Figura 48. Espectro Mössbauer para la muestra de B-1......75

**Figura 52.** Voltametría cíclica y curva de polarización para la relación NP:PANI (a y c) 1:0,5 y (b y d) 1:2 medidas en HClO<sub>4</sub> 0,1M (a y b) y básico (c y d). Curvas de polarización a 1600 rpm y 5mV s<sup>-1</sup> para el envenenamiento de los catalizadores con KCN 10mM en NaOH 0,1M cuando la relación NP:PANI es (e) 1:0,5 y (f) 1:2......80

**Figura 61.** Correlación entre la actividad como el  $logj_k$  a un potencial constante de 0,65 V vs RHE en función de parámetros obtenidos desde la Tabla 7, 8 mediante Raman. ......90

**Figura 63.** Correlación entre la (a) actividad catalítica y relación N-Fe/(N-Pirrólico), (b) actividad catalítica y relación N-Fe/(N-Pirrólico + N-Piridínico) y (c) actividad catalítica y relación N-Fe/(N-Piridínico) a pH 1 y 13.....92

**Figura 66.** (a) Curvas de polarización en condiciones de estrés para el catalizador *B***-1** y (b) porcentaje de degradación a diferentes números de ciclos......96

**Figura 67.** (a) Curvas de polarización realizadas a distintas temperaturas utilizando una semi-celda con una presión de  $O_2$  de 1/3 de psi. (b) corriente en función de 1/temperatura. 97

# Índice de Tablas.

<b>Tabla 1.</b> Valores de pH y soluciones utilizadas para la caracterización electroquímica de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 40
<b>Tabla 2.</b> Diámetro y porcentaje de rendimiento de nanopartículas sintetizadaselectroquímicamente.44
<b>Tabla 3.</b> Potencial formal y concentración superficial de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> medias a distintos valores depH
Tabla 4.a.    Diámetro de las nanopartículas considerando un recubrimiento constante:    64
<b>Tabla 4.b.</b> Recubrimiento de las nanopartículas considerando un diámetro constante64
<b>Tabla 4.c.</b> Nomenclatura de los catalizadores simplificada.    64
Tabla 5. Porcentaje de pérdida de masa material en cada etapa del proceso de pirólisis.    65
<b>Tabla 6.</b> Superficie BET aparente, volumen de poro y diámetro de poro para los catalizadoresestudiados
<b>Tabla 7.</b> Resumen de parámetros obtenidos desde el espectro Raman
<b>Tabla 8.</b> Energías de ligadura C1s y N1s con sus concentraciones atómicas relativas en lasdiferentes especies en las muestras estudiadas.74
Tabla 9. Relación entre distintas especies superficiales detectadas mediante N1s en XPS.74
<b>Tabla 10.</b> Parámetros obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer para el catalizador en estudio
Tabla 11. Resumen de parámetros electroquímicos para los catalizadores estudiados79
<b>Tabla 12.</b> Resumen de parámetros electroquímicos para los catalizadores estudiados enmedio ácido.87
<b>Tabla 13.</b> Resumen de parámetros electroquímicos para los catalizadores estudiados enmedio básico
<b>Tabla 14.</b> Parámetros electroquímicos evaluados a partir de las curvas de polarización

<b>Tabla 15.</b> Energía de activación determinada para el catalizador más activo obtenido a partirde la Figura 60 b
<b>Tabla 16.</b> Métodos de síntesis electroquímicos de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .112
Tabla 17. Superficie BET aparente de distintos catalizadores reportados en literatura114
<b>Tabla 18.</b> Valores reportados en literatura de $I_D/I_G$ mediante espectroscopía Raman115
<b>Tabla 19.</b> Valores reportados en literatura de concentraciones relativas de sitios Fe-Nx y N- grafíticos
Tabla 20. Valores reportados en literatura de potenciales de onset en medio ácido y básico.
<b>Tabla 21.</b> Energías de activación obtenidas en celdas combustibles para la reducción de O2.    118

Dedicatoria.

Este trabajo de tesis doctoral se lo dedico a mi padre Iván y a mi madre María, por regalarme la vida y muchas cosas más que estoy descubriendo día a día.

Siempre los caminos fueron los correctos y erróneos, debido a que nunca ha existido un camino. Solo resta nuestro entendimiento y memoria.

Anónimo.

DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

# Agradecimientos.

Desde el inicio de mi doctorado en el año 2016 he incluso antes de esta fecha en mis estudios de pregrado, he recibido una ayuda constante de dos investigadores fundamentales en mi formación, mi codirector de tesis: Dr. José H Zagal y director de tesis: Dr. Francisco J. Recio. Agradezco a ambos por su aporte no tan solo desde una perspectiva académica, sino que también desde una perspectiva humana, ya que mi experiencia con ellos en el trabajo diario ha generado profundos cambios en mi modo de percibir la vida y la ciencia. Agradezco también su paciencia en estos largos y difíciles años de estudio e investigación, llenos de diversas emociones que han impregnado a fuego experiencias de vida imborrables, llenas de aprendizajes y crecimiento.

Quisiera también agradecer a mi comisión de tesis: Dra. Gina Pecchi, Dr. Rodrigo Henríquez, Dr. Galo Ramírez y Dra. Lorena Barrientos, por su genuino interés en ayudarme a mejorar el desarrollo y calidad en la ejecución de esta tesis. Agradezco profundamente cada una de sus críticas y consejos realizados en este trabajo, porque todas ellas han sido absolutamente constructivas y certeras en las falencias que han existido en el transcurso de estos años.

Me gustaría agradecer a mis compañeros de laboratorio Dr. Ricardo Venegas y Dra. Karina Muñoz, por su ayuda incondicional en el desarrollo experimental de mi tesis, apoyándome cada vez que fue necesario, junto con aconsejarme desde la experiencia para fortalecer cada una de mis potenciales habilidades profesionales.

Quisiera mencionar mis agradecimientos especiales a Jonathan Urra, porqué más que un compañero de laboratorio se ha convertido en un invaluable amigo, con quien han surgido largas charlas fuera del contexto académico que me han hecho reflexionar sobre la ciencia, la vida y su posible sentido. Quizás serían varias hojas solo dedicadas a agradecer su presencia en mi vida, sin embargo, creo que después de estos años de conocernos sé que estas pocas de líneas podrían condensar mi profundo aprecio hacia su existencia.

Junto con esto, Agradezco a mi padre y madre por su apoyo absolutamente incondicional, además de aconsejarme constantemente sobre muchos aspectos de mi vida que me han llevado al punto en el que actualmente me encuentro. Sinceramente me gustaría que en cada uno de los pasos en mi vida estuviesen ahí aconsejándome, aunque sé que no siempre se podrá. Por ello, solo disfruto del mejor regalo que me han dado, su existencia he impermanencia, los amo más allá de mi entendimiento.

Quisiera agradecer también a CONICYT (actual ANID) Nº21160212 por financiar mi doctorado en química en su totalidad y pasantías en el politécnico de Torino, en Italia a cargo del Dr. Alessandro Monteverde V. Además, agradezco al proyecto Fondecyt regular Nº1161117 del Dr. Francisco J. Recio por financiar parcialmente las mediciones experimentales de esta tesis.

Para finalizar, es muy probable que existan más personas a las que agradecer de las que aparecen en este apartado y me disculpo por no alcanzar a mencionarlas. Se que el desarrollo de este trabajo no lo he logrado solo, y en este sentido, le doy las gracias tanto a Lucia Estrada por su paciencia inagotable en gestionar cada uno de los documentos que necesité, así como también, agradezco a Filomena Tapia y Andrea Contreras por hacer de la sala de estudios y laboratorio un lugar de trabajo agradable cada día.

# I. Resumen.

El incremento de la demanda energética global implica un aumento considerable en la contaminación atmosférica por la huella de carbono que dejan los combustibles fósiles y también los no fósiles como la leña. Desde esta perspectiva, es indispensable la búsqueda de alternativas sustentables en la generación de energía. Una de las alternativas más promisorias son las celdas combustibles  $H_2/O_2$ , en las cuales, mediante la oxidación de  $H_2$  a  $H^+$  (en el ánodo) y la reducción en el cátodo de  $O_2$  a  $H_2O$ , permiten generar energía sin emisión de contaminantes. Sin embargo, estos dispositivos presentan el inconveniente que la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es cinéticamente lenta y necesita ser catalizada. Se ha demostrado que el Pt es el mejor catalizador para esta reacción, pero éste es escaso y caro, lo que impide la masificación de esta tecnología.

Una de las alternativas más promisorias para la sustitución del Pt para la RRO, es el uso de catalizadores pirolizados tipo M-N-C (Metal-Nitrógeno-Carbono). Estos materiales fueron propuestos en 1976 por Jahnke al pirolizar complejos del tipo MN<sub>4</sub> (porfirinas y ftalocianinas) con la finalidad de aumentar tanto la actividad como la estabilidad de estos materiales pirolizados en medio ácido. Una importante mejora en este aspecto fue realizada por Yeager en 1989, al sustituir los complejos MN<sub>4</sub> por precursores independientes: (i) sales metálicas, (ii) nitrógeno y (iii) soportes de carbono. A partir de este último estudio han surgido diversos trabajos, cuyo objetivo es la síntesis de materiales de base carbono de bajo costo, alta actividad catalítica y alta durabilidad en medio ácido mediante nuevas estrategias de síntesis. Las principales características buscadas en estos materiales son: (A) un control del tamaño y forma del material pirolizado para la obtención de alta área específica, (B) alta densidad de sitios activos M/N/C y (C) homogeneidad de sitios activos. En este contexto, las rutas que han reportado mejores resultados son: (a) el uso de moldes o templates de sacrificio nanostructurados que permiten obtener estructuras nanoporosas; (b) uso de polímeros conductores como precursores C-N; (c) uso de estructuras tipo metal orgánica (MOF, Por sus siglas en inglés, Metal Organic Frameworks) como precursores. El presente proyecto de tesis se enmarca dentro de las dos primeras estrategias de síntesis (uso de moldes y uso de polímeros conductores como precursores C-N), mediante el uso de nanopartículas metálicas (MFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; M: Fe o Co) como moldes, cuvas funciones son: (i) controlar la morfología nanoestructurada final del material pirolizado, (ii) catalizar el proceso de grafitización en el tratamiento de pirólisis, y (iii) formar parte del sitio activo.



Como fuentes de carbono-nitrógeno se utilizará anilina y se usarán dos tipos de fuentes de metal, nanopartículas de tipo ferrita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y una sal de hierro. La caracterización de los materiales pirolizados se llevará a cabo mediante FESEM, XPS, Mössbauer, Raman, BET y técnicas electroquímicas; su actividad catalítica y durabilidad se evaluará mediante técnicas electroquímicas convencionales en medio y ácido.

# II. INVESTIGACIÓN PROPUESTA

# **1. FORMULACIÓN DEL PROYECTO, MARCO TEÓRICO Y DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA:**

#### 1-Problemática energética.

Se ha estimado que el considerable incremento en el uso de combustibles fósiles alcanzará su máximo apogeo el año 2025<sup>1</sup> trayendo consigo un constante aumento en la producción de gases de efecto invernadero, como es el CO<sub>2</sub><sup>2</sup>. Desde esta perspectiva es indispensable el uso de tecnologías que permitan la obtención de energía sin emisión de contaminantes, tal como es el caso de las celdas combustibles de membrana de electrolito polimérico (PEM, Figura 1)<sup>3</sup>, donde el hidrógeno es oxidado en el ánodo y el oxígeno es reducido en el cátodo según la siguiente reacción<sup>4</sup>:





**Figura 1.** Celda combustible de membrana de electrolito polimérico<sup>4</sup>.

Debido a que la reacción de reducción de oxígeno (RRO), presenta una cinética de reacción lenta (4 órdenes de magnitud más lenta que la oxidación de H<sub>2</sub>)<sup>5</sup>, requiere de catalizadores para acelerar la velocidad de la reacción. En este aspecto el Pt ha mostrado ser el mejor catalizador, sin embargo, este es actualmente caro y escaso<sup>6</sup> impidiendo la masificación de este tipo de tecnologías, aunque en un futuro la minería espacial podría dar solución a la obtención de este metal precioso<sup>7</sup>. Con el fin de disminuir la cantidad de Pt en el cátodo se ha intentado (i) la aleación de Pt con metales no nobles<sup>6</sup> y (ii) el uso de catalizadores sin platino a base de metales no preciosos<sup>8</sup>. Este proyecto se centra en la alternativa (ii) mediante la síntesis de catalizadores pirolizados de tipo M-N-C (N: Nitrógeno, C: carbón y M: metal de transición, Fe o Co) soportado sobre nanopartículas de óxidos metálicos del tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Fe y Co) formando el sistema tipo core@shell MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C-N-M (refiriéndose a una nanopartícula completamente recubierta con polímero grafitizado).

# 2-Catalizadores pirolizados tipo M-N-C.

En 1964 Jasinski demostró que la ftalocianina de cobalto era activa para la RRO<sup>8</sup>, dando paso a diversas investigaciones orientadas a buscar catalizadores tipo MN4 con alta actividad catalítica, sin embargo, estos complejos MN4 son inestables en medio ácido limitando su uso en dispositivos de conversión de energía salvo en pilas de aire que son desechables. Con el fin de aumentar tanto la estabilidad como la actividad catalítica en medio ácido, Jahnke en 1976, pirolizó estos complejos por encima de los 500°C bajo atmósfera de nitrógeno, aumentando considerablemente tanto su actividad como su estabilidad en medio ácido<sup>9</sup>. En 1989, Yeager, permitió diversificar las estrategias en la síntesis de catalizadores pirolizados a altas temperaturas empleando precursores independientes de

nitrógeno (N), carbono (C) y metales (M), tales como poliacrilonitrilo como fuente N-C y sales de Fe o Co como fuente de M<sup>10</sup>.

Sin embargo, este tipo de catalizadores han comenzado a ser una realidad como sustitutos del Pt desde el 2009, donde se vio que tras un segundo tratamiento de pirólisis bajo atmósfera de NH<sub>3</sub> se conseguían valores de actividad y durabilidad en medio ácido cercanos al Pt <sup>(11, 12, 13)</sup> debido a un incremento en la densidad de sitios activos.<sup>.</sup> Este último descubrimiento permitió avanzar en las mejoras de las metodologías y condiciones de pirólisis dando paso a materiales con (i) alta actividad catalítica <sup>(14, 15, 16)</sup> y (ii) alta estabilidad <sup>(16, 17)</sup>. Actualmente, los catalizadores con mayor actividad son los pirolizados cuyos precursores son MOF (Por sus siglas en inglés, *Metal Organic Frameworks*) sometidos a dos procesos de pirólisis, el primero en una atmósfera de Ar y el segundo con una atmósfera de NH<sub>3</sub><sup>18</sup>. En el caso de la estabilidad, los mejores resultados se han encontrado mediante la pirólisis de anilina junto a sales de Fe y Co en una matriz de carbono<sup>16</sup>, denominando a este catalizador PANI-FeCo-C, cuya actividad catalítica se mantuvo durante 700 horas en medio ácido. Estos avances han supuesto que los materiales pirolizados puedan desarrollarse y mejorar sus propiedades, para cumplir con las exigencias propuestas por el departamento de energía de los estados unidos (DOE)<sup>19</sup>, donde el objetivo de funcionamiento en el año 2030 es de 25.000 horas y 5.000 ciclos de carga y descarga para aplicaciones en transporte.

En el marco de las nuevas rutas sintéticas, los catalizadores pirolizados que mejores resultados han mostrado han seguido alguna de las siguientes rutas:

(i) Soportes de sacrificio, donde podemos encontrar dos variantes principales:

**a)** *Hard Template Method*: Esta técnica consiste en utilizar una plantilla de SiO<sub>2</sub><sup>17,20,21</sup> impregnada de los precursores de carbón-nitrógeno y metal en su superficie, de tal modo que posterior al proceso de pirólisis y segundo proceso de pirólisis en una atmosfera de N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> respectivamente<sup>22</sup>, se obtiene una estructura porosa posterior a la remoción del SiO<sub>2</sub> mediante el uso de HF. Esta estrategia también es denominada SSM (por sus siglas en inglés, *Sacrificial Support Method*), que provee al catalizador de una elevada área superficial y actividad catalítica en medios ácidos<sup>17</sup>, además de una fácil escalabilidad al no utilizar solventes<sup>21</sup>.

**b)** Soft Template Method: Este método consiste en formar una plantilla de sílice sobre los precursores de carbón-nitrógeno y metal previamente auto reorganizados, de tal modo, que al utilizar TEOS como fuente de SiO<sub>2</sub> en este proceso se da paso a la formación de un sistema nanoestructirado, para que similar a lo ocurrido en el *Hard template Methd* pueda ser removida con HF posterior al tratamiento térmico. Inicialmente este método fue propuesto por Mun et al<sup>23</sup>. proporcionando resultados comparables con el uso directo de moldes a base de silicio (SBA-15) como plantilla de impregnación de C-N-M.

(ii) Uso de polímeros conductores como precursores C-N: Esta metodología es la que presenta mejores resultados en estabilidad en medio ácido. Consiste en la polimerización por oxidación *in situ* de monómeros sobre una matriz de carbón mediante la adición de sales de hierro y/o cobalto<sup>16,24</sup>, debido a que la omisión de metales genera catalizadores menos activos en la RRO<sup>25,26</sup>. Una vez polimerizado se llevan a cabo los dos procesos de pirólisis (en N<sub>2</sub> y en NH<sub>3</sub>, con un lavado ácido posterior a la primera pirólsis en N<sub>2</sub>). Algunos de los polímeros conductores utilizados en este contexto son el politiofeno<sup>27</sup>, polifenilendiamina, polipirrol y polianilina<sup>16,28–30</sup> donde estos dos últimos han sido los candidatos con mejores actividades en la RRO.

Se ha encontrado que hay una relación directa entre la naturaleza de los precursores C-N y del metal

utilizado, tanto en la morfología como en la actividad catalítica del material <sup>(31, 32)</sup>. Como se ha comentado, la principal ventaja de esta metodología es la alta estabilidad de estos catalizadores en medio ácido debido al alto grado de grafitización alcanzado (sobre todo en presencia de Co), el cual previene la corrosión del catalizador y aumenta la conductividad <sup>31</sup>.

(iii) Uso de MOF (Por sus siglas en inglés, Metal Organic Frameworks) como precursores C-N y M. Esta estrategia consiste en el uso de una estructura tridimensional (metal-ligando) ordenada en el espacio, denominada MOF donde tanto la relación metal:nitrógeno: carbono, como la porosidad es controlable<sup>33</sup>. Los MOF son identificados como estructuras imidazolato zeolítico (ZIF) cuya estructura de ligandos tipo imidazoles se encuentran coordinadas a metales, siendo el  $Zn^{2+}$  una de las opciones más utilizadas (ZIF-8) y Co<sup>2+</sup> (ZIF-67)<sup>34</sup>. Los *MOF* son pirolizados inicialmente en una atmósfera inerte (T°>800°C) seguido de un lavado ácido (similar a lo realizado en las dos rutas anteriores), luego tras un segundo proceso de pirólisis en una atmósfera de NH<sub>3</sub> los catalizadores resultantes han presentado una mayor actividad catalítica, alcanzando valores similares al Pt en medio ácido<sup>14</sup>. En este sentido, uno de los mejores resultados fue obtenido cuando se utilizó la relación Zn:Co=0.8:0.2 pirolizado a 900°C<sup>35</sup>, los autores explicaron que esta mejora se debe al aumento en el área superficial debido a la evaporación del Zn a altas temperaturas y en contraste con el ZIF-67. Además, la actividad en estos materiales hacia la RRO se atribuve a la distribución homogénea de sitios activos, así como también al aumento en el contenido de nitrógeno, permitiendo mejoras en la conductividad del catalizador, y también mejoras en la difusión del oxígeno hacia los sitios activos al incrementarse la porosidad manteniendo parcialmente la estructura inicial del precursor<sup>(14, 18)</sup>.

El este proyecto de tesis nos centramos en la conjugación de las dos primeras rutas sintéticas (i y ii) mediante la polimerización in-situ sobre nanopartículas de tipo ferrita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dando paso al sistema core/shell o núcleo/cáscara (NP@C-N-M), de tal modo que posterior a un primer proceso de pirolisis en una atmosfera inerte, un lavado ácido favorecería una degradación de las NP's de ferrita que no se encuentran totalmente recubiertas con el polímero grafitizado, permitiendo el uso de estas ferritas como molde en la estructuración del catalizador. Sin embargo, los sitios activos del tipo Fe-N-C permanecen posterior al lavado ácido; finalizando posteriormente con una segunda pirólisis en presencia de NH<sub>3</sub>, para aumentar la densidad de sitios activos.

Entonces mediante el diseño de esta nueva ruta sintética se pretende alcanzar: (i) un control en la morfología final del catalizador asociada a su porosidad; (ii) favorecer el proceso de grafitización y la formación de sitios activos; y (iii) aumentar la actividad catalítica y estabilidad del catalizador en medio ácido.

# 3-Tipos de sitios activos en catalizadores M-N-C.

Desde el trabajo publicado por Yeager en 1989<sup>10</sup> donde pirolizó precursores independientes de metal (M), nitrógeno (N) y carbono (C), se inició una controversia por determinar la naturaleza del sitio activo. El problema reside en la gran variedad de sitios activos con diferente estructura que presenta, y la dificultad de caracterizarlos mediante técnicas espectroscópicas convencionales. A pesar de las limitaciones, hay un amplio consenso en que los catalizadores que presentan mayor actividad catalítica en medio ácido requieren de un metal que forma parte del centro activo<sup>(14, 18, 36, 37, 38)</sup>, en contra de lo planteado anteriormente donde se atribuía la actividad catalítica al nitrógeno que actuaba como sitio activo y el metal catalizaba el proceso de grafitización de los precursores C-N a altas temperaturas bajo atmósfera inerte.

Actualmente se ha demostrado que pueden existir distintos tipos de sitios activos con y sin metales de transición (Figura 2 A), donde los sitios activos sin metales de transición son: piridínicos, pirrólico y grafítico, que pueden ser identificados mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (*XPS*) <sup>39</sup>, mientras que en presencia de metales de transición dan lugar a sitios activos que han sido

asignados como (Figura 2 A): M-N<sub>4</sub>, M-N<sub>3</sub>, M-N<sub>2</sub><sup>40</sup>, MN<sub>2+2</sub>,<sup>41</sup>, los que pueden ser detectados mediante espectroscopía Mössbauer <sup>(40, 42)</sup>, espectroscopía de absorción de rayos X de estructura fina extendida (*EXASFS*)<sup>43</sup> y métodos electroquímicos como voltametría cíclica<sup>43,44</sup>. Los sitios activos con metal pueden estar localizados tanto en los bordes de las láminas de grafeno, es decir, en microporos (diámetros  $\leq 2$  nm) <sup>(12, 42)</sup>, o en el plano de una estructura grafitizada <sup>41</sup>, siendo ambos tipos de sitios activos accesibles al O<sub>2</sub>. adicionalmente, estudios mediante DFT (Teoría del funcional de la densidad) han demostrado corroborado que estos sitios son energéticamente favorables para ser generados en los bordes de láminas de grafeno, donde el O<sub>2</sub> puede estar quimisorbido directamente en centros de Co o Fe<sup>45,46</sup>



**Figura 2.** (A) Distintos tipos de sitios activos con y sin metales entre láminas de grafeno y en los bordes <sup>41</sup> y (B) sitio activo MN4 y nanopartícula adyacente recubierta de carbón grafitizado <sup>15</sup>.

Se ha reportado que durante el proceso de pirólisis, el hierro añadido como precursor puede formar diferentes tipos de nanopartículas metálicas <sup>16</sup> tales como: nanopartículas de Fe zero-valente, nitruros de hierro, carburos de hierro u óxidos metálicos. Todas ellas pueden estar recubiertas en mayor o menor grado por capas de carbón grafitizado dopado con nitrógeno. Aquellas que están completamente recubiertas pueden formar un nuevo sitio activo de tipo NP@C-N-M (con y sin coordinación de un metal (M) en la red grafítica (C-N), tal como se esquematiza en la Figura 2B. Este nuevo tipo de sitio activo presenta una alta actividad y estabilidad en medio ácido debido a la sinergia que se produce entre la nanopartícula y el recubrimiento grafítico donde se localizan los sitios activos. Esta sinergia permite el aumento en la actividad para la RRO, esto se debe a que la nanopartícula encapsuladas pueden modificar las propiedades electrónicas en las capas grafitizadas, debido a transferencias electrónicas que pueden producirse desde la nanopartícula al recubrimiento grafitizado<sup>16</sup>. De este modo, se modificaría la densidad electrónica en los sitios M-N<sub>4</sub>, M-N<sub>3</sub>, M-N<sub>2</sub>, M- $N_{2+2}$ , que se encuentran superficialmente sobre el grafeno alrededor de la NP, la mejora en la estabilidad se debe al recubrimiento de carbón grafitizado que aísla a la nanopartícula metálica del medio ácido <sup>(16, 47)</sup>, incluso algunos proponen que la presencia de nanopartículas recubiertas son beneficiosas para la RRO independiente de la presencia de sitios FeN<sub>4</sub><sup>48</sup>. El número de capas grafíticas también tiene una influencia directa con la actividad catalítica 41, concluyendo que cuanto menor número de capas grafíticas, mayor es la actividad para la RRO en medio ácido, debido a que las especies más activas para la RRO se encuentran ubicadas en el plano y no en los bordes de estas capas de grafíticas.

#### 4- Efecto del metal precursor en catalizadores M-N-C.

Los precursores metálicos más usados son sales de Fe y Co  $^{(16, 49, 50)}$ . La fuente metálica tiene dos funciones durante el proceso de pirólisis: (i) formar parte del sitio activo, mediante su coordinación a átomos de nitrógenos de la estructura, dando lugar a los diferentes sitios activos anteriormente mencionados, y (ii) catalizar la grafitización de la matriz de carbono-nitrógeno (N-C), en la que se encuentran incorporados <sup>(32, 51)</sup>. Respecto a la primera función del metal, una correcta selección de este metal permitirá aumentar o disminuir la actividad catalítica para la RRO. 5 metales de transición han sido estudiados<sup>52</sup>, cuyo orden de actividad catalítica en medio ácido es: Fe > Co > Cu > Mn > Ni > PANI sin metal, de tal modo que el Fe es el más activo en este tipo de sistemas pirolizados, similar a lo corroborado por otros autores<sup>24,53-55</sup>. Respecto a la segunda función del metal, estudios han reportado su influencia en la grafitización<sup>56</sup> así como aumentos en el N-grafítico<sup>52</sup>, en este sentido el proceso de la grafitización puede ser catalizada por metales como el Fe o Co<sup>16</sup>. En el caso específico de la grafitización de polímeros conductores, el proceso se basa en la descomposición catalítica del polímero y la formación de especies ricas en C-N, las cuales son capaces, debido a la alta temperatura, de reordenarse y calecer formando estructuras de carbón dopado con nitrógeno altamente grafitizadas<sup>31</sup>. Sin embargo, el papel de la sal metálica en esta reacción es fundamental, debido a que mientras el Co provoca una mayor división del polímero, el Fe rompe el polímero en fragmentos más grandes provocando un peor reordenamiento y menor grado de grafitización en el material pirolizado<sup>32</sup>. De tal modo, que cuanto mayor sea el grado de grafitización del material catalítico, más estable será en medios ácidos<sup>16</sup>.

#### 5-Precursor N-C en catalizadores pirolizados.

El uso de precursores poliméricos es otra alternativa utilizada para la síntesis de catalizadores, donde estos son considerados como una fuente de carbón-nitrógeno en presencia de sales metálicas. Algunas alternativas que han sido explorada incluyen el uso de poliacrilonitrilos, poliamidas, resinas urea-formaldehido<sup>57,58</sup>, entramados orgánicos covalentes (COF, *covalent organic frameworks*), polímeros orgánicos porosos (POP, *porous organic polymers*)<sup>59</sup>, polímeros a base de porfirinas ftalocianinas<sup>60</sup>, entre otros. Sin embargo, los mejores resultados en este ámbito han surgido en presencia de polianilina (PANI) y polipirrol (PPy) junto a sales de Co y Fe<sup>16</sup>. Debido principalmente a la similitud estructural del polímero conductor con el grafito, lo que permitiría una mejor inserción de los átomos de nitrógeno en el catalizador final a elevadas temperaturas, favoreciendo la formación de sitios activos, siendo la presencia de FeCl<sub>3</sub> en el proceso de síntesis mediante la polimerización por oxidación favorable en la RRO<sup>61</sup>, pese a esto, también se ha comparado la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y persulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, APS) para iniciar el proceso de polimerización, donde el uso APS ha mejorado la actividad en la reducción de O<sub>2</sub><sup>62</sup>.

La presencia de átomos de nitrógeno dopando la estructura grafítica en los catalizadores pirolizados, es debido a la similitud de radio atómico del nitrógeno respecto al carbono <sup>63</sup>, facilitando el dopaje y pudiéndose considerar la presencia de estos como un dopaje tipo "n", que aumenta la conductividad eléctrica en la matriz grafitizada, además de disminuir la densidad electrónica en los carbonos (o metales) adyacentes debido a la mayor electronegatividad del nitrógeno <sup>(64,65)</sup>. De este modo es posible modificar la naturaleza electrocatalítica del material pirolizado; por lo tanto, una correcta selección del precursor N-C permitirá la obtención de catalizadores cada vez más activos y estables en la RRO.

#### 6- Uso de moldes en materiales pirolizados.

Uno de los problemas relacionado con la construcción de un material catalítico para la RRO está relacionado con el área superficial. Esto debido a que cuanto mayor sea el área del material mayor será la cantidad de sitios activos involucrados en el proceso catalítico<sup>66</sup>, además, la porosidad de estos materiales es crucial para favorecer fenómenos de transporte<sup>67</sup>. Por tal motivo, han surgido técnicas como el *Nanocasting*<sup>68,69</sup> que permiten incrementar la porosidad así como paralelamente el transporte de masas, mediante el uso de un molde de silicio mesoporoso denominado como SBA. En este molde el material catalítico es pre-adsorbido antes de la pirólisis, y posterior al tratamiento térmico a altas temperaturas el molde es retirado con lavados ácidos que permiten la obtención de un catalizador con alta porosidad.

El método del Nanocasting, es similar al método denominado SSM (por sus siglas en inglés, *Sacrificial Support Method*) implementado por Atanassov y su grupo<sup>70</sup>, cuya finalidad es incrementar la cantidad de sitios activos mediante el aumento del área del material electroactivo, según lo estudiado previamente comentado en la sección 2a ("*Hard template method*"). Desde esta perspectiva, el uso de nanopartículas de óxidos metálicos (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) podría ser utilizado de manera similar a una plantilla de SBA, favoreciendo la formación de un material poroso; pero además, se ha visto la existencia de un efecto sinérgico generado por las NP en el proceso de grafitización en materiales del tipo M-C-N (<sup>71, 72</sup>), debido a que metales como el Fe, Co favorecen el proceso de grafitización mediante la descomposición catalítica del polímero a altas temperaturas en precursores de C-N alrededor de la nanoparrícula<sup>16</sup>. El efecto sinérgico se relaciona con un aumento en la actividad catalítica en la RRO, debido a que la nanopartícula de Fe dona densidad electrónica hacia el recubrimiento grafitizado en su superficie, modificando la densidad electrónica de los sitios activos Fe-N-C superficiales, mejorando las interacciones entre el O<sub>2</sub> y el sitio activo en la RRO<sup>48</sup>. Mientras que el incremento de la grafitización mejora las propiedades de conducción electrónica del material carbonoso<sup>73-75</sup>.

Con estos antecedentes, en el presente trabajo proponemos estudiar la posible sinergia existente entre las NP utilizadas como molde y el precursor C-N posterior a proceso de pirólisis, que permitirá aumentar la porosidad del catalizador, incrementar la actividad catalítica para la RRO debido a la formación de nuevos sitios activos y mejorar la estabilidad en medio ácido al favorecer el proceso de grafitización.

# 7-Pirólisis

#### 7.1-Efecto de la temperatura en catalizadores M-N-C.

Junto a los precursores metal, nitrógeno y carbono, los parámetros experimentales del proceso de pirolisis juegan un papel fundamental en la formación de sitios activos, modificando la naturaleza del sitio activo<sup>32</sup>, indicando que este cambia desde un sitio N-piridínico a uno N-cuaternario cuando la temperatura se incrementa. A su vez, un aumento en la temperatura entre 600°C a 900°C genera una disminución en el contenido total de nitrógeno y por lo tanto de sitios M-N<sub>x</sub><sup>76</sup>, sin embargo, esta disminución no implica una caída en la actividad, debido a los N-cuaternarios también presentan actividad catalítica en la RRO<sup>77,78,79</sup>, dando cuenta que no existe una tendencia clara respecto al aumento de la actividad con la temperatura, pese a esto su influencia en el proceso de pirólisis es fundamental para optimizar la catálisis en la reducción de  $O_2^{80,81}$ .

#### 7.2-Efecto de la atmósfera en el proceso de pirólisis.

Los gases utilizados como atmósfera en los procesos de pirólisis son: N<sub>2</sub>, Ar y NH<sub>3</sub><sup>82</sup>, donde los dos primeros proporcionan atmósfera inerte, mientras que la finalidad del amoniaco es dopar el material de carbono en un segundo proceso de pirólisis. Esto es debido a que el nitrógeno del NH<sub>3</sub>, causa un aumento en la basicidad del material de carbono  $^{(14, 43)}$ . Los átomos de nitrógeno dopantes disminuyen la densidad electrónica de los carbonos adyacentes o del centro metálico al que está unido, debido a la mayor electronegatividad del átomo de nitrógeno (N), además, este aumento de densidad electrónica sobre el *N* facilita la incorporación posterior de iones metálicos, preferentemente en los sitios piridínicos <sup>83</sup>.

Se ha estudiado también que, en una atmósfera de NH<sub>3</sub> en el proceso de pirólisis, existe una pérdida en peso del material pirolizado (entre 900°C y 1000°C) cercano al 40% de la masa inicial <sup>84</sup> debido a dos reacciones consecutivas:

(i)  $C_{solido} + NH_{3(gas)} \rightarrow HCN_{(fragmento de sitio activo)} + H_{2(gas)}$ 

(ii)  $C_{solido} + 2H_{2(gas)} \rightarrow CH_{4(gas)}$ 

De las reacciones anteriores, la (ii) está asociada a la pérdida de material catalítico en el proceso de pirólisis.

#### 8-Estabilidad y actividad catalítica en catalizadores M-N-C.

Un problema relacionado con la baja estabilidad de los materiales pirolizados es la producción de peróxido<sup>11</sup>, por lo tanto, disminuir la producción de peróxido permitiría aumentar la estabilidad de estos materiales en medio ácido, lo que ha sido demostrado por Zelenay et al.<sup>16,85</sup> utilizando polianilina (PANI) en presencia de sales de Fe y Co, obteniendo catalizadores con una estabilidad cercana a las 700 horas de funcionamiento en medio ácido. Recientemente Jaouen<sup>86</sup>, ha demostrado la formación de óxidos superficiales en la estructura carbonosa en medio ácido y presencia de peróxido, considerando este fenómeno como una causa en la disminución de la actividad catalítica. Pese a esto, se han reportado otras causas que disminuyen la estabilidad como la (i) desmetilación de los sitios activos, (ii) inundación de microporos en una celda combustible y (iii) protonación de sitios activos y/o nitrógenos adyacentes<sup>87-90</sup>.

También el aumento en la actividad catalítica se relaciona directamente con el tipo de sitio activo formado tras el proceso de pirólisis y su densidad<sup>14,91</sup>, donde los más frecuentes son M-N<sub>4</sub>, M-N<sub>3</sub>, M-N<sub>2</sub><sup>40</sup>, MN<sub>2+2</sub>,<sup>41</sup>. El sitio más activo hasta el momento es denominado como D3 mediante espectroscopia Mössbauer<sup>43,42</sup>, debido a que corresponde a un doblete cuadrupolar con un alto desplazamiento isomérico. Este sitio activo penta-coordinado de alto *spin* corresponde a una estructura Fe-N<sub>4+1</sub>, con orbitales dz<sup>2</sup> disponibles para interactuar con la molécula de O<sub>2</sub> lo que favorece la RRO.

# 8.1. Índices de reactividad.

En este ámbito, ha sido de cuidado establecer las posibles causas que promueven un incremento en la actividad catalítica para la reducción de oxígeno. Desde esta visión, la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X ha sido fundamental en la identificación tanto de los sitios activos presentes en la superficie como de su efecto en la actividad catalítica. En este contexto, Atanassov et al.<sup>40</sup> ha identificado diversas funciones para casa especie de nitrógeno presente de tal modo que los nitrógenos del tipo (i) pirrólicos promueven la reducción de O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mientras que (ii) los piridínicos reducen el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, a su vez (iii) se demostró que un aumento en la razón N<sub>piridínico</sub>/N<sub>pirrólico</sub> disminuye la formación de peróxido, esto explicaría que la presencia del N<sub>piridínico</sub> sería responsable de la reducción completa de O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O pero a partir del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En estos estudios se destaca además que la presencia de Fe coordinado a átomos de nitrógeno (Fe-N<sub>x</sub>) es crucial en la transformación directa de O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O<sup>40</sup>. De este modo la presencia de estos átomos en la matriz carbonosa puede ser utilizado como un índice de reactividad en la RRO.

En su mayoría, las especies potencialmente catalíticas ven afectada su actividad en la RRO dependiendo el pH utilizado como electrolito soporte, este punto fue estudiado recientemente mediante XPS<sup>92</sup>. De esta manera se observó que la RRO está ligada a la afinidad de los grupos funcionales superficiales ya sea a la hidroxilos o protones, observándose que a pH menores a 10.5 la reducción de  $O_2$  se ve limitada por la transferencia de protones acoplada a protones, mientras a que a pH superiores a 10.5 la presencia de grupos hidroxilos favorece la RRO fuera del plano de Helmhotz incrementando la formación de del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>92,93</sup>. Así también, la presencia de estos grupos OH<sup>-</sup> implica un posicionamiento directamente en el sitio activo, aumentando su sobrepotencial en la RRO (pH>10.5), pese a esto, su actividad sigue siendo mayor en medio básico que ácido<sup>94</sup>.

Además de la naturaleza superficial del catalizador asociada a la presencia de átomos de nitrógeno y metal coordinados, otro parámetro que ha sido evaluado para explicar el aumento en la actividad catalítica en la RRO es la porosidad del catalizador<sup>95</sup>. De tal modo que la presencia de mesoporos con diámetros entre 8 a 60nm, incrementa la actividad catalítica al aumentar la disponibilidad de sitios activos<sup>66,96</sup> que ese ubican en microporos (diámetro de poro <2nm), disminuyendo los problemas difusionales de los reactivos o reactantes hacia y desde los centros activos.

Durante las décadas los esfuerzos en determinar un índice de reactividad apuntan al potencial formal del catalizador, que tras el proceso de pirólisis se desplaza a valores más positivos según lo reportado por Scherson en 1998 <sup>97</sup>, una posible explicación a este fenómeno es la formación de sitios: M-N<sub>4</sub>, M-N<sub>3</sub>, M-N<sub>2</sub>, MN<sub>2+2</sub> (generalmente señalados como FeN<sub>x</sub>)<sup>91,98</sup> (M: Fe) genera perturbaciones en la deslocalización de los electrones  $\pi$ , de tal manera que la basicidad del soporte de carbono disminuye la densidad electrónica sobre el metal. Un fenómeno similar ocurre en complejos del tipo MN<sub>4</sub> no pirolizados <sup>99</sup> donde sustituyentes electrón-atractores también disminuyen la densidad electrónica sobre el metal, aumentando su actividad para la RRO. Este aumento en actividad catalítica ha sido relacionada con el potencial formal del catalizador, presentándose la mayor actividad catalítica cuanto más alto sea su potencial formal (<sup>99, 100, 101, 102, 103)</sup>. Esta tendencia también es aplicable a los compuestos pirolizados usando como precursores complejos de tipo MN<sub>4</sub>.

#### 8.2. Mecanismo en la RRO para materiales pirolizados.

Un aspecto importante que ha sido ampliamente debatido se relaciona con el mecanismo de reacción en la RRO, debido a que su entendimiento permitiría el desarrollo de catalizadores que den paso a un proceso de transferencia de 4 electrones y no a uno incompleto con 2 electrones transferidos ya sea en medio ácido o básico.

Algunos autores han realizado importantes esfuerzos en la identificación del sitio activo<sup>27,31</sup>. Atanassov et al. Mediante el uso de XANES (*X-ray absorption near edge structure*), EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), y curvas de polarización en medio ácido mediante estudió cuatro tipo de catalizadores pirolizados distintos (i) macrociclos MN<sub>4</sub> sin pirolizar (*FeTPPCI*), (ii) macrociclos MN<sub>4</sub> pirolizados (*FeTPPCI* a 800°C), (iii) polímero basado en precursor de Fe-N-C (PANI-Fe; *N*-vinylamine guanidine-Fe) y (iv) MOF (*metal organic frameworks, FePhen@MOF-ArNH*<sub>3</sub>). A partir de estos estudios espectroscópicos se observó que la actividad catalítica estaba relacionada estructuras Fe-N<sub>4</sub> no planares. Posteriormente, esto fue corroborado mediante ensayos de pasivación del sitio activo en presencia de cianuro de potasio (CN<sup>-</sup>), donde, se experimentó un desplazamiento del potencial de onset y potencial formal de catalizador (Fe(II)/(III)) a valores negativos. Los autores atribuyeron esta disminución en la actividad catalítica en la RRO solo a sitios Fe-N<sub>4</sub>, ya que el CN<sup>-</sup> no presenta interacción con especies Fe@N<sub>x</sub>C<sub>y</sub><sup>43,105</sup> (nanopartículas encapsuladas por carbón grafitizado) determinando que la especies de Fe(II)/(III) se encuentran involucradas en el proceso catalítico.

A su vez, lograron determinar que la actividad y durabilidad en estos nanomateriales se puede asociar a la presencia de un segundo sitio activo, correspondiente a nanopartículas de hierro. Por lo tanto, los autores coinciden en la existencia de un mecanismo de esfera interna es el predominante en medio ácido, existiendo una interacción directa del oxígeno molecular con el sitio activo (centro metálico), donde la formación y estabilización del aducto Fe<sup>II</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es muy importante para una completa reducción de oxígeno.

Sin embargo, en medio básico existe la controversia respecto al mecanismo, debido a que autores como Mukerjee <sup>106</sup> y Atanasov<sup>39</sup> indican que la RRO sucede mediante un mecanismo de esfera externa, donde la transferencia electrónica ocurre por efecto túnel, a través de una capa de solvatación (involucrando especies  $OH_{ad}^{-}$ ) entre el  $O_2$  y sitios oxidados a valores de pH<10.5. Sin embargo, recientemente Recio et at<sup>107,108</sup>, observó que tanto en medio ácido como básico (pH 1 y pH 13 respectivamente) el mecanismo de reacción se modifica a valores de potencial cercano al potencial formal del catalizador (lo que fue visualizado mediante pendientes de Tafel), esto implica que la RRO es susceptible a la transición del potencial formal Fe(II)/(III), dando paso a un mecanismo de esfera interna en ambos medios.

# 8.3. Durabilidad en materiales pirolizados.

Uno de principales problemas en las celdas combustibles además de la escases y alto costo del platino Pt utilizado como catalizado<sup>6</sup>, es que puede ser envenenado en presencia de metanol y CO debido a la alta reactividad de Pt a este tipo de especies, esto disminuye considerablemente su funcionamiento y actividad en la RRO<sup>109-111</sup>. Este problema ha sido solucionado parcialmente gracias al uso de soportes a base de carbón con metales nobles<sup>112-117</sup>, sin embargo, el uso del platino sigue presente en estos sistemas, una solución con alta actividad catalítica y tolerancia a al envenenamiento por metanol y CO fue observada con materiales pirolizados del tipo M-N-C<sup>118-120</sup> lo que representa una ventaja aparente respecto al uso del platino. Pese a esta mejora, los catalizadores pirolizados del tipo Me-N-C presentan importantes problemas de durabilidad en las primeras 20 horas de funcionamiento<sup>121,122</sup> que impiden el uso de estos en celdas combustibles. Los problemas de

durabilidad de estos catalizadores han sido clasificados principalmente en cuatro principales: (i) degradación mediante desmetilación o corrosión del carbón<sup>123</sup> pudiendo generar una pérdida en la conductividad del material , (ii) protonación del sitio activo que causa adsorción del anión<sup>89</sup>, (iii) ataque del radical hidroperoxilo en la generación de peróxido<sup>124</sup> e (iv) inundación de microporos en condiciones de funcionamiento en celdas combustibles<sup>88</sup> que dificulta los procesos difusionales, por lo tanto, el estudio de la durabilidad es relevante en este tipo de sistemas, cuando se utilizan estudios en celda combustible o semi-celda. En este contexto, un test de durabilidad podría afectar la durabilidad del catalizador debido al grado de estrés impuesto como potencial de ciclado<sup>49,123</sup>, favoreciendo la perdida de Fe en el catalizador. Por este motivo, el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) ha establecido parámetros de funcionamiento en este tipos de ensayos, con ciclados entre 0.65-0.95V vs RHE hasta completar 20.000 ciclos, correspondientes a un proceso de funcionamiento de una celda no estacionaria<sup>125</sup>.

#### 9. Síntesis de nanopartículas.

Existen diversas metodologías reportadas para la síntesis de nanopartículas de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Fe ), dependiendo de las rutas que se deseen utilizar, algunas de las rutas más frecuentadas son: coprecipitación <sup>126</sup>, hidrotermal <sup>127</sup>, sol-gel <sup>128</sup>, microemulsión <sup>129</sup>, aerosol-flama <sup>130</sup> y electroquímica <sup>(131, 132)</sup> entre otras. En la Tabla 1 (inserta en el anexo 1) se resumen las condiciones experimentales relacionadas con la síntesis electroquímica de nanopartículas.

A partir de esta tabla se puede observar que las condiciones y metodologías de síntesis son variadas, obteniendo nanopartículas que van desde los 3nm hasta 1 $\mu$ m. A su vez, parámetros como la temperatura y el tipo de surfactantes no han mostrado una tendencia clara en el proceso de síntesis, por este motivo se estudiará el efecto de la temperatura con dos surfactantes (aniónico y catiónico) y dos sales como electrolito soporte (NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) cuyo aporte de especies iónicas en solución es distinto. Pese a existir diferencias considerables en las metodologías de síntesis electroquímica, el mecanismo de síntesis es un factor común.

El mecanismo de la síntesis fue reportado recientemente por Herrasti y colaboradores<sup>132</sup>. Aquí se detallan dos reacciones simultaneas ocurridas en el ánodo y cátodo:

#### Reacción en el ánodo.

$$Fe^0 \Leftrightarrow Fe^{2+} + +2e^{-}$$

Reacción en el cátodo.

$$2H_20 + 2e^- \Leftrightarrow H_2 + 20H^-$$

Una vez las especies de OH<sup>-</sup> son generados, estos difunden al ánodo para dar paso a la siguiente reacción:

$$Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_{2(S)}$$

Posteriormente el hidróxido de Fe(II) formado (color naranjo), en presencia de  $O_2$  da paso a la formación de lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), tal como se muestra a continuación:

Reacción en solución.

 $3Fe(OH)_{2(S)} + O_{2(S)} \rightarrow 2\Upsilon FeOOH_{(S)} + Fe(OH)_{2(S)} + 2H_2O$ 

 $Fe(OH)_{2(S)} + 2\Upsilon FeOOH_{(S)} \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O$ 

De este modo los autores explican que la síntesis electroquímica de magnetita ocurre en solución debido a la presencia de hidróxido de Fe (II) y lepidocrocita.

# II.2. HIPÓTESIS DE TRABAJO:

La síntesis de materiales pirolizados usando nanopartículas de tipo ferrita MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Fe o Co) como molde, permitirá sintetizar catalizadores con alta actividad catalítica y estabilidad frente a la reacción de reducción de oxígeno. Las propiedades de estos catalizadores estarán asociadas al uso de nanopartículas como molde, cuya función se relacionaría con: (i) el control de la forma final del catalizador nanoestructurado, (ii) favorecimiento del proceso de grafitización y (iii) formar parte del sitio activo.

# III.3. OBJETIVOS:

#### Objetivo general.

Sintetizar y estudiar la actividad catalítica de materiales pirolizados usando nanopartículas metálicas ( $MFe_2O_4$ ; M= Fe o Co) como molde, para su aplicación como catalizadores de la reacción de reducción de oxígeno.

#### **Objetivos específicos.**

- Sintetizar de forma electroquímica y caracterizar nanopartículas de tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (donde M= Fe o Co), para su posterior uso como molde.
- 2. Funcionalizar las nanopartículas mediante la polimerización con precursores N-C con sales de hierro o cobalto (funcionalización tipo *core-shell*), con diferente espesor polimérico al variar la concentración del monómero en la síntesis, para su uso como material precursor.
- 3. Pirolizar las muestras sintetizadas en dos tratamientos térmicos, N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> respectivamente
- **4.** Caracterizar los catalizadores pirolizados resultantes, mediante FESEM, DRX, XPS, Raman, análisis de porosimetría y métodos electroquímicos.
- 5. Estudiar la actividad catalítica frente a la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido y básico
- 6. Relacionar la actividad catalítica hacia la RRO en función de los parámetros estudiados (Potencial formal M<sup>n+1</sup>/M<sup>n</sup> y relación N-Cuaternario/N-piridínico).
- **7.** Realizar pruebas de durabilidad con el mejor catalizador en una semi-celda combustible.

# IV.4. METODOLOGÍA:

# Objetivo Específico 1.

De las metodologías reportadas, se utilizó la electroquímica debido al bajo costo de síntesis, simplicidad del método y reproducibilidad de este.

- 1) Se utilizó como celda electroquímica para la síntesis, un vaso de precipitado de 150mL previamente lavado con agua mili-Q.
- 2) Paralelamente construyó un ánodo y cátodo de 1 y 2 cm<sup>2</sup> respectivamente, de Fe<sup>0</sup> 99,99%, para la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mientras que para la síntesis de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se utilizaron dos ánodos 1 cm<sup>2</sup> (de Fe<sup>0</sup> y Co<sup>0</sup>, ambos de 99,99% de pureza) y un cátodo de 60cm<sup>2</sup> (Figura 3b). Estos son pulidos y sometido a un lavado con ultrasonido por 5 minutos con acetona: agua (1:1). Para eliminar óxidos y residuos orgánicos en la superficie del electrodo.
- 3) Posteriormente, el ánodo y cátodo fueron posicionados paralelamente a 1cm de distancia, haciendo uso de un vástago como separador entre ambos electrodos (ver Figura 3a) en la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Mientras que para la síntesis de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se mantienen ambos ánodos a 1cm de distancia y el cátodo alrededor de ambos ánodos, tal como se muestra en la Figura 4 b.
- A su vez, se preparó una solución de NaCl O Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M, junto a la presencia del surfactante SDS (dodecilsulfato sódico) o CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) 0,04M según se muestra en la Tabla 3.
- 5) 100mL de las soluciones preparadas en el punto (3) son introducidas en el vaso de precipitado utilizado como celda electroquímica.
- 6) Luego el ánodo y cátodo fueron introducidos dentro de la celda electroquímica, que contiene un agitador magnético agitando a 900 rpm.
- 7) El ánodo y el cátodo fueron conectados a una fuente de poder aplicando una densidad de corriente al ánodo descrita en la Tabla 3, durante 30 minutos de síntesis. Para la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se utilizó una densidad de corriente en el ánodo de 100mA/cm<sup>2</sup>, mientras que en la síntesis de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se utilizó una densidad de 25mA/cm<sup>2</sup> y 50mA/cm<sup>2</sup> en el ánodo de Co<sup>0</sup> y Fe<sup>0</sup> respectivamente.
- 8) Una vez la síntesis de nanopartículas finalizó, estas fueron rescatadas magnéticamente y lavadas simultáneamente con agua mili-Q, hasta que se observó la obtención de una solución remanente transparente, posterior al rescate magnético.



**Figura 3.** Celda electroquímica para la síntesis de nanopartículas de (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y (b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Una vez las nanopartículas fueron sintetizadas, su morfología fue evaluada mediante FESEM, determinando además su distribución de tamaño, mientras que la obtención de la fase cristalina fue evaluada mediante Rayos X. Además, fue caracterizada electroquímicamente en presencia de  $N_2$  y  $O_2$  a pH 1, 3, 5, 7, 9, 11 y 13.

#### **Objetivo Específico 2.**

La síntesis del recubrimiento polimérico sobre la nanopartícula fue realizada utilizando anilina como fuente de carbono y nitrógeno (C-N), que se polimerizó por oxidación en presencia de Fe<sup>3+</sup> y peroxidisulfato de amonio (PDSA). La metodología de síntesis utilizada se detalla a continuación<sup>133</sup>:

- 1) Inicialmente de nanopartículas de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Fe o Co) previamente lavadas con agua mili-Q, son re-dispersadas en 350mL de HCl 0,5M durante 1 hora, mediante el uso de ultrasonido.
- 2) Posteriormente se adicionó FeCl<sub>3</sub> en la razón 2,4:1 mol a mol FeCl<sub>3</sub>:Anilina, por goteo en la dispersión del punto (1), agitando magnéticamente durante 30 minutos.
- 3) A continuación, se introdujo a la dispersión anilina en la relación en masa 1:0,5 y 1:2 nanopartícula:anilina, dejando el sistema con agitación magnética durante 1 hora a una temperatura de 0 a 5°C.
- 4) Para comenzar el proceso de polimerización por oxidación, se adicionó lentamente y por goteo peroxidisulfato de amonio (PDSA) en la razón 1:1 mol de anilina:PDSA. El sistema fue dejado reaccionando durante 12horas (ver figura 4).
- 5) Finalmente, el producto sintetizado es rescatado magnéticamente, filtrado y lavado con sucesivas porciones de agua mili-Q hasta pH neutro.
- 6) El material resultante de esta síntesis fue secado a 60°C durante 12 horas.



Figura 4. Metodología de recubrimiento de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con polianilina (PANI).

Una vez las nanopartículas recubiertas fueron sintetizadas, su morfología fue evaluada mediante FESEM, determinando además su distribución de tamaño, así como su recubrimiento. Además, fue caracterizada electroquímicamente en presencia de  $N_2$  y  $O_2$  en medio ácido.

# Objetivo Específico 3.

Las condiciones de pirólisis tanto para el primer como el segundo tratamiento térmico han sido fijadas a 1000°C en una atmosfera de nitrógeno y amoniaco respectivamente, debido que a temperaturas cercanas<sup>15</sup> se han obtenido altas actividades electrocatalíticas, sin embargo, una vez que el mejor sistema para la RRO sea identificado, se variará la temperatura de pirólisis en 3 valores diferentes (800, 900 y 1000°C). También, entre cada proceso de pirólisis se realiza un lavado ácido a reflujo para eliminar las nanopartículas de magnetita no recubiertas, dejando un material poroso. La metodología para la obtención de los catalizadores se detalla a continuación:

# a) Primer tratamiento térmico.

- 1) La nanopartícula recubierta con recubierta con polianilina, fue introducida una canoa de cuarzo que posteriormente ingresó en un horno de pirólisis con una atmosfera de N<sub>2</sub>.
- El tratamiento térmico se programó para alcanzar una temperatura de 1000°C con una rampa de ascenso de 10°C/min, la que se mantuvo constante durante 2 horas antes de descender a 10°C/min (ver Figura 5).
- Una vez finalizó el primer tratamiento térmico, una fracción del catalizador fue estudiada por FESEM y métodos electroquímicos, mientras que la segunda fracción fue sometida a un lavado ácido.

# b) Lavado ácido.

- 1) Una parte del catalizador sintetizado en el primer tratamiento térmico se guardó para su caracterización electroquímica, mientras que el material restante se introdujo en un balón de fondo redondo de 100mL.
- 2) Posteriormente se adicionó 50mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M al balón de fondo redondo, conectando este sistema a una columna refrigerante y a un manto calefactor, montando de este modo el sistema de reflujo.
- 3) El sistema de reflujo se mantuvo activo durante 16 horas.
- 4) A continuación, la muestra a reflujo fue filtrada y lavada con agua mili-Q hasta pH neutro.
- 5) Finalmente, la muestra obtenida se secó a 60°C 12 horas, nuevamente una parte del material total es guardado para realizar la caracterización mediante FESEM y ensayos electroquímicos en medio ácido, mientras que el resto del catalizador obtenido fue sometida a un segundo tratamiento térmico.

# c) Segundo tratamiento térmico.

- 1) El material catalítico obtenido posterior al lavado ácido fue introducido en una canoa de cuarzo que fue introducida en un horno de pirólisis con flujo de NH<sub>3</sub> (1,3% Vol.), para aumentar la cantidad de sitios activos y la porosidad del material catalítico.
- 2) El tratamiento térmico fue programado, alcanzando una temperatura de 1000°C en 30 minutos. 30

Esta temperatura se mantuvo constante durante 30 minutos antes de descender (ver Figura 5).



Figura 5. Proceso de pirólisis para el primer y segundo tratamiento térmico.

 Una vez finalizó el primer tratamiento térmico, el catalizador fue caracterizado por FESEM y métodos electroquímicos en medio ácido. Los métodos electroquímicos utilizados son:

#### d) Voltametría cíclica.

Esta técnica es utilizada para determinar el potencial formal del catalizador. El potencial aplicado con un potenciostato varía linealmente en función del tiempo desde un potencial (E1) hasta (E4), finalizando al regresar al potencial (E1), tal como se muestra en la Figura 6a, originando una respuesta en corriente (Figura 6 b). En esta técnica, también es posible generar variaciones en la velocidad de barrido (V<sub>b</sub>, en V s<sup>-1</sup>), lo que permite determinar la concentración superficial de especies electroactivas en la superficie del electrodo ( $\Gamma$ ) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Gamma = \frac{l_p 4RT}{V_b A n^2 F^2} \tag{Ecc. 1}$$

Dónde:  $\Gamma$  = Recubrimiento superficial (mol cm<sup>-2</sup>),  $I_p$  = corriente pico (mA),  $V_b$  = Velocidad de barrido (mV s<sup>-1</sup>), A = área geométrica del electrodo (0,196 cm<sup>2</sup>,  $\emptyset$  = 5 mm), n = número de electrones transferidos en el proceso, F = Constante de Faraday (96485,34 C mol<sup>-1</sup>), R =constante de los gases ideales [8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>], T = temperatura del sistema (K).



**Figura 6.** (a) Variación del potencial aplicado en el tiempo (b) y respuesta voltamétrica (corriente en función del potencial) para un proceso cuasi-reversible.

#### e) Voltametría de Onda Cuadrada (VOC).

Dependiendo de las características de un electrodo de trabajo, es posible la obtención de voltametrías cíclicas con una contribución en la corriente capacitiva ( $i_c$ ) que impide la determinación del potencial formal. En este contexto, la voltametría de onda cuadrada permite la disminución de la  $i_c$  favoreciendo visualizar la corriente faradaica asociada al proceso redox de interés en la superficie del electrodo.

El fundamento se basa en la aplicación pulsos de potencial ascendentes en función del tiempo (Figura 7a), donde se establecen diferencias de corrientes entre el intervalo 1 e intervalo 2 (cuadros negros en la Figura 7a). De esta diferencia de corriente se obtiene el perfil de corriente final en la voltametría de onda cuadrada (Figura 7b).



**Figura 7.** (a) Perfil del pulso aplicado en la voltametría de onda cuadrada y (b) Muestreo de corriente y voltametría onda cuadrada<sup>135</sup>.

# f) Curva de polarización.

El uso de esta técnica permite la realización de estudios cinéticos en la RRO. Se fundamenta en la aplicación de un barrido de potencial a valores negativos, con una baja velocidad de barrido (5 mV s<sup>-1</sup>) desde un potencial inicial (E<sub>1</sub>) finalizando en un potencial (E<sub>2</sub>) tal como se muestra en la Figura 8a, para estar en condiciones de estado cuasi-estacionario<sup>136</sup>.



**Figura 8.** (a) Perfil del barrido de potencial en función del tiempo, y (b) respuesta en corriente para la catálisis en un proceso de reducción.

Un aspecto importante en una curva de polarización es que el sector cinético permite el estudio relacionado con la velocidad de transferencia de electrones, además de poder determinar el mecanismo de reacción tal como se detallará en el objetivo 4, 5, 6, mediante la obtención de la pendiente de Tafel haciendo uso de la ecuación de Butler-Volmer<sup>136</sup>.

# Objetivo Específico 4, 5, 6 7.

Para el cumplimiento de los objetivos 4, 5, 6 y 7 las muestras obtenidas fueron analizadas por FESEM, Rayos X y electroquímicamente.

# a) Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

La caracterización morfológica de los catalizadores sintetizados, de realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM) en modalidad TEM (microscopía electrónica de transmisión), con una energía de aceleración entre 20 y 30KV. Cada muestra fue soportada con una gota sobre una grilla de cobre (FCF300-Cu) y previamente dispersada mediante sonicado por 1 a 2 horas, en una solución de isopropanol:agua (1:4).

# b) Rayos-X.

Las nanopartículas sintetizadas electroquímicamente fueron caracterizadas utilizando difracción de rayos X en polvo, con difractómetro Bruker D8 Advance y una lámpara de CuK<sub> $\alpha$ 1,2</sub> a una energía de aceleración de 30KV. Las medidas fueron recolectadas en un ángulo de 20 entre 10° y 80°.

A partir de esta técnica es posible identificar los planos característicos correspondientes una espinela inversa en el caso de Ferritas de Fe o Co, mediante patrones o estándares disponibles en diversas bases de datos. Sin embargo, un aspecto que permite caracterizar más profundamente la muestra sintetizada es mediante la determinación de la distancia interplanar (*d*) entre las distintas facetas del cristal en estudio, este punto se logra mediante la ley de Bragg<sup>137</sup>, dada como:

$$2 d \sin \theta = n\lambda \tag{Ecc. 2}$$

Donde  $\theta$ , corresponde al ángulo de difracción obtenido directamente desde el espectro de rayos-X,  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda en amstrong (Å) de la lámpara de CuK<sub>a</sub> utilizada como fuente emisora de rayos-X (1.54056 Å), mientras que *n* corresponde al orden de la difracción. A partir de esta ley es factible corroborar obtener los distintos valores de las distancias interplanares (*d*) para ser comparadas con datos reportados en literatura.

# c) Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).

Esta técnica desarrollada por Siegbahn a mediados de los 1960<sup>138</sup> es de importancia en el desarrollo de esta tesis, debido a que permite conocer la composición superficial de las especies que se encuentran en cada catalizador sintetizado. Debemos destacar que cuando se habla de superficies, en este tipo de técnicas se atribuye esa característica a dimensiones entre los 1 a 3nm de espesor, por este motivo, y para efecto de catalizadores, el estudio de superficies mediante XPS es esencial ya que es en la interface electrodo-solución (en un estudio de electrocatálisis heterogéneo) donde ocurren los fenómenos de interés.

El fundamento de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico y la energía de ligadura de los electrones de capas más internas en los núcleos de los átomos de interés. De tal modo que incidir energía de fotones de rayos-X con la energía suficiente (radiación MgK<sub>d</sub> y AlK<sub>d</sub> con energías de 1253.6 eV y 1486.6 eV respectivamente), esta energía se transfiere a los electrones internos y resultando en la emisión de un fotoelectrón (Figura 9) con una energía cinética específica.



**Figura 9**. Proceso de emisión de un foto-electrón a partir de la incidencia de fotones de rayos-X en XPS.

La siguiente ecuación describe la energía cinética asociada a la energía de ligadura en el proceso de fotoemosión de rayos-X<sup>139</sup>:

$$KE = hv - BE - e\varphi - E_{ch}$$
(Ecc. 3)

En la ecuación anterior KE corresponde a la Energía cinética del fotoelectrón que depende de cada elemento analizado, hv es la energía incidente donde h es la constante de Plank y v es la frecuencia de la luz incidente, BE es la energía de enlace,  $e\phi$  es la función de trabajo espectrómetro para la extracción de un electrón determinado y  $E_{ch}$  es la energía de carga superficial.

Desde una perspectiva instrumental, la selección de los fotoelectrones de una energía cinética determinada se logra mediante un espectrómetro de fotoelectrones con analizador de energía electrónica hemisférica, tal como se muestra en la Figura 10.



**Figura 10.** Esquema de un espectrómetro de fotoelectrón de rayos-X con un analizador de electrones hemisférico<sup>139</sup>.

En la figura anterior, el campo eléctrico impuesto en el analizador de energía permitirá la selección de foto electrones de una energía específica. En este contexto, las energías de enlace que son de interés en esta tesis se encuentran entre los 398eV a 406 eV, relacionado con la presencia de átomos de nitrógeno N1s debido a su relevancia en la formación de sitios activos del tipo M-N-C, especialmente a 399.4 eV correspondiente a sitios Fe-N.

# d) Espectroscopia Mössbauer.

La espectroscopía *Mössbauer*, fue desarrollada por *Rudolf Mössbauer* en 1958 que le hizo acreedor del premio de Nobel de física en 1961<sup>140</sup>. Esta técnica es relevante en el transcurso de esta tesis, debido a que permite determinar el tipo de coordinación entre átomos de Fe con átomos de nitrógenos, mediante la aparición de dobletes característicos cuya explicación será desarrollada posteriormente.

La técnica se fundamenta en la absorción resonante entre núcleos de  $Fe^{57}$  de la muestra en estudio y de la fuente, mediante la emisión de radiación gamma debido a la desintegración de núcleos de  $Co^{57}$ . Desde aquí, se puede establecer que para que la resonancia entre núcleos de  $Fe^{57}$  tenga ocurrencia, no debiese existir una perdida energética debido a lo que se denomina *Energía de Retroceso (E<sub>R</sub>),* la que puede ser comparada analógicamente al comportamiento de un arma de fuego cuando se dispara una bala, este retroceso del arma representa una pérfida de engría mediante la energía de retroceso.
Desde una perspectiva matemática, esta energía de retroceso se denomina  $E_R$ , y su ecuación viene dada por la siguiente expresión:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$$
 (Ecc. 4)

Donde  $E_0$  es la energía del fotón emitido o absorbido, m es la masa del átomo y c es la velocidad de la luz. Como puede verse en la Figura 11, la absorción resonante ocurre cuando tanto el espectro de absorción o emisión se superponen, es decir, que la energía de absorción es idéntica a la energía de emisión.



**Figura 11.** Esquema representativo del fenómeno de emisión y absorción de radiación gamma entre núcleos de Fe<sup>57</sup> con y sin energía de retroceso<sup>140</sup>.

De este modo, cuando existen variaciones energéticas asociadas a la energía requerida por la muestra para transitar desde un estado fundamental a un estado excitado, la fuente puede oscilar a cierta cantidad milímetros por segundos (mm s<sup>-1</sup>) con la finalidad de compensar mediante el efecto Doppler este desajuste energético entre ambos espectros (absorción y emisión), que puede estar asociado al entorno de coordinación de los centros de Fe<sup>57</sup>. Este desajuste viene dado principalmente por la interacción del núcleo con su entorno químico, desde aquí surgen las denominadas *Interacciones Hiperfinas* que se clasifican en tres partes:

1- Desplazamiento isomérico ( $\delta$ ): este efecto en el desplazamiento de una señal ya sea a valores positivos o negativos. Esto ocurre por variaciones en la densidad electrónica de los orbitales s debido a un efecto de apantallamiento ocasionado por electrones de orbitales superiores en energía. Esta variación en la densidad ocurrida alrededor de la carga nuclear permite que los electrones s penetran en el núcleo del átomo de un átomo de Fe<sup>57</sup>, generándose este tipo de interacciones (respecto a lo ocurrido en la fuente que no sufre variaciones en este

aspecto) que no dependen del momento angular del núcleo, lo que da origen a una sola señal. Por lo tanto, esta interacción genera variaciones en la energía requerida para transitar del estado fundamental al estado excitado de la muestra respecto al de la fuente o emisor, traduciéndose en una aceleración o desaceleración de la fuente (mm s<sup>-1</sup>) tal como se muestra en la Figura 12. El desplazamiento isomérico nos permite conocer el estado de oxidación y coordinación de una especie de Fe, de tal modo que a menor estado de oxidación los desplazamientos serán positivos y a mayor estado de oxidación estos desplazamientos serán en sentido contrario.



**Figura 12**. Esquema representativo del fenómeno de emisión y absorción de radiación gamma entre núcleos de Fe<sup>57</sup> en un desplazamiento isómerico<sup>140</sup>.

2- Desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta E_Q$ ): Este tipo de interacción ocurre entre el cuadrupolo nuclear y la gradiente del campo eléctrico alrededor del núcleo. Esta interacción genera una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo que ocurre cuando el spin nuclear I<sub>e</sub>  $\leq$ 3/2. En el caso general del Fe<sup>57</sup> el estado fundamental tiene un spin nuclear con valor de I<sub>f</sub>=1/2, es decir, que no sufre un desdoblamiento, mientras que el spin I<sub>e</sub>  $\leq$  3/2 en su estado excitado toma un valor de  $\pm$  3/2 y  $\pm$  1/2, dando origen a dos señales simétricas, tal como se muestra en la Figura 13.



**Figura 13**. Esquema representativo del fenómeno de emisión y absorción de radiación gamma entre núcleos de Fe<sup>57</sup> en un desdoblamiento cuadrupolar<sup>140</sup>.

Este tipo de interacciones son relevantes en este estudio, debido a que los sitios activos del tipo M-N<sub>4</sub>-C pueden ser observados y clasificados de acuerdo a si desplazamiento isomérico como desdoblamiento cuadrupolar en D1, D2 y D3<sup>141</sup>.

**3- Desdoblamiento magnético o efecto Zeeman (Hhf):** este tipo de interacciones ocurren cuando los núcleos poseen un spin nuclear I distinto de 0, esto implica que los núcleos poseen un momento magnético cuya propiedad intrínseca le permite interactuar con campos magnéticos externos (H). De este modo, sabemos que el Fe<sup>57</sup> en su estado fundamental posee in spin nuclear  $I_f=1/2$  que puede subdividirse en 2 subniveles, mientras que el estado excitado posee un spin nuclear de  $I_e=3/2$  que se subdivide en 4 subniveles. De las posibles transiciones que genera un espectro con 6 tipos de transiciones posibles tal como se muestra en la Figura 14.



**Figura 14**. Esquema representativo del fenómeno de emisión y absorción de radiación gamma entre núcleos de Fe<sup>57</sup> en un desdoblamiento dipolar magnético<sup>140</sup>.

De este modo podremos reconocer la presencia de nanopartículas magnéticas en los catalizadores sintetizados.

## e) Electroquímica - Preparación de muestra

Inicialmente, una dispersión de nanopartículas se preparó utilizando 2,0 mg de estas junto a 1,0 mg de Vulcan XC-72 en 3,0mL de una solución isopropanol:agua (1:4), adicionando además 20µL de resina de intercambio iónico Nafion®. La dispersión preparada fue sonicada durante 1 hora, para posteriormente modificar con 10µL de esta y por *Drop Coating*, un electrodo de carbón vítreo (Área: 0,196 cm<sup>2</sup>) previamente pulido con alúmina de 0,05; 0,3 y 1 µm respectivamente.

## f) Electroquímica – Celda electroquímica

El montaje de la celda electroquímica se describe en la Figura 15: (1) electrodo de trabajo (Carbón Vítreo. Área: 0,196 cm<sup>2</sup>) con anillo de platino, (2) electrodo de referencia de calomelanos saturado (Hg<sup>0</sup>/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl) y (3) contraelectrodo de Pt. Las medidas fueron realizadas con un potencioestato CH-

Instrument. A su vez, las curvas de polarización a 5 mV s<sup>-1</sup> (para estar en un régimen de difusión cuasi-estacionario) realizadas en una atmósfera saturada de oxígeno, permitieron determinar el potencial de comienzo de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) u *onset*. Mientras que el potencial formal del catalizador (E<sup>0'</sup>) y concentración superficial de las especies electroactivas, fue determinado en una atmosfera saturada de N<sub>2</sub>, mediante voltametría cíclica o voltametría de onda cuadrada para procesos farádicos poco visibles por voltametría cíclica.



Figura 15. Celda electroquímica con electrodo de disco-anillo rotatorio.

El estudio electroquímico utilizando nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> será realizado a diferentes valores de pH, tal como se describe en la siguiente Tabla.

**Tabla 1.** Valores de pH y soluciones utilizadas para la caracterización electroquímica de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

рН	Soluciones y buffer
1	HClO4 0,1M
3	Britton -Robinson
5	Britton -Robinson
7	Buffer fosfato
9	Britton -Robinson
11	Britton -Robinson
13	NaOH 0,1M

La preparación del buffer Britton Robinson se realiza mediante la adición de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) y ajustando el pH con NaOH. Mientras que el buffer fosfato se preparó utilizando Fosfato mono-ácido (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) y di-ácido (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) de potasio. La cantidad de electrones transferidos se determina mediante la ecuación de Koutecky-Levich<sup>136</sup>, según se detalla a continuación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_L} + \frac{1}{i_K}$$
 (Ecc. 5)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{(B\omega^{1/2})} + \frac{1}{i_K}$$
(Ecc. 6)

Donde:

$$B = 0.62nFC_0A(D_0)^{2/3}v^{-1/6}$$
(Ecc. 7)

A su vez:

$$i_L = 0.62nFC_0 A(D_0)^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2}$$
 (Ecc. 8)

Siendo *i*= corriente, *i*<sub>k</sub>= corriente cinética, y *i*<sub>L</sub>= corriente límite. Los valores utilizados para resolver la ecuación fueron: *F*= constante de Faraday (96485,3 C mol<sup>-1</sup>), *A*= área geométrica del electrodo (0,196 cm<sup>2</sup>,  $\emptyset$  electrodo = 0.5 mm), *C*<sub>0</sub>= Concentración de oxígeno en la solución (1,2x10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-</sup> <sup>3</sup>), *D*<sub>0</sub>= Coeficiente de difusión de oxígeno en la solución (1,9x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> en H<sub>2</sub>SO4 0.5M y 1,x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> en NaOH 0.1M), *v*= Viscosidad cinemática (0,01 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>),  $\omega$ = Velocidad angular de rotación (rad s<sup>-1</sup>) y *n*= electrones transferidos.

A su vez, los electrones también fueron determinados mediante la técnica de disco-anillo (anillo de Pt), haciendo uso de la siguiente ecuación<sup>136</sup>:

$$n = 4 \frac{i_D}{i_D + \frac{i_R}{N_C}}$$
(Ecc. 9)

Donde n= número de electrones transferidos,  $i_D$ = corriente de disco,  $i_R$ = corriente de anillo y  $N_C$ = eficiencia de colección.

Las pendientes de Tafel se determinaron a partir de la zona exponencial, donde aumenta la corriente en reducción para la reacción estudiada mediante curvas de polarización, según lo expuesto en la ecuación de Butler–Volmer<sup>136</sup> expresada como:

$$i_{net} = i_o \left[ \exp\left[ (-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right] - \exp\left[ (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right] \right]$$
(Ecc. 10)

La ecuación anterior indica que la velocidad de una reacción, expresada como *inet*, varía exponencialmente en función del sobrepotencial aplicado ( $\eta = E_{aplicado} - E_{rev}$ ). Aquí, *inet* es la corriente total, *io* es la corriente de intercambio, F es la constante de Faraday (95485,3 C mol<sup>-1</sup>), n es el número de electrones,  $\eta$  es el sobrepotencial aplicado, R es la constante de los gases,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia y T corresponde a la temperatura.

Luego para una reacción catódica (reducción de oxígeno), la ecuación 10 puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\alpha nF} \log (i_{net}) + \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log (i_o)$$
 (Ecc. 11)

41

Donde en la ecuación 8 es conocida como recta de Tafel, desde aquí es posible determinar el valor de la pendiente de Tafel descrita como:

$$m = -\frac{2,3RT}{\alpha nF}$$
(Ecc. 12)

#### g) Estudios en semi celda GDL (Gas Diffusion Electrode).

La evaluación de la actividad catalítica para la reducción de oxígeno fue realizada utilizando un sistema de semicelda Gaskatel GmbH HZ-PP03, adaptada para utilizar tres electrodos y flujo gaseoso tal como se muestra en la Figura 16 a y b, mientras que en la Figura 16 c a f se muestra el ensamblaje de la membrana de nafion + GDL (Gas Diffusion layer) dentro de la estructura de la semi celda. Los ensayos electrocatalíticos fueron realizados en HClO<sub>4</sub> 0.1M como electrolito soporte, mientras que

como electrodo de referencia y contra electrodo se utilizó un electrodo de Ag/AgCl<sub>sat</sub> y una barra de grafito para evitar la presencia de platino dentro del sistema.



**Figura 16.** Estructura (a) externa e (b) interna. Sistema de ensamblaje de la membrana de Nafion  $\mbox{\ensuremath{\mathbb{R}}}$  y GDL (c, d, e y f)<sup>142</sup>.

Los catalizadores pirolizados fueron soportados en papel de carbon (Gas Diffution layer, GDL) Sigracet 29 BC, utilizando el sistema de impregnación por brocha y secado a 60°C hasta alcanzar una concentración de 2 mg cm<sup>-2</sup>, posteriormente el GDL fue prensado en caliente a 11 MPa y 130°C por 3 minutos junto a una membrana de Nafion 115.

Los ensayos de durabilidad fueron realizados utilizando como parámetro de estrés lo reportado por el departamento de energía de los Estados Unidos (DOE)<sup>125</sup>. Inicialmente la temperatura empleada fue de 80°C con una presión de O<sub>2</sub> de 1/3 de psi, utilizando como límites de potencial en el ciclado desde 0,60 a 0,95V vs. RHE a una velocidad de barrido de 500mV s hasta completar 20.000 ciclos, correspondientes al proceso de encendido y apagado de un motor en su ciclo de vida útil.

# V.5. Resultados y discusión

## 1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Para la determinación de los parámetros de síntesis se realizó una búsqueda bibliográfica que es presentada en la Tabla 16 del Anexo 1. En este anexo se recopilaron distintos parámetros como: medios de reacción, tipo de surfactante y temperatura. Sin embargo, no existe una tendencia clara de cómo afectan estos parámetros en el diámetro de las nanopartículas. Pese a esto, la elección de los surfactantes fue realizada debido a la diferencia de carga en el sector polar del surfactante (positivo para el CTAB y negativo para el SDS), pudiendo ejercer una influencia en el recubrimiento de la nanopartícula en el proceso de síntesis. Como electrolito se evaluaron dos medios de diferente conductividad, NaCl 0,25M (30mS/cm<sup>143</sup>) y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M (42,7mS/cm<sup>143</sup>). La temperatura se varió 25°C, 40°C, 50°C, 60°C y 80°C, ya que es un parámetro que según la bibliografía muestra resultados contradictorios<sup>144-146</sup>. Sin embargo, en la Tabla 2 solo se muestran dos temperaturas (60 y 80°C) debido a que el resto de las temperaturas evaluadas no permitió la formación de magnetita.

Los factores utilizados para parametrizar la síntesis fueron: (i) el tamaño de las nanopartículas, (ii) dispersión de las NP determinado por FESEM y el (iii) rendimiento de la reacción, relacionando la carga aplicada en el proceso con la cantidad de producto obtenido. De este modo, las síntesis con un rendimiento inferior al 90% no fueron consideradas en este estudio. Las diferentes síntesis realizadas en distintas condiciones se resumen en la Tabla 2.

Con el fin de poder evaluar la influencia del hierro presente en las NP en la actividad catalítica del material pirolizado final, se sintetizados NP de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de aproximadamente 40nm en las condiciones señaladas en la Tabla 2 y su caracterización mediante FESEM se muestra en las Figuras 17-20.

Surfactante	Electrolito soporte	Temperatura [°C]	Diámetro [nm]	Rendimiento [%]
1) SDS	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	35 ± 6	96,4
2) SDS	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	45 ± 8	99,6
3) CTAB	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	22 ± 5	94,1
4) SDS	NaCl	80	32 ± 5	63,8
5) SDS	NaCl	60	58 ± 8	99,4
6) CTAB	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	70 ±17	99,8
7) CTAB	NaCl	60	$106 \pm 30$	95,7
8) CTAB	NaCl	80	98 ± 42	96,5
(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) SDS	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	38 ± 6	99,2

**Tabla 2.** Diámetro y porcentaje de rendimiento de nanopartículas sintetizadas electroquímicamente.

Los resultados muestran que al utilizar SDS disminuye la desviación media del diámetro y aumenta la homogeneidad de las NP, en comparación al uso de CTAB como surfactante, conservando su morfología polimórfica (ver apartado 1.1). Este efecto podría asociarse al potencial de carga superficial (PZC) cuyo valor es cercano a 7.0 en las nanopartículas sintetizadas<sup>147</sup>. En la síntesis electroquímica, el pH de la solución es ligeramente ácido<sup>132</sup> generando una carga superficial negativa, permitiendo una mejor interacción superficial del SDS con las nanopartículas y limitando más eficientemente su diámetro. También puede observarse que la conductividad del medio es un parámetro importante, mejorando la dispersión en medios más conductores de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, debido a la mayor adsorción superficial de especies Na<sup>+</sup> en las nanopartículas, aumentando la repulsión entre estas<sup>148,149</sup>. En el caso de la temperatura no hay un efecto claro, pese a que en literatura se ha observado que un incremento en el valor de este parámetro contribuye a aumentar el diámetro de las nanopartículas<sup>150</sup> debido a la aceleración en el proceso de nucleación y crecimiento<sup>151</sup>.

Con el fin de poder estudiar el efecto del tamaño de las nanopartículas que posteriormente servirán como molde para la síntesis del catalizador pirolizado, se han elegido para su posterior recubrimiento las NPs con tamaños 22, 45 y 58nm (síntesis 2,3 y 5 de la Tabla 2) además de las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 38nm.

#### 1.2 Caracterización morfológica y estructural

La caracterización de las nanopartículas seleccionadas (2, 3, 5 y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) se caracterizaron mediante FESEM (modalidad STEM) y difracción de rayos X. En las Figuras 17, 18, 19 y 20 se presentan las imágenes realizadas de las distintas nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> acompañadas por un diagrama de la distribución de diámetros.  $45\pm8$ ,  $22\pm5$ ,  $58\pm8$  nm y nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de  $38\pm6$  nm.



**Figura 17.** (a-c) FESEM y (d) distribución de tamaño de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas utilizando SDS 0,04M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M a 80°C por 30 minutos.



**Figura 18.** (a-c) FESEM y (d) distribución de tamaño de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas utilizando CTAB 0,04M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M a 60°C por 30 minutos.







**Figura 19.** (a-c) FESEM y (d) distribución de tamaño de  $Fe_3O_4$  sintetizadas utilizando SDS 0,04M + NaCl 0,25M a 60°C por 30 minutos.



**Figura 20.** (a, b, c) Imágenes FESEM en modalidad STEM de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y (d) distribución de tamaño de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas utilizando SDS 0,04M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25M a 80°C por 30 minutos.

En las Figuras 17-20 a-c, las nanopartículas de  $Fe_3O_4$  y  $CoFe_2O_4$  presentan forma polimórfica y aglomeración independiente del uso inicial de surfactante y del método de síntesis seleccionado.

La caracterización estructural de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se realizó mediante DRX. La Figura 21 a y b muestra el difractograma de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y su respectivo patrón, correspondiente a una espinela inversa del tipo  $AB_2O_4^{152,153}$ . En ambos casos,—hay coincidencia en entre los difractogramas obtenidos y el patrón teórico.



**Figura 21.** Difracción de rayos X para las nanopartículas de (a) CoFe2O<sub>4</sub> y (b) CoFe2O<sub>4</sub> sintetizadas electroquímicamente.

## 1.3 Caracterización electroquímica de NP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fueron caracterizadas mediante voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido (5, 50, 100, 150, 200mV s<sup>-1</sup>) en presencia de nitrógeno, para identifica el proceso redox Fe(III)/(II) y Co(III)/(II). Para confirmar este proceso farádico se utilizó la técnica de voltametría de onda cuadrada.

En la Figura 22 a-c y 23 a, b se presenta la caracterización electroquímica de las nanopartículas de  $Fe_3O_4$  sintetizadas, y en la Figura 24 a-d se compararon las medidas a pH 1 y 13 de  $Fe_3O_4$  y  $CoFe_2O_4$ . Los valores de potencial redox de las NP-  $Fe_3O_4$  y NP-Co $Fe_2O_4$  se resumen en la Tabla 3.



**Figura 22.** (a) Voltametrías cíclicas a 100mV s<sup>-1</sup> para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a distintos valores de pH. Voltametría de onda cuadrada desde (b) pH 1 a 4 y (c) pH 7 a 13.

En la Figura 22 a, b, c se identificó la presencia del potencial formal  $Fe(III)/(II)^{154}$  con círculos plomos el que muestra ser dependiente del valor del pH, desplazándose a valores cada vez más positivos desde el pH 7 a 13. También se observó un aumento de la señal faradaica de Fe(III)/(II) a valores de pH<10, lo que podría estar asociado a que las nanopartículas son inestables en estos medios según se muestra en el diagrama de Pourbaix<sup>155</sup>, lixiviándose progresivamente. También se realizó una caracterización electroquímica con las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tal como se muestra en la Figura 23 a y b.



**Figura 23.** (a) Voltametrías cíclicas a 100mV s<sup>-1</sup> para nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pH 1 y 13. (b) Voltametría de onda cuadrada a pH 1 y 13.

A continuación, en la Figura 24 a-d se realizó una comparación del potencial formal con las nanopartículas de  $Fe_3O_4$  y  $CoFe_2O_4$  mediante voltametría cíclica a 100mV s<sup>-1</sup> y voltametría de onda cuadrada a pH 1 y 13.





**Figura 24.** (a) Voltametría cíclica de NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pH 1 (velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>). (b) Voltametría de onda cuadrada de NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pH 1. (c) Voltametría cíclicas de NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pH 13 (velocidad de barrido 100 mV s<sup>-1</sup>). (d) Voltametría de onda cuadrada de NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pH 13.

En la Figura 24 a y b el potencial formal del Fe(III)/(II) fue identificado debido a un aumento en la corriente farádica mediante voltametría cíclica y voltametría de onda cuadrada<sup>154</sup>.

En medio ácido (Figura 24 a) el potencial de Fe(III)/(II) aparece a valores más positivos al utilizar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, esto podría estar relacionado con la inclusión de cobalto en CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cuyo potencial Co(III)/(II) está cercano a los 0.22 V vs RHE<sup>156</sup>. En medio básico (Figura 24 c), el potencial formal de Fe(III)/(II) para ambas nanopartículas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) no se observó directamente mediante voltametría cíclica, debido al solapamiento de la corriente capacitiva con la corriente farádica. La voltametría de onda cuadrada (Figura 24 d) permitió corroborar el potencial de Fe(III)/(II) solo en presencia de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en el caso de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solo se observó el proceso Co(III)/(II).

Pese a esto, ambos sistemas muestran ser activos a la RRO en medio ácido y básico tal como se detalla a continuación.

## 1.4 Actividad catalítica frente a la RRO de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La actividad catalítica para la reducción de oxígeno utilizando nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se realizó desde pH 1 a 13. Los resultados fueron separados en dos grupos según el pH: i) pH 1 a 5 y ii) 7 a 13 (Figura 25 y 26), debido a que las NP son estables a partir de pH 7. Los parámetros electroquímicos obtenidos se resumieron en la Tabla 3.

En al primer grupo, desde pH 1 a 5 (Figura 25 a-d) se observó que a pH 1 la baja densidad de corriente y alta producción de  $H_2O_2$  en la corriente de disco y anillo respectivamente, indicaría una inestabilidad de estas nanopartículas en medio ácido debido a una lixiviación en estas condiciones.

Por otro lado, a pH 3 y 5 las curvas de polarización no disminuyen su corriente de disco indicándonos un aumento de la estabilidad de este sistema al aumentar el pH (Figura 25 c, d). Además, esto se corrobora por la baja corriente de anillo para la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en contraste con lo observado a pH 1. Pese a esto, se observaron problemas difusionales en un potencial cercano a 0,1V vs RHE para ambos medios.

De estos resultados se concluye que en medios ácidos las nanopartículas no son activas para la RRO.



**Figura 25.** (a) Curvas de polarización a 1600rpm y 5mV s<sup>-1</sup> para el pH 1, 3 y 5. Curvas de polarización a distintas velocidades de rotación y 5mV s<sup>-1</sup> en presencia de O<sub>2</sub> a pH (b) 1, (c) 3 y (d) 5, con figuras insertas para la determinación de electrones mediante Koutecky-Levich.

La Figura 26 b-e muestra los resultados desde pH 7 a 13. Puede observarse como el potencial de onset tiende a desplazarse a valores cada vez más positivos cuando el valor del pH aumenta, siendo a pH 13 donde se obtiene un menor sobrepotencial para la RRO debido a que las nanopartículas se encuentran más estabilizadas. Los parámetros electroquímicos son resumidos en la Tabla 3.





**Figura 26.** (a) Curvas de polarización a 1600rpm y 5mV/s para el pH 7, 9, 11 y 13. Curvas de polarización a distintas velocidades de rotación y 5mV/s en presencia de  $O_2$  a pH (b) 7, (c) 9, (d) 11 y (e) 13, con figuras insertas para la determinación de electrones mediante Koutecky-Levich.

DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

La Figura 27 a, b muestra los ensayos electrocatalíticos mediante curvas de polarización con nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  a pH 1 y 13. Posteriormente, estos resultados fueron comparados con los obtenidos en presencia de  $Fe_3O_4$  en los mismos medios (Figura 27 c, d).



**Figura 27.** (a) Curvas de polarización a distintas velocidades de rotación y para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pH a) 1 y b) 13. Comparación de polarizaciones entre nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pH c) 1 y d) 13.

En la Figura 27 a, en medio ácido (pH 1) se observa la degradación de las nanopartículas de  $CoFe_2O_4$ similar a lo sucedió con las nanopartículas de  $Fe_3O_4$  (Figura 25 a). En la primera curva de polarización existe una abrupta disminución de la corriente, indicándonos la existencia de una degradación de las nanopartículas en estas condiciones de pH. Este fenómeno no fue observado en medio alcalino (Figura 27 b) debido a su mayor estabilidad en este pH, evitando la formación de óxidos de  $Fe^{+3}$  superficiales, favoreciendo la actividad catalítica.

Para la determinación de los electrones transferidos en medio ácido como en medio básico (con nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), se utilizó la corriente de disco-anillo, debido a que en medio ácido la abrupta disminución de corriente dificulta la determinación de la cantidad electrones en el proceso de reducción de O<sub>2</sub>. En medio ácido la cantidad de electrones transferidos es cercana a 3 mientras que en medio básico es cercana a 3.6 electrones, entonces en condiciones ácidas y básicas se favorece la reducción de O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El estudio de las pendientes de Tafel en este sistema a pH 1 y 13 muestra unos valores cercanos a - 0,120 V dec<sup>-1</sup>. La etapa limitante en la RRO en medio ácido es una etapa electroquímica que involucra el cambio de estado de oxidación en los sitios de Fe(III)a Fe(II)<sup>157</sup>, desfavoreciendo la RRO vía 4 electrones para generar peróxido y agua simultáneamente vía 3 electrones, similar a lo ocurrido en medio básico.

La Figura 27 c y d muestra una comparativa entre las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a pH 1 y 13 respectivamente. Puede observarse un desplazamiento del *onset* hacia potenciales más negativos con las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en ambos medios, indicando su menor actividad frente a la RRO, junto a una disminución en la corriente alcanzada. Otra diferencia importante es que en el caso de las NP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no parece existir conexión entre su potencial formal Co(III)/(II) con el onset, hecho que si se observó en el caso de las NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en un amplio rango de pH (pH 7-13) con el potencial formal Fe(III)/(II). Esta falta de conexión dificulta la proposición de un mecanismo de reacción con un centro activo de Co(III)/(II). Los valores de onset a pH 13 para las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son comparables con los resultados reportados en literatura donde el E<sub>onset</sub> con ferritas de cobalto es más negativo que al utilizar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <sup>152,158</sup>.

рН	Potencial formal (E <sup>0 ´</sup> Fe(II/III)) [V] vs RHE	Potencial (E <sub>onset</sub> ) [V] vs RHE	Pendiente de Tafel [V/dec]	Electrones Koutecky- Levich	Electrones disco-anillo
1	$0,711 \pm 3 \times 10^{-3}$	$0,526 \pm 1 \times 10^{-3}$	-	-	2,4 ± 3x10 <sup>-2</sup>
3	0,778 ± 3x10 <sup>-3</sup>	$0,180 \pm 1 \times 10^{-3}$	-	3,9 ± 1x10 <sup>-2</sup>	3,5 ± 1x10 <sup>-2</sup>
5	$0,567 \pm 2 \times 10^{-3}$	0,297 ± 9x10 <sup>-3</sup>	-	4,2 ± 7x10 <sup>-2</sup>	3,5 ± 3x10 <sup>-2</sup>
7	0,36 ± 6x10 <sup>-3</sup>	$0,421 \pm 1 \times 10^{-3}$	$-0,133 \pm 2 \times 10^{-3}$	$3,4 \pm 4 \times 10^{-2}$	3,9 ± 7x10 <sup>-2</sup>
9	$0,417 \pm 2 \times 10^{-2}$	0,466 ± 7x10 <sup>-3</sup>	$-0,142 \pm 1 \times 10^{-2}$	4,3 ± 1x10 <sup>-1</sup>	$3,0 \pm 1 \times 10^{-2}$
11	$0,413 \pm 3 \times 10^{-3}$	0,624 ± 3x10 <sup>-3</sup>	$-0,109 \pm 1 \times 10^{-3}$	4,2 ± 7x10 <sup>-2</sup>	$4,0 \pm 2 \times 10^{-2}$
13	0,673 ± 3x10 <sup>-3</sup>	$0,733 \pm 1 \times 10^{-3}$	$-0,070 \pm 3 \times 10^{-3}$	4,2 ± 1x10 <sup>-2</sup>	3,5 ± 1x10 <sup>-2</sup>
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pH 1	$0,685 \pm 4 \times 10^{-3}$	$0,485 \pm 1 \times 10^{-3}$	$-0,134 \pm 2 \times 10^{-3}$	-	$2,4 \pm 1 \times 10^{-2}$
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pH 13	-	0,667 ± 3x10 <sup>-3</sup>	$-0,089 \pm 1 \times 10^{-3}$	3,6 ± 7x10 <sup>-2</sup>	3,2 ± 7x10 <sup>-2</sup>

Tabla 3. Potencial formal y concentración superficial de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> medias a distintos valores de pH.

En la Figura 28, se muestra la dependencia del potencial redox y la actividad catalítica en la RRO como el log*j*<sub>k</sub> a  $E_{cte}$ =0.1V vs RHE en función del pH. Se observó una correlación con tendencia lineal entre el potencial de onset y potencial formal Fe(III)/(II) cuando el pH aumentó desde 7 a 13. La cercanía y conexión entre ambos potenciales (potencial formal y onset) nos sugiere que las especies de Fe (III)/(II) en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son las que promueven la actividad catalítica en la RRO. Como puede observarse en la Figura 28 b, hay un aumento de la actividad conforme aumenta el pH debido al aumento de la estabilidad de las nanopartículas en medios alcalinos<sup>159,160,161</sup>. Esto debido a que a pH más altos se evita la oxidación superficial de las NP, produciendo la formación de otras fases de óxidos superficiales (como maghemita [Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>]O<sub>3</sub>) distintos a los de la magnetita ([Fe<sup>3+</sup>]<sub>tetra</sub>[Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>]<sub>octa</sub>O<sub>4</sub>)<sup>162</sup>, debido a que no poseen especies de Fe(II) en su estructura como sitios activos para la RRO.



**Figura 28.** a) Comparación entre el potencial formal Fe(III/II) y onset versus RHE, en función del pH para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. b) Actividad como el log  $j_{k(RHE=0,1)}$  en función de la variación de pH en la RRO utilizando nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

56

# 2. Recubrimiento polimérico y pirólisis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4 y</sub> CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PANI(FeCl<sub>3</sub>).

# 2.1. Síntesis y caracterización de precursores Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PANI(FeCl<sub>3</sub>).

La síntesis de los precursores se realizó siguiendo la metodología propuesta en el apartado de metodología (objetivo específico 2, Figura 4). Se modificó la relación en peso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y PANI (1:0,5 y 1:2), permitiendo variar el espesor del recubrimiento del polímero alrededor de las nanopartículas.

A continuación, se presentan los estudios realizados por FESEM para la caracterización de los recubrimientos obtenidos. La Figura 29 y 30 presenta la caracterización de las NP de 58 nm con una relación 1:0,5 y 1:2 respectivamente. La Figura 31 y 32 presenta la caracterización de las NP de 45 nm con una relación 1:0,5 y 1:2 respectivamente. Finalmente, Las Figuras 33 y 34 presenta la caracterización de las NP de 22 nm con una relación 1:0.5 y 1:2 respectivamente, mientras que la Figura 35 muestra la síntesis con nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 38 nm con una relación 1:0.5.

Todos los datos de tamaño de NP y espesor de recubrimiento se resumen en la Tabla 4.



**Figura 29**. (a) Imagen STEM de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  58nm recubiertas con una relación (1:0,5). (b) Distribución de diámetro en nanopartículas. (c) Detalle de recubrimiento. (d) Distribución del espesor del recubrimiento.



**Figura 30**. (a) Imagen STEM de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  58nm recubiertas con una relación (1:2). (b) Distribución de diámetro en nanopartículas. (c) Detalle de recubrimiento. (d) Distribución del espesor del recubrimiento.



**Figura 31**. (a) Imagen STEM de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 45nm recubiertas con una relación (1:0,5). (b) Distribución de diámetro en nanopartículas. (c) Detalle de recubrimiento. (d) Distribución del espesor del recubrimiento.



**Figura 32**. (a) Imagen STEM de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  45nm recubiertas con una relación (1:2). (b) Distribución de diámetro en nanopartículas. (c) Detalle de recubrimiento. (d) Distribución del espesor del recubrimiento.



**Figura 33**. (a) Imagen STEM de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 22nm recubiertas con una relación (1:0,5). (b) Distribución de diámetro en nanopartículas. (c) Detalle de recubrimiento. (d) Distribución del espesor del recubrimiento.



**Figura 34**. (a) Imagen STEM de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  22nm recubiertas con una relación (1:2). (b) Distribución de diámetro en nanopartículas. (c) Detalle de recubrimiento. (d) Distribución del espesor del recubrimiento.



**Figura 35**. (a) Imagen STEM de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 38nm recubiertas con una relación (1:0,5). (b) Distribución de diámetro en nanopartículas. (c) Detalle de recubrimiento. (d) Distribución del espesor del recubrimiento.

Los diámetros de partículas y recubrimientos determinados se resumen en la Tabla 4. Se establecieron 4 grupos para clasificar los sistemas sintetizados considerando el recubrimiento (Tabla 4 a) y luego el diámetro (Tabla 4 b) de la nanopartícula. En la Tabla 4 c se incluye una nomenclatura simplificada de las muestras estudiadas para facilitar su uso posterior.

Se puede observar que en la Tabla 4 a, tanto para el Grupo 1 como 2 el diámetro de las nanopartículas no presenta fluctuaciones importantes en el proceso de síntesis respecto al diámetro inicial (Tabla 2). También se observó, que una relación NP:PANI 1:2 genera recubrimientos mayores que al utilizar la relación 1:0,5.

En la Tabla 4b, se observó que al utilizar el diámetro de las nanopartículas como un valor constante solo se pueden establecer 2 clasificaciones, cercanas a 20 y 40 nm. Esto excluye a las nanopartículas

de mayor diámetro, por lo tanto, la Tabla 4 a permite una comparativa más completa que la Tabla 4b. Entonces, desde la Tabla 4 a se establecerá la nomenclatura simplificada descrita en la Tabla 4c.

	Catalizador (1:0,5)	Diámetro NP [nm]	Espesor Recubrimiento [nm]	Total [nm]
- Grupo 1	PANI + Fe₃O₄ + FeCl₃ (22nn	i) 19 ± 7	9 ± 2	28 ± 9
	PANI + CoFe₂O₄ +FeCl₃ (38nn	i) 35 ± 9	9 ± 4	44 ± 13
	PANI + Fe₃O₄ + FeCl₃ (45nn	<b>i)</b> 39 ± 4	8 ± 4	47 ± 8
	PANI + Fe₃O₄ + FeCl₃ (58nn	i) 50 ± 9	11 ± 4	61 ± 13
	Catalizador (1:2)	Diámetro NP [nm]	Espesor Recubrimiento [nm]	Total [nm]
	PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub> (22nn	a) 23 ± 4	17 ± 3	40 ± 7
Grupo 2	PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub> (45nn	a) 37 ± 6	15 ± 4	52 ± 10
	PANI + Fe₃O₄ + FeCl₃ (58nn	65 ± 9	21 ± 5	86 ± 14

Tabla 4.a. Diámetro de las nanopartículas considerando un recubrimiento constante:

**Tabla 4.b.** Recubrimiento de las nanopartículas considerando un diámetro constante.

	Catalizad	dor	Diámetro NP [nm]	Espesor Recubrimiento [nm]	Total [nm]
	PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(45nm) (1:0,5)	39 ± 4	8 ± 4	47 ± 8
Grupo 3	PANI + CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +FeCl <sub>3</sub>	a (38nm) (1:0,5)	35 ± 9	9 ± 4	44 ± 13
•	PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(45nm) (1:2)	37 ± 6	15 ± 4	52 ± 10
	Catalizad	dor	Diámetro NP [nm]	Espesor Recubrimiento [nm]	Total [nm]
Grupo 4	PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(22nm) (1:0,5)	19 ± 7	9 ± 2	28 ± 9
•	PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(22nm) (1:2)	23 ± 4	17 ± 3	40 ± 7

**Tabla 4.c.** Nomenclatura de los catalizadores simplificada.

Nomenclatura	Nomenclatura inicial		
PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(22nm) (1:0,5)	A-1	
PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(45nm) (1:0,5)	B-1	
PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(58nm) (1:0,5)	C-1	
PANI + CoFe2O4 +FeCl3	(38nm) (1:0,5)	Co-1	
Nomenclatura	a inicial	Nomenclatura simplificada	
PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(22nm) (1:2)	A-2	
PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(45nm) (1:2)	B-2	
PANI + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeCl <sub>3</sub>	(58nm) (1:2)	C-2	

Es importante mencionar que en las muestras sintetizadas existe polímero que no está recubriendo las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este polímero si posee FeCl<sub>3</sub> propio del proceso de síntesis que podría generar sitios activos durante el proceso de pirólisis.

## 2.2. Tratamiento térmico y caracterización del producto final.

A los precursores sintetizados en el apartado 2.1 se les realizó dos tratamientos térmicos, el primero en atmósfera de N<sub>2</sub> y el segundo en NH<sub>3</sub>, entre ambos tratamientos térmicos se realizó un lavado ácido para la eliminación de exceso de Fe correspondiente a las nanopartículas no recubiertas, tal y como se detalla en la metodología (objetivo 3, Figura 5). La caracterización de producto final se realizó mediante FESEM para determinar su morfología y mediante RAMAN para conocer su grado de grafitización. A la serie que mostró tener mayor actividad catalítica en la RRO se le realizó un estudio mediante XPS, y Mössbauer. También, se determinó el potencial formal ( $E^{o'}_{Fe(III)/(II)}$ ) mediante voltametría cíclica y onda cuadrada.

El rendimiento del tratamiento se realizó mediante gravimetría. En la Tabla 5 se presenta el rendimiento (pérdida de masa) durante los procesos de pirólisis en cada etapa del tratamiento térmico.

Sistemas	1°pirólisis	Lavado ácido	2°pirólisis	Pérdida total
A-1	45%	3%	25%	73%
B-1	57%	8%	17%	82%
C-1	57%	10%	17%	84%
Co-1	55%	6%	22%	83%
A-2	53%	5%	24%	82%
B-2	52%	6%	22%	80%
C-2	59%	5%	16%	81%

Tabla 5. Porcentaje de pérdida de masa material en cada etapa del proceso de pirólisis.

A~22nm, B~45nm, C~58nm.//A,B,C= Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Co=CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //1=Relación NP:PANI 1:0,5. 2=Relación NP:PANI 1:2// rojo= Grupo 1, Azul=Grupo 2.

Los valores presentados en la Tabla 5 muestran las pérdidas de masa similares tras al primer tratamiento térmico a 1000°C, lo que está relacionado con la descomposición del polímero a altas temperaturas en el primer paso de la pirólisis. Tras el lavado ácido, la pérdida de masa es menor y está asociada a la degradación y eliminación de nanopartículas no recubiertas por carbón grafitizado. Finalmente, la pérdida de material es relativamente similar en todos los casos en el último paso de pirólisis en NH<sub>3</sub>, que está asociado a reacción entre el amoniaco y la matriz de carbón<sup>84</sup>. La pérdida de masa es cercana al 80% de la masa inicial, superando al 40% reportado por el grupo de Dodelet<sup>84</sup>, esto debido a los autores en su estudio utilizan carbón Vulcan XC-72, Black Pearls y Ketjenblack EC-600JD, como Fuente de C-N y no un material polimérico, además de no incluir un lavado ácido para la eliminación de nanopartículas no recubiertas.

#### 2.3. Caracterización morfológica del material pirolizado.

Las imágenes de FESEM realizadas para cada paso del tratamiento térmico, se presentan a continuación. Las Figuras desde la 36-42 presentan la caracterización del material tras el primer proceso de pirolisis en N<sub>2</sub>, después del lavado ácido y el producto final tras el segundo tratamiento térmico en NH<sub>3</sub>, donde solo en la figura 42 se utilizaron nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 36**. Imagen STEM del sistema **C-1**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con NH<sub>3</sub> 1000°C.



**Figura 37**. Imagen STEM del sistema **C-2**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con NH<sub>3</sub> 1000°C.



**Figura 38**. Imagen STEM del sistema *B***-1**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (c) Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el segundo tratamiento térmico en presencia de NH<sub>3</sub> a 1000°C.



**Figura 39**. Imagen STEM del sistema *B***-2**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con NH<sub>3</sub> 1000°C.



**Figura 40**. Imagen STEM del sistema **A-1**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con NH<sub>3</sub> 1000°C.



**Figura 41**. Imagen STEM del sistema **A-2**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con NH<sub>3</sub> 1000°C.



**Figura 42**. Imagen STEM del sistema **Co-1**. (a) Primer tratamiento térmico 1000°C, (b) lavado ácido y (C) segundo tratamiento térmico con NH<sub>3</sub> 1000°C.

Los materiales presentan una morfología similar ya sea al utilizar Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como molde. Posterior al primer tratamiento térmico es posible visualizar nanopartículas polimorfas en la matriz de carbono grafitizado. La cantidad de nanopartículas disminuye considerablemente tras el lavado ácido en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, indicándonos que un porcentaje de las nanopartículas observadas posterior al primer proceso de pirólisis se encuentran sin un recubrimiento grafítico. Las nanopartículas que no han sido lixiviadas permanecen ocluidas por carbón grafitizado hasta la segunda pirólisis en presencia de NH<sub>3</sub><sup>16</sup>. El tratamiento térmico en presencia de NH<sub>3</sub> no muestra variaciones considerables respecto al proceso de lavado ácido, indicándonos que en este último proceso solo se ha llevado a cabo el dopaje del material carbonoso con átomos de nitrógeno.

#### 2.4. Caracterización del área superficial aparente BET.

El área superficial y porosidad de las muestras, fue estudiada mediante isotermas de adsorción de nitrógeno, utilizando el método BET. Las isotermas de las muestras analizadas se muestran en la Figura 43. De acuerdo a la clasificación IUPAC, las Isotermas presentadas en la Figura 43 corresponden a isotermas de adsorción del tipo IV con una curva histéresis intermedia entre H3 y H4<sup>163</sup> para agregados de con forma de placa paralelas y mesoporos respectivamente. En la Tabla 6 se muestran los valores obtenidos con los catalizadores sintetizados **A-C**, **1** y **2**, incluyendo la isoterma de adsorción/desorción del sistema con nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**Co-1**).

Los valores más altos de volumen de poro ( $V_{poro}$ ) se obtuvieron con el grupo **1** (NP:PANI 1:0,5) cuyo valor va desde 0,656 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> a 0,753 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Pese a esto, no se observa una tendencia clara en este sentido (Tabla 6). Sin embargo, existe una tendencia a la disminución en la superficie BET aparente (**S**<sub>BET</sub>) desde 1.134,7 a 1.047,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> cuando la relación NP:PANI fue de 1:0,5 (sistema **1**) y el diámetro de las nanopartículas disminuyó desde **C** hasta **A**, además de una mayor superficie aparente en el grupo **1** respecto al **2** que influye en la RRO. Es importante mencionar, que el valor del volumen de poro es crucial en este tipo de catalizadores mesoporosos, debido a que la mayor parte de la adsorción en estos sistemas depende del V<sub>poro</sub><sup>164</sup>.

La porosidad y área superficial aparente reportada en literatura depende principalmente de los precursores utilizados en el proceso de síntesis, la que puede variar desde los 500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> a 2900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> <sup>1 30,66,69,165,166</sup>. A su vez, la activad catalítica de los materiales puede estar relacionada con el área y el tamaño de poro. Un incremento en la catálisis se ha asociado a un aumento en los microporos que

deja expuestos sitios MN<sub>4</sub> entre láminas de grafeno<sup>95,96</sup> y mesoporos<sup>167</sup>, que mejoran la difusión de reactivos o productos hacia y desde los sitios activos.



**Figura 43.** Isotermas de adsorción para las catalizadores pirolizados cuando la relación Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:PANI es (a) 1:0,5 y (b) 1:2.

**Tabla 6.** Superficie BET aparente, volumen de poro y diámetro de poro para los catalizadores estudiados.

Catalizadores	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Ø (nm)
A-1	1,047	0,76	2,9
B-1	1,062	0,66	2,4
C-1	1,134	0,66	5,3
Co-1	1,096	0,58	2,1
A-2	756	0,37	1,9
<b>B-2</b>	851	0,38	1,7
C-2	211	0.07	13.6

A~22nm, B~45nm, C~58nm.//A, B, C= Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Co=CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //1=Relación NP:PANI 1:0, 5. 2=Relación NP:PANI 1:2// rojo= Grupo 1, Azul=Grupo 2.

Los valores de superficie BET aparente obtenidos mediante este método de síntesis para el Grupo 1 y recopilados en la Tabla 6, son comparables con los valores más altos reportados en literatura como el uso de MOF para el incremento de área superficial aparente (Anexo 1, Tabla 17). Por lo tanto, el uso de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con baja relación NP:PANI (1:0,5) podría ser considerada como un alternativa en la mejora de la porosidad en este tipo de catalizadores pirolizados.

#### 2.5. Caracterización en el grado de grafitización mediante espectroscopía Raman.

Con el fin de caracterizar el grado de grafitización y su posible relación con la actividad, se realizó una caracterización Raman posterior al último tratamiento térmico en presencia de NH<sub>3</sub>. En las Figuras 44, 45 y 46 se presentan los espectros obtenidos de cada catalizador usando nanopartículas A, B, C.



Figura 44. Espectro Raman de los catalizadores (a) C-1 y (b) C-2.



Figura 45. Espectro Raman de los catalizadores (a) B-1 y (b) B-2.





Figura 46. Espectro Raman de los catalizadores (a) A-1, (b) A-2 y (c) Co-1.

Los espectros correspondientes a las Figuras 44, 45 y 46 (a y b) poseen dos señales características a 1344 y 1582 cm<sup>-1</sup> las que se asocian a un carbón de naturaleza desordenada (banda D) y carbón grafitizado (banda G) respectivamente<sup>168–170</sup>. Sin embargo, para explicar la naturaleza del espectro se realizó una deconvolución de este, incluyendo dos bandas adicionales denominadas como banda P (1175-1204 cm<sup>-1</sup>, Línea roja) y banda A (1463-1511 cm<sup>-1</sup>, Línea azul)

Las bandas G, D, A y P se relacionan con vibraciones en el plano de las láminas de grafeno, vibraciones en los defectos de borde de las láminas finitas de grafeno cuando su tamaño es inferior a 20nm, dominios de carbono amorfo con bajo grado de organización y anillos o cadenas con carbono de estructura sp<sup>3 168-170</sup>. Para determinar el grado de desorden de estructuras cristalinas en materiales carbonosos se utiliza la relación entre  $I_D/I_G$ ,  $I_A/I_G^{171}$ . Por lo tanto, cuando la relación de  $I_D/I_G$  aumenta, indica que la contribución de carbón grafítico disminuye respecto al aumento en la proporción de carbón desordenado asociado a los defectos de borde, mientras que en el caso de la relación  $I_A/I_G$  un aumento en el valor de la relación indicaría que estaría incrementándose la proporción de carbón amorfo respecto al grafítico. También, se puede establecer la relación entre FWHMD/FWHMG que frecuentemente es utilizado tanto para determinar el grado de desorden, así como también, se puede relacionar con el grado de pérdida de masa del material pirolizado<sup>170</sup>, de tal modo, que cuanto más alto su valor mayor es la pérdida del material catalítico en la pirólisis.

Todos los valores obtenidos mediante la espectroscopía Raman se resumen en la Tabla 7.

Sistemas	Banda D [1/cm]	Banda G [1/cm]	Banda P [1/cm]	Banda A [1/cm]	$\mathbf{I}_{D}/\mathbf{I}_{G}$	FWHM D/FWHM G	$I_A/I_G$
A-1	1341	1601	1167	1419	1,00	1,8	0,20
B-1	1340	1567	1213	1468	0,53	1,6	0,08
C-1	1339	1610	1172	1467	1,15	1,2	0,20
Co-1	1333	1572	1185	1465	0,75	1,5	0,22
A-2	1353	1578	1217	1498	0,76	1,7	0,15
B-2	1339	1577	1229	1500	0,79	1,4	0,04
C-2	1349	1602	1173	1465	0,86	1,3	0,19

**Tabla 7.** Resumen de parámetros obtenidos desde el espectro Raman.

A~22nm, B~45nm, C~58nm.//A,B,C= Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Co=CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //1=Relación NP:PANI 1:0,5. 2=Relación NP:PANI 1:2// rojo= Grupo 1, Azul=Grupo 2.

En la Tabla 7, la serie con mayor recubrimiento (**2**) muestra menores valores en la relación  $I_D/I_G$ , indicando la existencia de un mayor grado de grafitización. Sin embargo, el menor valor corresponde al sistema **B** con menor recubrimiento (**1**). No se observó una tenencia clara en la grafitización, pero con un mayor recubrimiento el grado de grafitización aumentó al disminuir el diámetro de las nanopartículas<sup>172</sup>.

A su vez, al evaluar la relación  $I_A/I_G$  que nos permite determinar el grado de carbón amorfo en los catalizadores, se puede observar que el catalizador **B-1** y **B-2** presentan los menores valores (0.08 y 0.04 respectivamente), indicándonos que la contribución de carbono amorfo en estos sistemas es menor. La comparación del FWHMD/FWHMG nos permite confirmar que catalizador ha perdido más masa en el proceso de pirólisis. Como puede observarse en la Tabla 7, una disminución en el diámetro de las nanopartículas desde **C** hasta **A** con ambos recubrimientos (**1** y **2**), genera una disminución de esta relación que corrobora la pérdida total de material observada en la Tabla 5 al disminuir el diámetro de la nanopartícula utilizada como molde.

La relación de  $I_D/I_G$  en el sistema **Co-1** presenta el segundo menor valor (0,75) posterior al sistema con mayor grado de grafitización (**B-1**), sugiriéndonos que el uso de nanopartículas con un valor cercano a 40nm y una relación NP:PANI 1:0,5 incrementa la formación de carbón grafitizado con una baja contribución de carbón de naturaleza desordenada. En contraste, la relación  $I_A/I_G$  en presencia de **Co-1** es la mayor de la serie de catalizadores estudiados (0.22) independiente de su grado de recubrimiento (**1** o **2**), por lo tanto, este tipo de nanopartículas favorece un incremento en la formación de carbón amorfo respecto al carbono grafítico. Por lo tanto, las ferritas de cobalto permiten un incremento en la formación de carbón amorfo y grafitizado por sobre el carbono desordenado con una similar pérdida de masa respecto a su análogo (**B-1**) según la relación FWHMD/FWHMG y Tabla 5.

En general, el uso de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  y  $CoFe_2O_4$  con recubrimientos del tipo **1**, permite la obtención de catalizadores pirolizados con alto grado de grafitización respecto a sistemas similares reportados en literatura (Anexo 1, Tabla 18). Por lo tanto, esta metodología puede ser considerada como una alternativa para incrementar la contribución de carbón grafitizado en catalizadores pirolizados.
## 2.6. Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos-X (XPS).

Debido a la elevada área superficial aparente del grupo **1** y alto grado de grafitización en el catalizador **B-1** (Grupo **1**), se ha decidido utilizar este grupo para determinar la composición superficial mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), utilizado la energía de ligadura ( $E_B$ , eV) a fin de identificar aquellos grupos funcionales de interés en la interfaz de nuestros catalizadores.

Los espectros C1s para los tres materiales se presentan en la Figura 47 a. Todos los espectros se ajustaron seis contribuciones: i) grupos C-H, C-C, C=C (284,6eV), ii) C-OH (285,9eV), iii) C=O (288,2eV), iv) O-C=O (290,7eV), v) C-O (287,4eV) y vi) un satélite amplio asociado a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ , la asignación ha sido realizada según estudios previos en materiales de similar naturaleza<sup>173-176</sup>. También se realizó un espectro N1s, debido a la participación de estos átomos en el proceso catalítico, por lo tanto se han asignado sus energías de ligaduras a diferentes grupos funcionales<sup>40,70,107,172</sup>. En la Figura 4 b, se presenta el estudio de N1s determinado a mayores energías de ligadura. Se ha considerado la presencia de los distintos tipos de nitrógenos: piridínico (398,2eV), pirrólico (400,9eV), grafítico (402,3eV), especies de nitrógeno oxidado: N-Ox (404,3 y 406,9eV), y nitrógeno coordinado a Fe-N<sub>x</sub> (399,4eV). Los valores obtenidos de ambos ajustes se muestran en la Tabla 8.



**Figura 47**. Espectros (a) C1s. de las muestras **A-1**; **B-1**; **C-1**. y (b) N1s de las muestras **A-1**; **B-1**; **C-1**.

C1s en sistemas	C-H, C-C, C=C (%) 284,6 eV	C-OH (%) 285,9 eV	C-O (%) 287,4 eV	C=O (%) 288,8 eV	O-C=O (%) 290,7 eV	Satélite (%) 292,4 eV
A-1	66	16	7	4	2	1
B-1	70	15	6	5	3	2
C-1	67	16	7	5	3	2
N1s en sistemas	Piridínico (%) 398,2 eV	N-Fe (%) 399,4 eV	Pirrólico (%) 400,9 eV	Grafítico (%) 402,3 eV	N-Ox (%) 404,3 eV	N-Ox (%) 406,9 eV
A-1	22	14	31	17	8	7
B-1	13	16	35	18	10	8
C-1	7	6	54	14	9	10

**Tabla 8.** Energías de ligadura C1s y N1s con sus concentraciones atómicas relativas en las diferentes especies en las muestras estudiadas.

**A**~22nm, **B**~45nm, **C**~58nm.//**1**=Relación NP:PANI 1:0,5.// **rojo**= Grupo 1.

En la Tabla 8 los resultados del espectro de C1s no muestra diferencias importantes en los catalizadores analizados, pese a esto, es posible detectar que la muestra **B-1**, muestra una mayor contribución de carbono no oxidado. En el espectro N1s las diferencias son más significativas, considerando el porcentaje de concentración de Fe-N<sub>x</sub> (399,4eV), el valor más alto (16%) es alcanzado con el sistema **B-1**.

La cantidad de sitios Fe-N<sub>x</sub> es relevante en el proceso catalítico, debido a que las especies de Fe-N<sub>x</sub> son sitios altamente activos en la RRO<sup>40,43,105</sup>. También la cantidad de N<sub>piridínico</sub> y N<sub>pirrólico</sub>, es importante porque participan en la catálisis como sitios activos a altos sobrepotenciales o como sitio secundario en mecanismos  $2+2^{40}$ . En la literatura se propone la relación entre nitrógenos y sitios activos Fe-N<sub>x</sub> con la actividad catalítica<sup>40,177</sup>. En la Tabla 9 se presentan estas relaciones para su posterior comparación con la actividad catalítica.

Tabla 9. Relación entre distintas especies superficiales detectadas mediante N1s en XPS.

catalizadores	N-Fe/(Npirrólico+ Npiridínico)	N-Fe/(N <sub>Pirrólico</sub> )	N-Fe/(Npiridínico)
A-1	0,26	0,45	0,64
B-1	0,33	0,46	1,23
C-1	0,10	0,11	0,86

A~22nm, B~45nm, C~58nm.//1=Relación NP:PANI 1:0,5.// rojo= Grupo 1.

A partir de la metodología utilizada en esta tesis, las concentraciones relativas de los sitios Fe-N<sub>x</sub> y Ngrafíticos se encuentran entre los valores más altos reportados en literatura según se ha resumido en el Anexo 1 Tabla 19. Por lo tanto, esta ruta sintética utilizando nanopartículas metálicas como molde, podría ser considerada como una alternativa viable en el incremento de sitios potencialmente catalíticos (Fe-N<sub>x</sub>) para la reducción de  $O_2^{40,177}$ .

## 2.7. Caracterización mediante espectroscopía Espectroscopia Mössbauer.

Con la finalidad de detectar la naturaleza de la coordinación de los sitios activos, hemos realizado una caracterización mediante espectroscopía Mössbauer de la muestra con mayor actividad catalítica, correspondiente al catalizador **B-1**, tal como se muestra en la Figura 48.



Figura 48. Espectro Mössbauer para la muestra de B-1.

Como puede observarse en la Figura 48, se ha ajustado el espectro a una velocidad de  $\pm 12$  mm s<sup>-1</sup>, con 4 contribuciones principales de acuerdo con los datos reportados en literatura<sup>15,42,178-180</sup>. (*i*) doblete D1, Fe-N<sub>4</sub> de bajo espín, (*ii*) nanopartículas del tipo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (*iii*) nanopartículas superparamagnéticas de  $\gamma$ -Fe, y (*iv*) carburo de Fe (Fe<sub>3</sub>C). A partir de esta asignación destacamos dos aspectos fundamentales en la naturaleza de este catalizador, el primero de ellos que nos encontramos en presencia de un sitio activo con actividad catalítica en la RRO, D1<sup>42</sup>. El segundo aspecto se relaciona con la presencia de nanopartículas de hierro (Fe<sub>3</sub>C,  $\gamma$ -Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), donde las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> corresponden a las inicialmente utilizadas, pero recubiertas de carbón grafitizado<sup>16</sup> y no fueron eliminadas con el baño acido. El resto de las nanopartículas (Fe<sub>3</sub>C,  $\gamma$ -Fe) se generan con el exceso de Fe que no forman sitios activos durante el proceso de pirolisis.

La presencia de nanopartículas también pueden contribuir a una mejora en los procesos de catálisis en la RRO<sup>15,47,105</sup> e incluso pueden participar como segundo sitio activo adyacente al Fe-N<sub>4</sub>-C, facilitando la reducción catalítica de intermediarios<sup>40,181</sup>. De este modo, es que el catalizador posee las características idóneas para su buen funcionamiento catalítico tanto en medio ácido como básico. La Tabla 10, resume los valores obtenidos en el análisis mediante espectroscopía Mössbauer.

Tabla 10. Parámetros obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer para el catalizador en estudio.

Catalizador	especies	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (μμ/σ)	Н (Т)	Área (%)
	D3	0,72	1,40	0,5 (fijo)	-	1
B-1		0,31	0,01	0,55	49,3	53
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,64	0,04	0,99	45,8	32
	γ-Fe	-0,02	-	0,4 (fijo)	-	1
	Fe₃C	-0,06	0,04	0,5 (fijo)	20,9	7
	P. 4 Enne //1 Delegión ND: DANI 1:0 E // reig Crune 1					

B~45nm.//1=Relación NP:PANI 1:0,5.// rojo= Grupo 1.

## 2.8. Resumen de caracterización.

Considerando los resultados previos en la literatura, la actividad catalítica puede depender de factores como la superficie BET aparente, volumen de poro, concentración relativa de sitios Fe-N<sub>x</sub> y grado de grafitización<sup>40,43,73-75,95,96,172</sup>. En la Figura 49 a-d se presentan estas relaciones en función del diámetro de las nanopartículas obtenidas a partir de la Tabla 4a. En la Figura 49 c y d se indicado con una línea punteada el valor más bajo reportado literatura respecto a lo resumido en la Tabla 18 anexo 1.





**Figura 49**. Correlación entre (a) superficie BET aparente y diámetro de nanopartículas. (b) Volumen de poro y diámetro de nanopartícula. (c)  $I_D/I_G$  y diámetro de nanopartícula. (d)  $I_A/I_G$  y diámetro de nanopartícula. (e) concentración relativa de sitios Fe-N<sub>X</sub> y diámetro de nanopartículas.

En la Figura 49 a y b, no es posible observar una clara tendencia para cada grupo independiente ( $\mathbf{1}$  o  $\mathbf{2}$ ) al correlacionar S<sub>BET</sub> o V<sub>poro</sub> con el diámetro de la nanopartícula respectivamente. Pese a esto, si es posible determinar que el grupo  $\mathbf{1}$  en ambas gráficas (49 a y b) se presenta valores mayores al grupo  $\mathbf{2}$ , indicándonos que la disminución en la relación NP:PANI a un valor de 1:0,5 estaría favoreciendo incrementos importantes en estas dos propiedades estructurales, las que son fundamentales en la mejora de la RRO<sup>167</sup>.

Cuando se estableció la correlación entre  $I_D/I_G$  o  $I_A/I_G$  en función del diámetro de la nanopartícula (Figura 49 c y d respectivamente) no se observó alguna tendencia en un grupo específico, o entre grupos dentro de una misma correlación. Lo que indicaría que el aumento o disminución en el diámetro de la nanopartícula no estaría directamente correlacionado con el grado de grafitización. Interesantemente, tanto en la gráfica 49 c y d, el sistema **B-1** muestra bajos valores de  $I_D/I_G$  y  $I_A/I_G$  indicados bajo la línea punteada, sugiriéndonos que este diámetro en particular permita altos grados de grafitización con bajas contribuciones de carbono desordenado ( $I_D$ ) y amorfo ( $I_A$ ). Coincidentemente, este catalizador (**B-1**) muestra el valor más alto en la concentración relativa de sitios Fe-N<sub>x</sub> detectados por XPS que son esenciales como centros catalíticos en la reducción de  $O_2^{40,177}$ .

#### 2.8. Caracterización Electroquímica.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante voltametrías cíclicas (VC) y voltametrías de onda cuadrada (OC), con el fin de determinar el potencial formal de cada material en el medio de reacción. En la Figura 50 a, se muestran las VC de los materiales a 100mV/s y su respectiva OC (Figura 50 b). En la Tabla 11 se presentan los valores medios obtenidos de potenciales formales en medio ácido (Figura 50 a y b) y básico (Figura 51 a y b) incluyendo el catalizador con nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 50.** (a) Voltametrías cíclicas a 100mV s<sup>-1</sup>. (b) Respectivas voltametrías de onda cuadradas a distintos tamaños de nanopartículas (A, B y C) y relación en peso NP:PANI (1 y 2) en medio ácido (HClO<sub>4</sub> 0,1M) incluyendo el sistema con nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*Co-1*). Los círculos plomos indican el potencial formal del catalizador.



**Figura 51.** (a) Voltametrías cíclicas a 100mV s<sup>-1</sup>. (b) Respectivas voltametrías de onda cuadradas a distintos tamaños de nanopartículas (**A**, **B** y **C**) y relación en peso NP:PANI (**1** y **2**) en medio ácido (NaOH 0,1M) incluyendo el sistema con nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**Co-1**). Los círculos plomos indican el potencial formal del catalizador.

Los valores de potencial formal obtenidos en las Figuras 50 y 51 son resumidos a continuación en la Tabla 11.

Sistemas	E <sup>o′</sup> <sub>Fe(III/II)</sub> vs RHE [V] HClO4 0,1M	E <sup>o'</sup> <sub>Fe(III/II)</sub> vs RHE [V] NaOH 0,1M
A-1	$0,741 \pm 4 \times 10^{-3}$	$0,819 \pm 3 \times 10^{-3}$
B-1	$0,743 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0,925 \pm 2 \times 10^{-3}$
C-1	$0,734 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,810 \pm 4 \times 10^{-3}$
Co-1	$0,738 \pm 7 \times 10^{-3}$	$0,927 \pm 2 \times 10^{-3}$
A-2	0,737 ± 1x10 <sup>-3</sup>	$0,777 \pm 1 \times 10^{-3}$
B-2	$0,738 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,816 \pm 1 \times 10^{-3}$
C-2	$0,715 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,802 \pm 1 \times 10^{-3}$

**Tabla 11.** Resumen de parámetros electroquímicos para los catalizadores estudiados.

A~22nm, B~45nm, C~58nm. //1=Relación NP:PANI 1:0,5. 2=Relación NP:PANI 1:2// rojo= Grupo 1, Azul=Grupo 2.

En la Tabla 11 se observa cómo los sistemas **B** con ambos recubrimientos (**1** y **2**) son los que presentan un potencial redox más positivo. Esto se puede asociar a dos factores: (i) un mayor grado de grafitización que disminuye la resistencia a la transferencia de carga<sup>73–75</sup>. (ii) Un mayor número de sitios activos (Figura 47 y Tabla 8) determinados por XPS, similar a lo observado en literatura<sup>182–184</sup>. Ambos parámetros son de importancia porque producen una sinergia en el desplazamiento del potencial, favoreciendo la RRO mediante un aumento en la transferencia de carga<sup>43,73,74</sup>.

## 2.9. Actividad Catalítica en la reducción de O<sub>2</sub>.

La actividad catalítica fue evaluada mediante curvas de polarización a 1600 rpm, realizadas con discoanillo a 5 mV s<sup>-1</sup> para cada catalizador en medio ácido y básico, en atmosfera saturada de O<sub>2</sub>. En la Figura 52- 55 se presentan las voltametrías cíclicas junto con su correspondiente curva de polarización en medio ácido y básico, utilizando nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para los grupos **1** y **2**. En la Tabla 12 y 13 se presentan todos los valores resumidos. En las figuras se puede visualizar que el potencial de onset ( $E_{onset}$ ) y el potencial formal del catalizador ( $E^{0'}_{Fe(III)/(II)}$ ) están relacionados entre sí. En el inset se incluyó polarización con su respectiva corriente de disco y anillo para evaluar la cantidad de electrones transferidos según la ecuación descrita en literatura (apartado 4, ecuación 9)<sup>136</sup>. Los valores de potencial de inicio de la RRO ( $E_{onset}$ ), pendientes de Tafel y electrones transferidos son resumidos en la Tabla 12 (pH 1) y 13 (pH 13).

Desde la figura 52 a 55 se observó que tanto con el uso de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (**A**, **B**, **C**; Figura 52-54) como con el uso de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**Co-1**; Figura 55) el E<sub>onset</sub> de sus respectivas curvas de polarización se encuentra cercano al potencial formal del catalizador ( $E^{0'}_{Fe(III)/(II)}$ ), mostrando la existencia de una dependencia entre el potencial de onset y potencial formal del catalizador.

Para comprobar electroquímicamente la participación de los sitios activos Fe-N<sub>4</sub> (Fe(III)/(II)) en la actividad catalítica, la muestras fue envenenada con KCN 10mM en medio básico (Figuras 52-54 e, f y 55 c), debido a que existe una fuerte interacción entre el anión CN<sup>-</sup> con el Fe(III)<sup>44</sup>. Cuando el cianuro interactúa con los centros de Fe(III) dificulta la reducción de este centro metálico a su estado de Fe(II), de este modo el onset en la reducción de oxígeno se desplaza a valores negativos<sup>185</sup>. Todas las muestras envenenadas experimentaron un desplazamiento en el potencial onset a valores negativos,

indicándonos que la presencia del par redox Fe(III)/(II) es fundamental en la catálisis de la reducción de oxígeno, pudiendo ser el Fe-N<sub>x</sub> la posible naturaleza del sitio activo.



**Figura 52.** Voltametría cíclica y curva de polarización para la relación NP:PANI (a y c) 1:0,5 y (b y d) 1:2 medidas en HClO<sub>4</sub> 0,1M (a y b) y básico (c y d). Curvas de polarización a 1600 rpm y 5mV s<sup>-1</sup> para el envenenamiento de los catalizadores con KCN 10mM en NaOH 0,1M cuando la relación NP:PANI es (e) 1:0,5 y (f) 1:2.



**Figura 53.** Voltametría cíclica y curva de polarización para la relación NP:PANI (a y c) 1:0,5 y (b y d) 1:2 medidas en HClO<sub>4</sub> 0,1M (a y b) y básico (c y d). Curvas de polarización a 1600 rpm y 5mV s<sup>-1</sup> para el envenenamiento de los catalizadores con KCN 10mM en NaOH 0,1M cuando la relación NP:PANI es (g) 1:0,5 y(f) 1:2.



**Figura 54.** Voltametría cíclica y curva de polarización para la relación NP:PANI (a y c) 1:0,5 y (b y d) 1:2 medidas en HClO<sub>4</sub> 0,1M (a y b) y básico (c y d). Curvas de polarización a 1600 rpm y 5mV s<sup>-1</sup> para el envenenamiento de los catalizadores con KCN 10mM en NaOH 0,1M cuando la relación NP:PANI es (g) 1:0,5 y(f) 1:2.



**Figura 55.** Voltametría cíclica 100mV s<sup>-1</sup> y curva de polarización para el catalizador (a, b) Co-1 a pH (a) 1 y (b) 13. Curvas de polarización a 1600 rpm y 5mV s<sup>-1</sup> para el envenenamiento de los catalizadores con KCN 10mM en NaOH 0,1M cuando la relación NP:PANI es 1:0,5.

En la Figura 56 se comparan las curvas de polarización de todos los catalizadores sintetizados en medio ácido y básico.



**Figura 56.** Curvas de polarización a 1600 rpm y 5mV s<sup>-1</sup> en medio (a, c) ácido en HClO<sub>4</sub> 0,1M y (b, d) básico en NaOH 0,1M para los catalizadores sintetizados con una relación NP:PANI (a, b) 1:0,5 y (c, d) 1:2.

En la Figura 56 a y b se observó que los catalizadores con menor sobrepotencial en la RRO son el **B-**1 y **Co-1**, también, se obtuvo una mejora en la actividad catalítica al utilizar la relación NP:PANI 1:0,5 (grupo 1) respecto a la relación 1:2 (grupo 2).

El uso de las nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**Co-1**) también muestra un incremento en su corriente límite ( $i_L$ ) indicando que existe una mejora en la difusión de oxígeno y productos de reacción, hacia los sitios activos en el material carbonoso. Esto puede estar relacionado con su respectivo aumento en la proporción de carbono amorfo respecto al grafítico y con su elevada área superficial aparente (ver

Tabla 6 y 7). El catalizador **Co-1** posee un potencial de onset en medio básico, confrontables con catalizadores similares altamente catalíticos y recientemente reportados, cuyos valores abarcan desde 0,9 hasta 1,0 V vs RHE<sup>81,186-189</sup> reportados en la Tabla 20 anexo 1. Un ejemplo es lo realizado por Osmieri<sup>172</sup> y Atanassov<sup>92</sup> utilizando nanotubos de carbono y nicarbzin como soporte respectivamente, en presencia de sales metálicas y pirolizado a 800°C. En sus ensayos obtuvieron potenciales de onset cercanos a 1,0 V vs. RHE, cuyos valores son comparables con los obtenidos en esta tesis de 1,0 V vs. RHE.

El estudio cinético se realizó mediante la determinación y análisis de las pendientes de Tafel. En la Figura 57-60 a, b se presentan las pendientes de Tafel para los dos sistemas tanto en medio ácido como básico y con ambas relaciones NP:PANI 1:0,5 y 1:2 (**1** y **2** respectivamente).



Figura 57. Pendientes de Tafel del catalizador *C* en el grupo (a) 1 y (b) 2 en medio ácido y básico.



Figura 58. Pendientes de Tafel del catalizador B en el grupo (a) 1 y (b) 2 en medio ácido y básico.



Figura 59. Pendientes de Tafel del catalizador A en el grupo (a) 1 y (b) 2 en medio ácido y básico.



Figura 60. Pendientes de Tafel del catalizador **Co-1** en el grupo (a) 1 y (b) 2 en medio ácido y básico.

Como se puede observar en las Figuras 57-60, los sistemas presentan dos pendientes de Tafel, a altos y bajos sobrepotenciales. Los valores varían desde aproximadamente los -0,060 V dec<sup>-1</sup> a los -0,120 V dec<sup>-1</sup> en medio básico (a bajo y alto sobrepotencial respectivamente), todos los valores en medio ácido y básico fueron resumidos en la Tabla 12 y 13. También se observó que el cambio de pendiente de Tafel es cercano al potencial formal (Fe(III/II)), indicando que la catálisis es dependiente de la generación de sitios Fe(II). Sin embargo, al utilizar nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como molde (Figura 60), se observó que a altos sobrepotenciales el valor de la pendiente de Tafel es cercano a 90mV dec<sup>-1</sup> y no a 120mV dec<sup>-1</sup>. Esto podría relacionarse con variaciones en el coeficiente de transferencia electrónica ( $\alpha$ ) a alto sobrepotencial, debido a esto, su valor ha sido determinado en la Tabla 12 y 13.

Sistemas	E <sup>o′</sup> onset VS RHE [V]	Tafel a bajo η [V/dec]	α a bajo η	Tafel a alto η [V/dec]	α a alto η	Electrones D-A
A-1	$0,825 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,065 \pm 4 \times 10^{-4}$	0.91	$0,125 \pm 2 \times 10^{-3}$	0.47	3,9 ± 1x10 <sup>-2</sup>
B-1	$0,844 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,060 \pm 6 \times 10^{-4}$	0.98	$0,113 \pm 4 \times 10^{-4}$	0.52	$3,8 \pm 1 \times 10^{-2}$
C-1	$0,780 \pm 4 \times 10^{-3}$	$0,064 \pm 8 \times 10^{-4}$	0.92	0,113 ± 1x10 <sup>-3</sup>	0.52	$3,9 \pm 3 \times 10^{-2}$
Co-1	0,842 ± 1x10 <sup>-3</sup>	0,061± 6x10 <sup>-4</sup>	0.97	$0,093 \pm 3 \times 10^{-4}$	0.64	3,9± 1x10 <sup>-2</sup>
A-2	$0,828 \pm 2 \times 10^{-3}$	0,074 ± 1x10 <sup>-3</sup>	0.80	$0,139 \pm 2 \times 10^{-3}$	0.43	$3,9 \pm 4 \times 10^{-2}$
B-2	$0,837 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0,062 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.95	0,126 ± 1x10 <sup>-3</sup>	0.47	$3,9 \pm 5 \times 10^{-2}$
C-2	$0,745 \pm 3 \times 10^{-3}$	$0,100 \pm 1 \times 10^{-2}$	0.59	$0,132 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.45	$3,9 \pm 3 \times 10^{-2}$

**Tabla 12.** Resumen de parámetros electroquímicos para los catalizadores estudiados en medio ácido.

A~22nm, B~45nm, C~58nm.//A,B,C= Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Co=CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //1=Relación NP:PANI 1:0,5. 2=Relación NP:PANI 1:2// rojo= Grupo 1, Azul=Grupo 2.

**Tabla 13.** Resumen de parámetros electroquímicos para los catalizadores estudiados en medio básico.

Sistemas	E <sup>o′</sup> onset VS RHE [V]	Tafel a bajo η [V/dec]	α a bajo η	Tafel a alto η [V/dec]	α a alto η	Electrones D-A
A-1	0,969 ± 3x10 <sup>-3</sup>	0,064 ± 1x10 <sup>-3</sup>	0.92	$0,094 \pm 4 \times 10^{-3}$	0.63	$3,7 \pm 1 \times 10^{-1}$
B-1	$1.005 \pm 5 \times 10^{-3}$	$0,062 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.95	$0,107 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.55	$3,9 \pm 2 \times 10^{-2}$
C-1	$0,920 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,060 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.98	$0,104 \pm 4 \times 10^{-2}$	0.57	$3,5 \pm 2 \times 10^{-1}$
Co-1	$1,000 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,065 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.91	$0,089 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.66	$4,0 \pm 6 \times 10^{-2}$
A-2	$0,929 \pm 3 \times 10^{-3}$	$0,064 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.92	$0,132 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.45	3,7 ± 5x10 <sup>-2</sup>
B-2	$0,924 \pm 2 \times 10^{-3}$	$0,060 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.98	$0,131 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.45	$3,5 \pm 1 \times 10^{-1}$
C-2	$0,914 \pm 1 \times 10^{-3}$	0,061± 1x10 <sup>-3</sup>	0.97	$0,105 \pm 1 \times 10^{-3}$	0.56	$3,8 \pm 1 \times 10^{-2}$

A~22nm, B~45nm, C~58nm.//A,B,C= Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Co=CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> //1=Relación NP:PANI 1:0,5. 2=Relación NP:PANI 1:2// rojo= Grupo 1, Azul=Grupo 2.

En los datos de la Tabla 12, 13 y Figuras 57-60, es posible observar que los sistemas con un menor sobrepotencial para la RRO en medio ácido y básico son *B***-1** y *Co***-1**, además en ambos medios el mejor catalizador posee la menor relación NP:PANI (1:0,5), con una transferencia cercana a 4 electrones en ambos pH's. La baja producción de peróxido que producen estos catalizadores en medio ácido permite una alta estabilidad en este medio, evitando la degradación del catalizador por producción de peróxido<sup>11</sup> u oxidación de la matriz de carbón<sup>86</sup>.

Paralelamente, el potencial de onset del mejor catalizador en medio ácido está a 0,120V más negativo que el catalizador del Pt (0.964V vs RHE)<sup>134</sup> en este mismo medio, mientras que en medio básico el potencial de onset más positivo está a 0,115V por sobre el Pt (0.890V vs RHE)<sup>190</sup>.

En la Tabla 12 y 13 los potenciales de onset en los catalizadores estudiados poseen valores más positivos en medio básico que en medio ácido. Algunos autores asocian esta diferencia en la actividad catalítica en la RRO con la protonación y deprotonación de los sitios activos Fe-N<sub>x</sub> <sup>39,92,94,191</sup>. En medios ácidos la protonación de los nitrógenos coordinantes al átomo de Fe ejerce una influencia directa en 87

la actividad catalítica del centro metálico, mientras que en medio básico la ausencia de esta protonación implica que la actividad catalítica del sitio activo (Fe-N<sub>x</sub>) está mayoritariamente influenciada por su entorno químico en la estructura del catalizador<sup>39,92</sup>.

## 3. Mecanismos de reacción, correlaciones y durabilidad.

## 3.1. Mecanismo de reacción.

La reducción de oxígeno en medios ácidos ocurre mediante la adsorción directa del O<sub>2</sub> en el sitio activo de Fe(II), denominado mecanismo de esfera interna<sup>43,192</sup>. Mientras que, en medio básico la presencia de grupos OH<sup>-</sup> interactuando con centros de Fe(III) puede dificultar la interacción directa del O<sub>2</sub> en los sitios activos<sup>92</sup>, derivando en un mecanismo de esfera externa según se ha propuesto por algunos autores para sistemas similares<sup>39,106</sup>. Para dilucidar el mecanismo de transferencia electrónica en medio básico, se sintetizaron catalizadores pirolizados a partir de complejos macrocíclicos del tipo MN<sub>4</sub><sup>107,108</sup>, debido a la similitud del sitio activo con los catalizadores de esta tesis posterior al tratamiento térmico.

En las Figuras 57-60, las pendientes de Tafel para los distintos catalizadores sintetizados varía desde aproximadamente los -0,060 V dec<sup>-1</sup> (a bajo  $\eta$ ) hasta los -0,120 V dec<sup>-1</sup> (a alto  $\eta$ ) en medio ácido y básico, con coeficientes de transferencia electrónica ( $\alpha$ ) cercano a 1 y 0,5 respectivamente, y en acuerdo con los valores previamente reportados en literatura<sup>53,193</sup>. Un valor de -0.120mV dec<sup>-1</sup> a altos sobrepotenciales indica que la etapa lenta de la reacción corresponde a una primera transferencia electrónica<sup>157</sup>. Sin embargo, una disminución de este valor como en el caso de catalizador **Co-1** (en medio ácido y básico) podría sugerir que el coeficiente de simetría<sup>194</sup> ( $\beta$ ) posee un valor distinto de 0,5 que se relaciona con una asimetría en el entrecruzamiento de las parábolas en el paso electroquímico determinante de la velocidad de la reacción<sup>195,196</sup>. De este modo, es posible explicar la pendiente de 90mV dec<sup>-1</sup> a altos sobrepotenciales con **Co-1** sin modificaciones en el mecanismo de reacción.

Además, la cercanía del potencial de onset al potencial formal, nos indicaría además que el proceso cinético está relacionado con la aparición de Fe(II) a bajos sobrepotenciales, de acuerdo con los explicado por la ecuación de Nernst para especies electroactivas en la superficie del electrodo (ecuación 13)<sup>197</sup>, donde *E* es el potencial aplicado y  $E^0$  corresponde al potencial redox:

$$\theta(Fe(II)) = \frac{exp(F(E-E_{II/I}^{0}))}{1+exp(F(E-E_{II/I}^{0}))} \frac{1}{1+exp(F(E-E_{III/II}^{0}))}$$
(Ecc. 13)

Si se cumple que  $E >> E^{0}_{(II/I)}$ , el primer término se puede aproximar a 1, entonces:

$$\theta\left(Fe(II)\right) = \frac{1}{1 + exp\left(F(E - E_{III/II}^{0})\right)}$$
(Ecc. 14)

De este modo, a potenciales más positivos que Fe(III/II), la parte exponencial de la ecuación 14 será mucho mayor que 1. Entonces se puede observar que existe una dependencia de Fe(II) con la concentración superficial ( $\Gamma$ ) de catalizador en el electrodo, donde (Fe(II))<sub>ad</sub>= $\Gamma \theta_{\text{Fe(II)}}$ .

Luego, si asumimos un proceso de primer orden en los sitios activos de Fe(II) en condiciones donde la corriente será afectada por  $\theta_{\text{Fe(II)}}$ , tal como se describe en la ecuación 14, cuando  $E^{o}_{\text{III/II}} > E > E^{o}_{\text{II/I}}$ .  $\theta_{\text{Fe(II)}} = 1$  y la concentración de Fe(II) es la máxima. En el caso de los catalizadores pirolizados, la corriente asociada a Fe(II) puede ocultarse debido a grandes corrientes farádicas asociadas a la presencia de la matriz de carbón visto mediante voltametría cíclica. Entonces, para procesos con pendientes aproximadas de -0,060 V dec<sup>-1</sup>, el proceso catalítico comienza con la electrogeneración de especies de Fe(II), sin embargo, cuando la superficie se satura de Fe(II) la pendiente cambia a valores cercanos de -0,120 V dec<sup>-1</sup>. El mecanismo de reacción puede ser entendido a partir de un mecanismo de espera interna a bajo sobrepotencial, tal como se detalla a continuación:

#### Bajos sobrepotenciales.

$[Fe^{3+}-OH^{-}]_{ad} + H_2O+e^{-} \Leftrightarrow [Fe^{2+}-OH_2]_{ad} + OH^{-}$		(A)
$[Fe^{2+}-OH_2]_{ad} + O_2 \rightarrow [Fe^{3+}-O_2]_{ad} + H_2O  \leftrightarrows [Fe^{2+}-O_2]_{ad} + H_2O$	r.d.s0,060 V dec <sup>-1</sup>	(B)
Altos sobrepotenciales.		
$[Fe^{2+}-OH_2]_{ad} + O_2 + e^- \rightarrow [Fe^{2+}-O_2]_{ad}^- + H_2O$	r.d.s 0,120 V dec $^{-1}$	(C)
$[Fe^{3+}-O_2^-]_{ad} + H_2O + e^- \rightarrow \text{ intermediarios}$		(D)

## 3.2. Índices de reactividad.

Para establecer índices de reactividad en este tipo de catalizadores frente a la reacción de reducción de oxígeno, se propuso la comparación de diversos parámetros estructurales con la actividad catalítica, tal como el grado de grafitización (Figura 61 a-f), Porcentaje de sitios activos de (Figura 62 a, b y 63 a-c) y potencial redox (Figura 64 a, b).

#### a) Grado de grafitización (XPS y RAMAN)

Como se puede observar en la Figura 61 a, b se correlacionó las actividades de los catalizadores pirolizados (log  $(j_k)_{E=0,65 \text{ vs. RHE}}$ ), cuya relación NP:PANI es de 1:0,5 (grupo **1**) con el porcentaje de carbón grafitizado determinado mediante XPS y grado de grafitización mediante Raman en medio ácido y básico respectivamente. Mientras que en la Figura 61 c y d, se correlacionó la actividad catalítica con la relación entre carbono amorfo (IA) y grafítico (IG) determinado mediante espectroscopía Raman a pH 1 y pH 13 respectivamente.





**Figura 61.** Correlación entre la actividad como el logj<sub>k</sub> a un potencial constante de 0,65 V vs RHE en función de la (a) concentración relativa de N-Grafíticos, (b) Relación  $I_D/I_G$ , (c) relación  $I_A/I_G$  a pH 1 y (d) relación  $I_A/I_G$  a pH 13.

En la Figura 61 a en medio ácido y básico, existe una tendencia lineal al utilizar la concentración relativa de sitios N-grafíticos mediante XPS, donde la actividad catalítica aumenta al incrementarse la concentración de estos sitios en catalizadores pirolizados en ambos medios, cuya relación NP: PANI es 1:0,5 (grupo **1**). La Figura 61 b indica que la actividad se ve incrementada cuando el carbón de naturaleza grafítica (I<sub>G</sub>) tiende al aumento en relación al carbón de naturaleza desordenada (I<sub>D</sub>) detectado por Raman, debido posiblemente a una mejora en la trasferencia electrónica en la matriz carbonosa <sup>73–75</sup>. Pero la relación entre el carbón amorfo (I<sub>A</sub>) y grafítico (I<sub>G</sub>) en la Figura 61 c y d no muestra una tendencia clara, por lo tanto, la presencia del carbono amorfo no podría ser considerado como un índice de reactividad. Pese a esto, un incremento de este respecto al carbono grafítico, podría ser una causante del incremento abrupto de la actividad en el catalizador **B-1** debido a un sustancial incremento de sitios catalíticos<sup>184</sup>.

#### b) Sitios activos Fe-N<sub>x</sub>.

Similar a lo planteado en la Figura 61 a, b, en la Figura 62 a, b se estableció la correlación entre el porcentaje de sitios Fe-N<sub>x</sub> detectados por XPS en función de la actividad catalítica (log  $(j_k)_{E=0,65 \text{ vs.}}$  RHE), tanto para medio ácido como medio básico.



**Figura 62.** Correlación entre la actividad como el log  $j_k$  a un potencial constante de 0.65 V vs RHE en función de parámetros obtenidos desde la Tabla 7, 8.

En la Figura 62 se observa que existe una tendencia en el aumento de la actividad catalítica a pH 1 y 13 cuando la concentración relativa de Fe-N<sub>x</sub> detectado por XPS se incrementa, entonces, un aumento en la concentración de sitios de Fe-N<sub>x</sub> podría ser un factor relevante en la mejora de la actividad en la RRO, similar a lo observado por otros autores<sup>182-184</sup>. Algunos autores han reportado que en medio básico se presenta ausencia de correlación entre estos parámetros en estudio<sup>39</sup> concluyendo que esto se debe a la existencia de un mecanismo de esfera externa en la transferencia de electrones. Esto contrasta con nuestros resultados, debido a la tendencia observada en la Figura 62b, sumado a los ensayos de envenenamiento con CN<sup>-</sup> en la Figura 52-55, sustentando transferencia de electrones mediante un mecanismo de esfera interna en medios alcalinos, debido a que el O<sub>2</sub> es susceptible a la naturaleza de la superficie carbonosa del catalizador, tal como lo indica la Figura 62 a y b.

También, la presencia de otras especies en la superficie del catalizador son preponderantes en la RRO, como los grupos  $N_{Pirrólico}$ ,  $N_{Piridínico}$  de acuerdo a lo reportado en literatura<sup>40</sup>. Por este motivo, en la Figura 63 a-c se estableció la relación entre estos en función de los sitios catalíticos Fe-N<sub>x</sub>, debido a la importancia que ha sido reportada en literatura para favorecer la RRO<sup>40,198,199</sup>.



**Figura 63.** Correlación entre la (a) actividad catalítica y relación N-Fe/(N-Pirrólico), (b) actividad catalítica y relación N-Fe/(N-Pirrólico + N-Piridínico) y (c) actividad catalítica y relación N-Fe/(N-Piridínico) a pH 1 y 13.

En la Figura 63 a, b obtenida a partir de la Tabla 9, se observan dos tendencias paralelas en medio ácido y básico, donde la actividad muestra una dependencia con la concentración de *N-Fe/(N<sub>Pirrólico</sub>)* (Figura 63 a) y *N-Fe/(N<sub>Pirrólico</sub>+ N<sub>Piridínico</sub>*) (Figura 63 b) para el grupo **1**, cuyo orden en los catalizadores sintetizados es: *C-1*<*A-1*<*B-1*. Posiblemente, la actividad es dependiente de la relación entre la concentración relativa de sitios Fe-N<sub>x</sub> y sitios nitrogenados. Sin embargo, en la Figura 63 c no se identificó una tendencia clara cuando la actividad en la RRO se correlacionó con la relación *N-Fe/(N<sub>Pirrólico</sub>)* a pH 1 y 13. Esto sugiere que la presencia de grupos *N<sub>Piridínico</sub>*, no debería ser considerada como un índice de reactividad en los sistemas estudiados ya que la actividad catalítica muestra ser influenciada por la relación entre Fe-N<sub>x</sub> y *N<sub>Pirrólico</sub>*.

## c) Potencial Redox.

Para la determinación de la influencia del potencial formal en la actividad en la reducción de oxígeno, en la Figura 64 se estableció la correlación entre el log j<sub>k</sub> a un potencial constante de 0,65 V vs. RHE en función del potencial formal Fe(III)/(II), obtenido a partir de las voltametrías cíclicas en las Figuras 50 y 51 para medio ácido y básico respectivamente.



**Figura 64.** Correlación entre el potencial formal Fe(III)/(II) y la actividad expresada como el log  $j_k$  a un potencial constante de 0,65 V versus RHE para la RRO en (a) medio ácido y (b) básico.

La correlación observada en la Figura 64 a y b entre la actividad catalítica para la RRO como el log j<sub>k</sub> a un potencial constante de 0,65V vs. RHE en función del potencial formal, nos permite inferir que un desplazamiento del potencial formal Fe(III)/(II) a valores más positivos generaría un aumento de la actividad catalítica. Entonces, la actividad catalítica es dependiente de la generación de Fe(II) en el proceso de reducción de los sitios catalíticos de Fe(III) a bajos sobrepotenciales.

Para un mecanismo a bajos sobrepotenciales, donde la adsorción de oxígeno está involucrada en la etapa lenta de la reacción, la concentración total de Fe(II) será dependiente del potencial y quedará expresada como:

$$i = n F k \Gamma \theta_{Fe(II)} (1 - \theta) (pO_2) - \beta \Delta G_{ad}^o / RT )$$
(Ecc. 15)

$$i = nFk \Gamma \left( exp - \left(\frac{F}{RT}E - E_{III/II}\right) \right) \left(1 - \theta\right) (pO_2) exp - \beta \Delta G_{ad}^o / RT \right)$$
(Ecc. 16)

Luengo, a altos sobrepotenciales  $\theta_{Fe(II)}=1$ , en este punto la corriente tendrá dos contribuciones, (i) asociada a la adsorción de oxígeno molecular en los sitios activos de Fe(II) y (ii) una contribución relacionadas a la transferencia electrónica que es dependiente del potencial aplicado:

$$i = n F k \Gamma (1 - \theta)(pO_2) \exp (-\beta \Delta G_{ad}^o / RT) \exp (-\alpha n F (E - E_{eq}) / RT)$$
(Ecc. 17)

Donde *F* corresponde a la constante de Faraday, *n* es el número total de electrones transferidos, *k* es la constante cinética independiente del potencial,  $pO_2$  es la presión de oxígeno,  $E-E_{eq}$  es el sobrepotencial para reacción en estudio (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O),  $\theta_{Fe(II)}$  es la concentración de sitios activos, (1- $\theta$ ) es la fracción de sitios de Fe(II) sin ocupar.

De este modo pretendemos explicar la participación de los centros activos de Fe(II) en el mecanismo de reacción, cuando involucramos un cambio de mecanismo de reacción asociado a una variación en la pendiente de Tafel cercana al potencial formal de Fe(III)/(II).

## 3.3. Efecto de la temperatura de pirólisis en medio ácido y básico.

Se realizó una caracterización electroquímica del mejor catalizador pirolizado (**B-1**) a distintas temperaturas de pirólisis (800, 900 y 1000°C). Esta caracterización fue realizada mediante voltametría cíclica a 100mV/s en una atmosfera saturada de N<sub>2</sub>, determinando de este modo el potencial formal del catalizador ( $E^{0'}_{Fe(III/II}$ ) en medio ácido (HClO<sub>4</sub> 0,1M) y básico (NaOH 0,1M) tal como se muestra en la Tabla 14.

En medio ácido y básico los potenciales formales que son desplazados a valores más positivos se obtienen a 1000°C y 900°C respectivamente. Esta situación también se replica al realizar el estudio electrocatalítico en presencia de O<sub>2</sub> saturado, obteniendo un potencial de *onset* (E<sub>onset</sub>) de 0,847 y 1,025 V vs RHE en medio ácido (1000°C) y básico (900°C). El catalizador podría ser utilizado en potencialmente en celdas combustibles alcalinas, debido que los artículos más recientes solo reportan un desplazamiento del potencial de onset entre 0,91 a 1,00 V vs RHE<sup>81,186-189</sup>, convirtiendo a este catalizador en una opción catalíticamente competitiva (Anexo 1, Tabla 20) cuya actividad en la RRO puede ser modulada mediante la temperatura de pirólisis.

El número de electrones transferidos en todas las temperaturas es cercana a 4 electrones, asociándose a la formación directa de agua como producto de reacción. La pendiente de Tafel en los sistemas estudiados es cercana a -0,060 V dec<sup>-1</sup>, por lo tanto, la etapa lenta de la reacción es una etapa química relacionada con la adsorción de O<sub>2</sub> en los sitios activos de Fe(II), que es precedida por una rápida primera transferencia electrónica para dar paso a la formación de Fe(II) a partir de Fe(III)<sup>157</sup> (ecuación A y B). La variación de temperatura desde los 800°C a 1000°C no genera una variación en el mecanismo de reacción en los sistemas evaluados.



**Figura 65.** (a, b) Voltametrías cíclicas a 100mV s<sup>-1</sup> en una atmosfera saturada de N<sub>2</sub> y (c, d) curvas de polarización para el catalizador *B***-1** pirolizado a 800°C, 900°C y 1000°C, utilizando un electrodo rotatorio a 1600rpm, 5mV s<sup>-1</sup> en una atmosfera saturada de O<sub>2</sub>, en medio (a, c) ácido y (b, d) básico.

Los datos recopilados a partir de las voltametrías cíclicas y curvas de polarización, son recopilados en la Tabla 14.

Catalizador	Temperatura (ºC)	Electrolito soporte	E <sub>onset</sub> V vs RHE	E <sup>0′</sup> <sub>Fe(III/II)</sub> V vs RHE	Tafel (mV/dec)	α	electrones K y L
B-1	1000	HClO4 0,1M	0,847± 1x10 <sup>-3</sup>	0,743±5x10 <sup>-3</sup>	-0,061±1x10 <sup>-3</sup>	0.97	4,1± 1x10 <sup>-1</sup>
B-1	900	HCIO4 0,1M	0,808± 1x10 <sup>-3</sup>	0,735± 1x10 <sup>-3</sup>	-0,067±2x10 <sup>-3</sup>	0.88	3,5± 2x10 <sup>-1</sup>
B-1	800	HCIO4 0,1M	0.801± 1x10 <sup>-3</sup>	0,731± 1x10 <sup>-3</sup>	-0,084±1x10 <sup>-3</sup>	0.70	3,5± 1x10 <sup>-1</sup>
B-1	1000	NaOH 0,1M	1,005± 5x10 <sup>-3</sup>	0,925± 2x10 <sup>-3</sup>	-0,062±1x10 <sup>-3</sup>	0.95	3,9± 1x10 <sup>-1</sup>
B-1	900	NaOH 0,1M	1,025± 2x10 <sup>-3</sup>	0,913± 3x10 <sup>-3</sup>	-0,061±1x10 <sup>-3</sup>	0.97	3,8± 1x10 <sup>-1</sup>
B-1	800	NaOH 0,1M	0,993± 6x10 <sup>-3</sup>	0,895± 3x10 <sup>-3</sup>	-0,078±1x10 <sup>-3</sup>	0.76	3,8± 1x10 <sup>-1</sup>

**Tabla 14.** Parámetros electroquímicos evaluados a partir de las curvas de polarización realizadas en medio ácido y básico para los catalizadores pirolizados a 800, 900 y 1000°C.

## 3.4. Ensayo de durabilidad en *semi-celda* utilizando una membrana de Nafion + GDL.

En el ensayo de durabilidad las curvas de polarización de la Figura 66 a y b. fueron realizadas con el catalizador más activo en medio ácido (**B-1**) a 5mV/s y corregidas por la resistencia de la celda (corrección IR), la que fue medida previa a cada experimento realizado, a fin de eliminar esta contribución en el análisis de datos.

Como se observa en la Figura 66 a. en los primeros 1000 ciclos existe una pérdida importante de actividad del catalizador cercana al 49,3% (Figura 65 b) llegando a un 94%. La rápida pérdida de actividad no fue estudiado en este ensayo experimental, sin embargo, en literatura se han propuesto cuatro mecanismos de desactivación posibles que podrían explicar esta disminución de actividad: (1) Protonación de los sitios activos y/o N adyacentes a los sitios activos, (2) inundación de microporos, (3) desmetalación de sitios activos y (4) oxidación de la matriz de carbón por la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>87</sup>. El proceso de desactivación se ha convertido en una de las principales problemáticas a solucionar en el uso de catalizadores del tipo M-N-C, donde la actividad disminuye rápidamente entre un 40 y 80% en las primeras 100 horas de uso<sup>18,87</sup>.



**Figura 66.** (a) Curvas de polarización en condiciones de estrés para el catalizador *B***-1** y (b) porcentaje de degradación a diferentes números de ciclos.

# 3.5. Determinación de Energía de activación en *semi-celda* utilizando una membrana de Nafion + GDL.

Un parámetro termodinámico que permite comparar las características intrínsecas de los catalizadores actualmente sintetizados en literatura corresponde a la energía de activación (E<sub>a</sub>). En este contexto, evaluar la actividad catalítica en función de la variación de la temperatura permitirá la obtención de este parámetro para confrontar el catalizador más activo en medio ácido (HClO<sub>4</sub> 0,1M) con lo reportado en literatura.

Todas las mediciones de las curvas de polarización fueron realizadas a 5mV/s para conseguir un régimen cuasi estacionario, utilizando como límites de potencial desde 0,9 a 0,0 V vs RHE. La presión de oxígeno fue controlada a 1/3 de psi y la temperatura fue controlada utilizando un sistema de resistencia integrado en la *semi-celda* tal como fue descrito en la sección experimental (Ver Figura 16 a y b), conectado a una fuente de poder con termocupla.

En la Figura 67 pueden observarse dos fenómenos principales, (i) un aumento de la densidad de corriente y (ii) una disminución de la concentración de oxígeno al aumentar la temperatura. En este contexto, la corriente asociada a la variación de oxígeno ha sido corregido de acuerdo con la siguiente ecuación (18) <sup>200,201</sup>.

$$i_m^* = i_m . exp \left(\frac{1mM}{c_{O_2}}\right)^{0.79}$$
 (Ecc. 18)

Donde  $i_m$  es la densidad de corriente del transporte de masa,  $C_{O_2}$  es la concentración de oxígeno en el electrolito soporte a una temperatura determinada y  $i_m^*$  es la densidad de corriente cuando la concentración de O<sub>2</sub> es 1mM. Posteriormente, es posible la obtención de la E<sub>a</sub> a partir de la ecuación de Arrhenius y descrita a continuación (19):

$$i_{m}^{*}(T) = i_{m}^{*}(T_{\infty}) . exp\left(\frac{-E_{a}}{2.3RT}\right)$$
 (Ecc. 19)

Donde *T* es la temperatura medida cuando la caracterización fue realizada,  $i_m^*(T_\infty)$  es un valor constante. Finalmente, desde la pendiente de Arrhenius ( $-E_a/(2,3R)$ ) determinada desde la Figura 66b es posible obtener la energía de activación a distintos valores de potencial resumidos en la Tabla 15.



**Figura 67.** (a) Curvas de polarización realizadas a distintas temperaturas utilizando una semi-celda con una presión de  $O_2$  de 1/3 de psi. (b) corriente en función de 1/temperatura.

Desde la Tabla 15 es posible observar que cuando el potencial se evalúa desde la zona de control mixto (0,6V) hasta la de control cinético (0,85V) la energía de activación disminuye hasta un valor mínimo de 11,6kJ mol<sup>-1</sup>, comparable con lo reportado en literatura cuyos valores oscilan desde 13,9 a 20,9 kJ mol<sup>-1 53</sup> (anexo 1, Tabla 21). De este modo, es posible deducir que nuestros catalizadores poseen propiedades confrontables con lo ya reportado, sin embargo, también posee problemáticas similares como la durabilidad que se ha convertido en uno de los nuevos dilemas a solucionar en el ámbito de los catalizadores pirolizados del tipo M-N-C.

**Tabla 15.** Energía de activación determinada para el catalizador más activo obtenido a partir de la Figura 60 b.

Potencial V vs RHE	m (-Ea/2.3R)	E₁ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
0,60	-7,8	149,0
0,65	-5,2	100,4
0,70	-3,7	70,2
0,75	-2,3	43,8
0,80	-1,4	26,1
0,85	-0,6	11,6

## VI.6. Conclusiones:

- El uso de nanopartículas de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Fe o Co) como molde, permite modular la morfología del catalizador incrementando el volumen de poro y área superficial específica, obteniendo un nanomaterial mesoporos con una alta actividad catalítica en la RRO respecto a los catalizadores del grupo 2 y al Pt en medio básico, cuando la relación NP:PANI es de 1:0,5 y el diámetro de nanopartículas es cercano a 40nm, respecto.
- 2) El aumento en el grado de grafitización, concentración relativa de sitios Fe-N<sub>x</sub> y N-grafíticos en los catalizadores pirolizados, permite un aumento simultaneo en la actividad catalítica para la reducción de O<sub>2</sub>, cuyo valor optimo se obtiene al utilizan nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con un diámetro cercano a 40nm y una relación NP:PANI 1:0,5 (Catalizador **B-1**).
- 3) La relación lineal entre el log  $j_k$  a potencial constante de electrodo de 0.65V vs. RHE, en función del potencial formal (E<sup>o'</sup><sub>Fe (III/II</sub>)), indica que el potencial formal puede ser considerado como un descriptor de reactividad en la RRO para los sistemas pirolizados estudiados en medio ácido y básico.
- 4) La relación lineal entre el log  $j_k$  a potencial constante de electrodo de 0.65V vs. RHE, en función del potencial formal (E<sup>o'</sup><sub>Fe</sub> (III/III</sub>), permite inferir que el proceso de reducción de oxígeno corresponde a un mecanismo de transferencia de electrones de esfera interna, sustentado también por el cambio en la pendiente de Tafel en medio básico y los ensayos de envenenamiento con KCN 10mM.
- 5) El estudio espectroscópico realizado mediante Raman, XPS, y Mössbauer indicaron que el aumento en la actividad catalítica en la RRO con los catalizadores pirolizados sintetizados, se puede atribuir principalmente al aumento de carbón grafitizado junto a el aumento en la concentración de sitios Fe-N<sub>x</sub>.
- 6) El catalizador más prometedores para su uso en celdas combustibles con membrana de intercambio de protones (PEMFC) y celdas combustibles alcalinas se obtuvieron a una temperatura de pirólisis de 1000°C y 900°C respectivamente, con nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de diámetros cercanos a 40nm y una relación NP:PANI 1:0,5 (sistema *B-1*).

# VII.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Weisz, P. B. Basic Choices and Constraints on Long-Term Energy Supplies. *Phys. Today* **57**, 47–52 (2004).
- 2. Solomon, S., Plattner, G., Knutti, R. & Friedlingstein, P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 1704–1709 (2009).
- 3. Cropper, M. A. J., Geiger, S. & Jollie, D. M. Fuel cells: a survey of current developments. *J. Power Sources* **131**, 57–61 (2004).
- 4. Litster, S. & Mclean, G. PEM fuel cell electrodes. J. Power Sources 130, 61–76 (2004).
- 5. Gasteiger, H. A., Panels, J. E. & Yan, S. G. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *J. power sour* **127**, 162–171 (2004).
- 6. Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B. & Wagner, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl. Catal. B. Environ.* **56**, 9–35 (2005).
- 7. Zagal, J. H. Electrochemistry, past, present, and future: energy conversion, sensors, and beyond. *J. Solid State Electrochem.* 1–3 (2020). doi:10.1007/s10008-020-04707-x
- 8. JASINSKI, R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature* **201**, 1212–1213 (1964).
- 9. Jahnke, H., Schönborn, M. & Zimmermann, G. Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells. *Phys. Chem. Appl. Dyest.* **61**, 133–181 (1976).
- 10. Gupta, S., Tryk, D., Bae, I., Aldred, W. & Yeager, E. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction. *J. Appl. Electrochem.* **19**, 19–27 (1989).
- 11. Jaouen, F. O2 Reduction Mechanism on Non-Noble Metal Catalysts for PEM Fuel Cells. Part II: A Porous-Electrode Model To Predict the Quantity of H2O2 Detected by Rotating Ring-Disk Electrode. *J. Phys. Chem. C* **113**, 15433–15443 (2009).
- 12. Lefèvre, M., Proietti, E., Jaouen, F. & Dodelet, J.-P. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science (80-. ).* **324**, 71–74 (2009).
- Herranz, J. *et al.* Unveiling N-Protonation and Anion-Binding Effects on Fe / N / C Catalysts for O 2 Reduction in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 16087–16097 (2011).
- 14. Žitolo, A. *et al.* Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials. *Nat. Mater.* **14**, 937–942 (2015).
- 15. Strickland, K. *et al.* Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal-nitrogen coordination. *Nat. Commun.* **6**, 1–8 (2015).
- 16. Wu, G., More, K. L., Johnston, C. M. & Zelenay, P. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science (80-. ).* **332**, 443–447 (2011).
- 17. Serov, A. *et al.* Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application. *Nano Energy* **16**, 293–300 (2015).
- 18. Proietti, E. *et al.* Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Nat. Commun.* **2**, 416 (2011).
- 19. Marcinkoski, J. *et al.* Hydrogen Class 8 Long Haul Truck Targets. Subsection of the Electrified Powertrain Roadmap. Technical Targets for Hydrogen-Fueled Long-Haul Tractor-Trailer Trucks. *DOE Adv. Truck Technol.* 1–31 (2019).
- Janarthanan, R. *et al.* Direct Methanol Anion Exchange Membrane Fuel Cell with a Non-Platinum Group Metal Cathode based on Iron-Aminoantipyrine Catalyst. *Electrochim. Acta* 175, 202–208 (2015).
- 21. Serov, A., Artyushkova, K. & Atanassov, P. Fe-N-C Oxygen Reduction Fuel Cell Catalyst Derived from Carbendazim : Synthesis , Structure , and Reactivity. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–7 (2014).
- 22. Serov, A., Robson, M. H., Smolnik, M. & Atanassov, P. Tri-metallic transition metal-nitrogencarbon catalysts derived bysacrificial support method synthesis. *Electrochim. Acta* **109**, 433–

439 (2013).

- 23. Mun, Y. *et al.* Soft-template synthesis of mesoporous non-precious metal catalyst with Fe-Nx/C active sites for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **222**, 191–199 (2018).
- 24. Masa, J., Zhao, A., Wei, X., Muhler, M. & Schuhmann, W. Metal-free catalysts for oxygen reduction in alkaline electrolytes: Influence of the presence of Co, Fe, Mn and Ni inclusions. *Electrochim. Acta* **128**, 271–278 (2014).
- 25. Wu, J. *et al.* Nitrogen-doped graphene with pyridinic dominance as a highly active and stable electrocatalyst for oxygen reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 14763–14769 (2015).
- 26. Liu, M. *et al.* Nitrogen-doped graphene nanoribbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4214–4222 (2014).
- 27. Sulub, S. R., Martínez-Millán, W. & Smit, M. A. Study of the catalytic activity for oxygen reduction of polythiophene modified with cobalt or nickel. *Int. J. Electrochem. Sci.* **4**, 1015–1027 (2009).
- 28. Wang, Y. C. *et al.* S-Doping of an Fe/N/C ORR Catalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with High Power Density. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 9907–9910 (2015).
- 29. Wang, Q. *et al.* Phenylenediamine-Based FeNx/C Catalyst with High Activity for Oxygen Reduction in Acid Medium and Its Active-Site Probing. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10882–10885 (2014).
- 30. Liu, H., Shi, Z., Zhang, J., Zhang, L. & Zhang, J. Ultrasonic spray pyrolyzed iron-polypyrole mesoporous spheres for fuel cell oxygen reduction electrocatalysts. *J. Mater. Chem.* **19**, 468–470 (2009).
- 31. Wu, G. & Zelenay, P. Nanostructured Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1878–1889 (2013).
- 32. Wu, G. *et al.* Synthesis–structure–performance correlation for polyaniline–Me–C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells. *J. Mater. Chem.* **21**, 11392 (2011).
- 33. Dey, C., Kundu, T., Biswal, B. P., Mallick, A. & Banerjee, R. Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function. *Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70**, 3–10 (2014).
- 34. Xia, W. *et al.* Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano metal-organic frameworks for oxygen reduction. *J. Mater. Chem. A* **2**, 11606–11613 (2014).
- 35. You, B. *et al.* Bimetal-Organic Framework Self-Adjusted Synthesis of Support-Free Nonprecious Electrocatalysts for Efficient Oxygen Reduction. *ACS Catal.* **5**, 7068–7076 (2015).
- 36. Tylus, U. *et al.* Elucidating Oxygen Reduction Active Sites in Pyrolyzed Metal Nitroge.pdf. *J. Phys. Chem. C* **118**, 8999–9008 (2014).
- 37. Liu, R., Wu, D., Feng, X. & Müllen, K. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Angew. Chemie* **49**, 2565–2569 (2010).
- 38. Lu, Z.-J. *et al.* Nitrogen-doped reduced-graphene oxide as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *RSC Adv.* **3**, 3990 (2013).
- 39. Serov, A., Artyushkova, K., Andersen, N. I., Stariha, S. & Atanassov, P. Original Mechanochemical Synthesis of Non-Platinum Group Metals Oxygen Reduction Reaction Catalysts Assisted by Sacrificial Support Method. *Electrochim. Acta* **179**, 154–160 (2015).
- 40. Artyushkova, K., Serov, A., Rojas-Carbonell, S. & Atanassov, P. Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **119**, 25917–25928 (2015).
- 41. Workman, M. J., Serov, A., Tsui, L., Atanassov, P. & Artyushkova, K. Fe N C Catalyst Graphitic Layer Structure and Fuel Cell Performance. *ACS Energy Lett.* **2**, 1489–1493 (2017).
- 42. Kramm, U. I. *et al.* Structure of the catalytic sites in Fe/N/C-catalysts for O2-reduction in PEM fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 11673 (2012).
- 43. Jia, Q. *et al.* Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron-nitrogen-carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid. *Nano Energy* **29**, 65–82 (2016).

- Gupta, S., Fierro, C. & Yeager, E. The effects of cyanide on the electrochemical properties of transition metal macrocycles for oxygen reduction in alkaline solutions. *J. Electroanal. Chem.* **306**, 239–250 (1991).
- 45. Kattel, S. & Wang, G. A density functional theory study of oxygen reduction reaction on Me-N 4 (Me = Fe, Co, or Ni) clusters between graphitic pores. *J. Mater. Chem. A* **1**, 10790–10797 (2013).
- 46. Chung, H. T. *et al.* Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGMfree ORR catalyst. **484**, 479–484 (2017).
- 47. Hu, Y. *et al.* Hollow Spheres of Iron Carbide Nanoparticles Encased in Graphitic Layers as Oxygen Reduction Catalysts. *Angew. Chemie* **53**, 3675–3679 (2014).
- 48. Varnell, J. A. *et al.* Identification of carbon-encapsulated iron nanoparticles as active species in non-precious metal oxygen reduction catalysts. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
- 49. Ferrandon, M. *et al.* Stability of iron species in heat-treated polyaniline-iron-carbon polymer electrolyte fuel cell cathode catalysts. *Electrochim. Acta* **110**, 282–291 (2013).
- 50. You, C. *et al.* An ultra high performance multi-element doped mesoporous carbon catalyst derived from poly(4-vinylpyridine). *J. Mater. Chem. A* **3**, 23512–23519 (2015).
- 51. Masa, J., Xia, W., Muhler, M. & Schuhmann, W. On the Role of Metals in Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Angew. Rev.* **54**, 10102–10120 (2015).
- 52. Peng, H. *et al.* E ff ect of Transition Metals on the Structure and Performance of the Doped Carbon Catalysts Derived From Polyaniline and Melamine for ORR Application. *ACS Catal.* **4**, 3797–3705 (2014).
- 53. Osmieri, L., Monteverde Videla, A. H. A., Ocón, P. & Specchia, S. Kinetics of Oxygen Electroreduction on Me–N–C (Me = Fe, Co, Cu) Catalysts in Acidic Medium: Insights on the Effect of the Transition Metal. *J. Phys. Chem. C* **121**, 17796–17817 (2017).
- 54. Osmieri, L. Transition Metal–Nitrogen–Carbon (M–N–C) Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. Insights on Synthesis and Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ChemEngineering* **3**, 16 (2019).
- Osmieri, L., Monteverde Videla, A. H. A., Armandi, M. & Specchia, S. Influence of different transition metals on the properties of Me–N–C (Me = Fe, Co, Cu, Zn) catalysts synthesized using SBA-15 as tubular nano-silica reactor for oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 22570–22588 (2016).
- 56. Sevilla, M. & Fuertes, A. B. Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. *Carbon N. Y.* **44**, 468–474 (2006).
- 57. Chokai, M., Daidou, T. & Nabae, Y. Development of Pt-Free Carbon-Based Catalyst for PEFC Cathode Prepared from Polyacrylonitrile. *ECS Trans.* **64**, 261–270 (2014).
- 58. Chokai, M. *et al.* Preparation of carbon alloy catalysts for polymer electrolyte fuel cells from nitrogen-containing rigid-rod polymers. *J. Power Sources* **195**, 5947–5951 (2010).
- 59. Ding, S. Y. & Wang, W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 548–568 (2013).
- 60. Lu, S., Jin, Y., Gu, H. & Zhang, W. Recent development of efficient electrocatalysts derived from porous organic polymers for oxygen reduction reaction. *Sci. China Chem.* **60**, 999–1006 (2017).
- 61. Sha, H.-D. *et al.* Effects of Pyrrole Polymerizing Oxidant on the Properties of Pyrolysed Carbon-Supported Cobalt-Polypyrrole as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F507–F513 (2013).
- 62. Ferrandon, M. *et al.* Multitechnique characterization of a polyaniline-iron-carbon oxygen reduction catalyst. *J. Phys. Chem. C* **116**, 16001–16013 (2012).
- 63. Susi, T., Pichler, T. & Ayala, P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *Nanotechnology* **6**, 177–192 (2015).
- 64. Yuan, X. *et al.* Effects of cobalt precursor on pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalyst toward oxygen reduction reaction. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 478 (2013).
- 65. Zhang, L. & Xia, Z. Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for

Fuel Cells. Phys. Chem. C 115, 11170-11176 (2011).

- 66. Jaouen, F. *et al.* Cross-laboratory experimental study of non-noble-metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 1623–1639 (2009).
- 67. Kwon, K., Sa, Y. J., Cheon, J. Y. & Joo, S. H. Ordered mesoporous carbon nitrides with graphitic frameworks as metal-free, highly durable, methanol-tolerant oxygen reduction catalysts in an acidic medium. *Langmuir* **28**, 991–996 (2012).
- 68. Cheon, J. Y. *et al.* Ordered mesoporous porphyrinic carbons with very high electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* **3**, 1–8 (2013).
- Kong, A. *et al.* Ordered mesoporous fe-porphyrin-like architectures as excellent cathode materials for the oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media. *Chem. A Eur. J.* **19**, 16170–16175 (2013).
- 70. Pylypenko, S., Mukherjee, S., Olson, T. S. & Atanassov, P. Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on pyrolyzed transition metal macrocycles. *Electrochim. Acta* **53**, 7875–7883 (2008).
- 71. Hoekstra, J. *et al.* Base Metal Catalyzed Graphitization of Cellulose: A Combined Raman Spectroscopy, Temperature-Dependent X ray Di ff raction and High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study. *Phys. Chem. C* **119**, 10653–10661 (2015).
- 72. Xu, X., Shi, C., Li, Q., Chen, R. & Chen, T. Fe–N-Doped carbon foam nanosheets with embedded Fe 2 O 3 nanoparticles for highly efficient oxygen reduction in both alkaline and acidic media. *RSC Adv.* **7**, 14382–14388 (2017).
- 73. Zhang, L. *et al.* Highly graphitized nitrogen-doped porous carbon nanopolyhedra derived from ZIF-8 nanocrystals as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *Nanoscale* **6**, 6590–6602 (2014).
- 74. Li, L. *et al.* High oxygen reduction activity on a metal-organic framework derived carbon combined with high degree of graphitization and pyridinic-N dopants. *J. Mater. Chem. A* **5**, 789–795 (2017).
- 75. Yang, L. *et al.* Metal-organic framework-derived metal-free highly graphitized nitrogen-doped porous carbon with a hierarchical porous structure as an efficient and stable electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **535**, 415–424 (2019).
- 76. Zhang, S., Tsuzuki, S., Ueno, K., Dokko, K. & Watanabe, M. Upper Limit of Nitrogen Content in Carbon Materials. *Angew. -Carbon Mater.* **121**, 1318–1322 (2015).
- 77. Guo, Z. *et al.* High Performance Heteroatoms Quaternary-doped Carbon Catalysts Derived from Shewanella Bacteria for Oxygen Reduction. *Sci. Rep.* **5**, 17064 (2015).
- 78. Lai, L. *et al.* Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7936–7942 (2012).
- 79. Geng, D. *et al.* High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy Environ. Sci.* **4**, 760–764 (2011).
- 80. Peng, H. *et al.* High Performance Fe- and N- Doped Carbon Catalyst with Graphene Structure for Oxygen Reduction. *Sci. Rep.* **3**, 1765 (2013).
- 81. Chen, X. *et al.* Fe, N-decorated three dimension porous carbonaceous matrix for highly efficient oxygen reduction reaction. *Appl. Surf. Sci.* **505**, 144635 (2020).
- 82. Meng, H. *et al.* Iron porphyrin-based cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of NH3 and Ar mixtures as pyrolysis gases on catalytic activity and stability. *Electrochim. Acta* **55**, 6450–6461 (2010).
- 83. Holby, E. F. & Taylor, C. D. Control of graphene nanoribbon vacancies by Fe and N dopants: Implications for catalysis. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 064102 (2012).
- 84. Jaouen, F., Charreteur, F. & Dodelet, J. P. Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A689 (2006).
- 85. Wu, G. *et al.* A carbon-nanotube-supported graphene-rich non-precious metal oxygen reduction catalyst with enhanced performance durability. *Chem. Commun.* **49**, 3291 (2013).
- 86. Choi, C. H. *et al.* The Achilles' heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic

medium. *Energy Environ. Sci.* **11**, 3176–3182 (2018).

- 87. Shao, Y., Dodelet, J. P., Wu, G. & Zelenay, P. PGM-Free Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Mini-Review on Stability Challenges. *Adv. Mater.* **1807615**, 1–8 (2019).
- 88. Choi, J. Y. *et al.* Is the rapid initial performance loss of Fe/N/C non precious metal catalysts due to micropore flooding? *Energy Environ. Sci.* **10**, 296–305 (2017).
- 89. Herranz, J. *et al.* Unveiling N-Protonation and Anion-Binding Effects on Fe/N/C Catalysts for O2 Reduction in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 16087–16097 (2011).
- 90. Chenitz, R. *et al.* A specific demetalation of Fe-N4 catalytic sites in the micropores of NC-Ar + NH3 is at the origin of the initial activity loss of the highly active Fe/N/C catalyst used for the reduction of oxygen in PEM fuel cells. *Energy Environ. Sci.* **11**, 365–382 (2018).
- 91. Ramaswamy, N., Tylus, U., Jia, Q. & Mukerjee, S. Activity descriptor identification for oxygen reduction on nonprecious electrocatalysts: Linking surface science to coordination chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15443–15449 (2013).
- 92. Rojas-Carbonell, S. *et al.* Effect of pH on the Activity of Platinum Group Metal-Free Catalysts in Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal.* **8**, 3041–3053 (2018).
- Kai Wan, Zhi-peng Yu, Xiao-hua Li, Ming-yao Liu, Gang Yang, Jin-hua Piao, Z. L. pH Effect on Electrochemistry of Nitrogen-Doped Carbon Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. ACS Catal. 5, 4325–4332 (2015).
- 94. Rauf, M. *et al.* Insight into the different ORR catalytic activity of Fe/N/C between acidic and alkaline media: Protonation of pyridinic nitrogen. *Electrochem. commun.* **73**, 71–74 (2016).
- 95. Artyushkova, K. *et al.* Correlations between Synthesis and Performance of Fe-Based PGM-Free Catalysts in Acidic and Alkaline Media: Evolution of Surface Chemistry and Morphology. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 5406–5418 (2019).
- 96. Kim, M., Kim, H. S., Yoo, S. J., Yoo, W. C. & Sung, Y. E. The role of pre-defined microporosity in catalytic site formation for the oxygen reduction reaction in iron- and nitrogen-doped carbon materials. *J. Mater. Chem. A* **5**, 4199–4206 (2017).
- 97. Bae, I. T., Tryk, D. A. & Scherson, D. A. Effect of Heat Treatment on the Redox Properties of Iron Porphyrins Adsorbed on High Area Carbon in Acid Electrolytes: An in Situ Fe K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Study. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4114–4117 (1998).
- 98. Kramm, U. I. *et al.* On an Easy Way to Prepare Metal-Nitrogen Doped Carbon with Exclusive Presence of MeN4-type Sites Active for the ORR. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 635–640 (2016).
- 99. Zagal, J. H., Griveau, S., Silva, J. F., Nyokong, T. & Bedioui, F. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. *Coord. Chem. Rev. J.* **254**, 2755–2791 (2010).
- 100. Zagal, J. H. *et al.* Towards a unified way of comparing the electrocatalytic activity MN4 macrocyclic metal catalysts for O2 reduction on the basis of the reversible potential of the reaction. *Electrochem. commun.* **41**, 24–26 (2014).
- 101. Zagal, J. Ø. H. & Koper, M. T. M. Reactivity Descriptors for the Activity of Molecular MN4 Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chemie* **55**, 14510–14521 (2016).
- 102. Venegas, R. *et al.* Comparison of the catalytic activity for O 2 reduction of Fe and Co MN4 adsorbed on graphite electrodes and on carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 20441–20450 (2017).
- 103. Venegas, R. *et al.* Biomimetic reduction of O 2 in an acid medium on iron phthalocyanines axially coordinated to pyridine anchored on carbon nanotubes. *Journalof Mater. Chem. A* **5**, 12054–12059 (2017).
- 104. Jia, Q. *et al.* Spectroscopic insights into the nature of active sites in iron nitrogen carbon electrocatalysts for oxygen reduction in acid. *Nano Energy* **29**, 65–82 (2016).
- 105. Deng, D. *et al.* Iron Encapsulated within Pod-like Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 371–375 (2013).
- 106. Ramaswamy, N. & Mukerjee, S. Influence of Inner- and Outer-Sphere Electron Transfer

Mechanisms during Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Alkaline Media. *J. Phys. Chem. C* **115**, 18015–18026 (2011).

- 107. Zúñiga, C. *et al.* Elucidating the mechanism of the oxygen reduction reaction for pyrolyzed Fe-N-C catalysts in basic media. *Electrochem. commun.* **102**, 78–82 (2019).
- 108. Venegas, R. *et al.* Experimental reactivity descriptors of M-N-C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **19**, 135340 (2019).
- Zhang, L. *et al.* One-step synthesis of palladium-gold-silver ternary nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the electrooxidation of methanol and ethanol. *Electrochim. Acta* **172**, 42–51 (2015).
- 110. Ren, X. *et al.* Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustain. Energy Fuels* **4**, 15–30 (2020).
- 111. Sealy, C. The problem with platinum. *Mater. Today* **11**, 65–68 (2008).
- 112. Yang, W., Wang, X., Yang, F., Yang, C. & Yang, X. Carbon nanotubes decorated with Pt nanocubes by a noncovalent functionalization method and their role in oxygen reduction. *Adv. Mater.* **20**, 2579–2587 (2008).
- 113. Lu, X., Luo, F., Song, H., Liao, S. & Li, H. Pulse electrodeposition to prepare core-shell structured AuPt@Pd/C catalyst for formic acid fuel cell application. *J. Power Sources* **246**, 659–666 (2014).
- 114. Xu, C., Cheng, L., Shen, P. & Liu, Y. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochem. commun.* **9**, 997–1001 (2007).
- 115. Wei, W. & Chen, W. 'Naked' Pd nanoparticles supported on carbon nanodots as efficient anode catalysts for methanol oxidation in alkaline fuel cells. *J. Power Sources* **204**, 85–88 (2012).
- 116. Hu, G. *et al.* Palladium nanocrystals supported on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes. *J. Power Sources* **209**, 236–242 (2012).
- 117. Zhu, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
- 118. Osmieri, L., Escudero-Cid, R., Monteverde Videla, A. H. A., Ocón, P. & Specchia, S. Performance of a Fe-N-C catalyst for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cell: Cathode formulation optimization and short-term durability. *Appl. Catal. B Environ.* **201**, 253–265 (2017).
- 119. Sebastián, D., Baglio, V., Aricò, A. S., Serov, A. & Atanassov, P. Performance analysis of a nonplatinum group metal catalyst based on iron-aminoantipyrine for direct methanol fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 297–305 (2016).
- 120. Piela, B., Olson, T. S., Atanassov, P. & Zelenay, P. Highly methanol-tolerant non-precious metal cathode catalysts for direct methanol fuel cell. *Electrochim. Acta* **55**, 7615–7621 (2010).
- 121. Karim, N. A. & Kamarudin, S. K. An overview on non-platinum cathode catalysts for direct methanol fuel cell. *Appl. Energy* **103**, 212–220 (2013).
- 122. Martinez, U. *et al.* Progress in the Development of Fe-Based PGM-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Adv. Mater.* **31**, 1–20 (2019).
- 123. Choi, C. H. *et al.* Stability of Fe-N-C catalysts in acidic medium studied by operando spectroscopy. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 12753–12757 (2015).
- 124. Lefèvre, M. & Dodelet, J. P. Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane fuel cell conditions: Determination of the amount of peroxide released during electroreduction and its influence on the stability of the catalysts. *Electrochim. Acta* **48**, 2749–2760 (2003).
- 125. Zelenay, P. & Myers, D. ElectroCat (Electrocatalysis Consortium) DOE Annual Merit Review. 2019 Annu. Merit Rev. Peer Eval. Meet. 1–54 (2019).
- 126. Yazdani, F. & Seddigh, M. Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method : The effects of various iron anions on speci fi cations. *Mater. Chem. Phys.* **184**, 318–323 (2016).
- 127. Long, L. Q. et al. Growth Mechanism and Stability of Magnetite Nanoparticles Synthesized by

the Hydrothermal Method. J. Nanosci. Nanotechnol. 16, 7373-7379 (2016).

- 128. Jeong, D. W., Jang, W. J., Shim, J. O. & Roh, H. S. High temperature water-gas shift without pre-reduction over spinel ferrite catalysts synthesized by glycine assisted sol-gel combustion method. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 3870–3876 (2015).
- 129. Chin, A. B. & Yaacob, I. I. Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w / o microemulsion and Massart's procedure. *J. Mater. Process. Technol.* **191**, 235–237 (2007).
- 130. Kumfer, B. M., Shinoda, K., Jeyadevan, B. & Kennedy, I. M. Gas-phase flame synthesis and properties of magnetic iron oxide nanoparticles with reduced oxidation state. *J. Aerosol Sci.* **41**, 257–265 (2010).
- 131. Mazario, E. *et al.* One-pot electrochemical synthesis of polydopamine coated magnetite nanoparticles. *RSC Adv.* **4**, 48353–48361 (2014).
- 132. Lozano, I., Casillas, N., de León, C. P., Walsh, F. C. & Herrasti, P. New Insights into the Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles. *J. Electrochem. Soc.* **164**, D184–D191 (2017).
- 133. Zhu, C., Liu, F., Song, L., Jiang, H. & Li, A. Magnetic Fe3O4@polyaniline nanocomposites with a tunable core-shell structure for ultrafast microwave-energy-driven reduction of Cr(VI). *Environ. Sci. Nano* **5**, 487–496 (2018).
- 134. Wu, G., More, K. L., Johnston, C. M. & Zelenay, P. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science (80-. ).* **332**, 443–447 (2011).
- 135. Valentin Mirceski, Sebojka Komorsky-Lovric, M. L. *Square-Wave Voltammetry. Theory and Application. Springer* **1**, (2007).
- 136. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E. & Robey, C. *Electrochemical Method. Fundamentals and Applications*. (JOHN WILEY & SONS, INC, 2001).
- Bartels, W. J. Characterization of Thin Layers on Perfect Crystals With a Multipurpose High Resolution X-Ray Diffractometer. J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 1, 338– 345 (1982).
- 138. Marco, J. F. Espectroscopías de electrones para análisis de superficies. *Cons. Super. Investig. Científicas* **1**, 1–53 (2004).
- 139. Greczynski, G. & Hultman, L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Prog. Mater. Sci.* **107**, 100591 (2020).
- 140. Marco, J. F. Espectroscopía Mössbauer: principios y aplicaciones. *Inst. Química-Física Rocasolano CSIC- Madrid* **1**, (2007).
- Xia, Z., An, L., Chen, P. & Xia, D. Non-Pt Nanostructured Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Synthesis, Catalytic Activity and its Key Factors. *Adv. Energy Mater.* 6, 1600458 (2016).
- 142. Gmbh, G. Manual Half Cell HZ-PP03. *Gaskatel* **1**, 1–10 (2013).
- 143. West, R. C. Electrical Conductivity of Aqueous Solutions. in *Handbook of Chemistry, and Physics* 221 (1989).
- 144. Cabrera, L., Gutiérrez, S., Herrasti, P. & Reyman, D. Sonoelectrochemical synthesis of magnetite. *Phys. Procedia* **3**, 89–94 (2010).
- 145. Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W. & Winardi, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Adv. Powder Technol.* **23**, 328–333 (2012).
- 146. Kazeminezhad, I., Mosivand, S. & Farbod, M. Effect of Growth Parameters on Structure of Electrooxidized Fe3O4 Magnetic Nanoparticles. *Curr. Nanosci.* **7**, 819–824 (2011).
- 147. Zhao, X., Shi, Y., Wang, T., Cai, Y. & Jiang, G. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *J. Chromatogr. A* **1188**, 140–147 (2008).
- 148. Keyhanian, F., Shariati, S., Faraji, M. & Hesabi, M. Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Arab. J. Chem.* **9**, S348–S354

(2016).

- 149. Park, J. Y. *et al.* Salt effects on the physical properties of magnetite nanoparticles synthesized at different NaCl concentrations. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **367**, 41–46 (2010).
- 150. Saragi, T., Depi, B. L., Butarbutar, S., Permana, B. & Risdiana. The impact of synthesis temperature on magnetite nanoparticles size synthesized by co-precipitation method. *J. Phys. Conf. Ser.* **1013**, 012190 (2018).
- 151. Baumgartner, J. *et al.* Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.* **12**, 310–314 (2013).
- 152. Samanta, A. & Raj, C. R. A new approach for the synthesis of electrocatalytically active CoFe2O4 catalyst for oxygen reduction reaction. *J. Electroanal. Chem.* **847**, 113183 (2019).
- Kim, Y. Il, Kim, D. & Lee, C. S. Synthesis and characterization of CoFe2O4magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Phys. B Condens. Matter* **337**, 42– 51 (2003).
- 154. Vago, E. R. & Calvo, E. J. Electrocatalysis of oxygen reduction at Fe3O4 , oxide electrodes in alkaline solutions. *Electroanal. Chem* **339**, 41–67 (1992).
- 155. Kriksunov, L. B. & Macdonald, D. D. Potential-pH Diagrams for Iron in Supercritical Water. *Corros.* **53**, 605–611 (1997).
- 156. Laouini, E. *et al.* Electrochemical behaviour of Fe x Co3-x O4 with (x = 0, 1, 2 and 3) oxides thin film electrodes in alkaline medium. *J. Appl. Electrochem.* **39**, 2469–2479 (2009).
- 157. Fletcher, S. Tafel slopes from first principles. *Solid State Electrochem* **13**, 537–549 (2009).
- 158. Letters, N. Monodisperse MxFe3-xO4 (M = Fe, Cu, Co, Mn) Nanoparticles and Their Electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction. 4, 4–9 (2013).
- 159. Ionenkristalle, E. Der. Über die Auflösung von Oxyden in verdünnten Säuren Ein Beitrag zur Elektrochemie der Ionenkristalle. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **7**, 158–181 (1956).
- Vago, Ernesto R.; Calvo, E. J. Electroreduction of Oxygen on Fe3O4 Electrodes. Part 2-Rotating Ring-Disc Electrode Studies and Mechanism. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91, 2323–2329 (1995).
- M, Y., Zorzano, K. B., Buisman, C. J. N. & Weijma, J. Magnetite synthesis from ferrous iron solution at pH 6 . 8 in a continuous stirred tank reactor. *Water Sci. Technol.* 77, 1870–1878 (2018).
- 162. White, A. R. T. F., Peterson, M. L. & Hochella, M. F. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1859–1875 (1994).
- 163. Henderson, M. A. & Irwin, M. G. Reporting Physisorption data for Gas/solid Systems. *pure Appl. Chem.* **54**, 2201–2218 (1982).
- 164. Jagiello, J. & Thommes, M. Comparison of DFT characterization methods based on N2, Ar, CO2, and H2 adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon N. Y.* **42**, 1227–1232 (2004).
- 165. Shang, L. *et al.* Well-Dispersed ZIF-Derived Co,N-Co-doped Carbon Nanoframes through Mesoporous-Silica-Protected Calcination as Efficient Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Adv. Mater.* **28**, 1668–1674 (2016).
- 166. Wan, K. *et al.* Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **165**, 566–571 (2015).
- 167. Jaouen, F., Lefèvre, M., Dodelet, J. P. & Cai, M. Heat-treated Fe/N/C catalysts for O2 electroreduction: Are active sites hosted in micropores? *J. Phys. Chem. B* **110**, 5553–5558 (2006).
- 168. Lezanska, M., Pietrzyk, P. & Sojka, Z. Investigations into the structure of nitrogen-containing CMK-3 and OCM-0.75 carbon replicas and the nature of surface functional groups by spectroscopic and sorption techniques. *J. Phys. Chem. C* **114**, 1208–1216 (2010).
- 169. Liu, Q., Zhang, H., Zhong, H., Zhang, S. & Chen, S. N-doped graphene/carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **81**, 313–

320 (2012).

- 170. Jaouen, F., Charreteur, F. & Dodelet, J. P. Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs. Importance of the Disordered Phase of the Carbon Support. *J. Electrochem. s* **153**, A689–A698 (2006).
- 171. Negro, E. *et al.* Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs. Importance of the Disordered Phase of the Carbon Support. "*Applied Catal. B, Environ.* **166–167**, 75–83 (2015).
- 172. Osmieri, L. *et al.* Fe-N/C catalysts for oxygen reduction reaction supported on different carbonaceous materials. Performance in acidic and alkaline direct alcohol fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **205**, 637–653 (2017).
- 173. Wang, Z. *et al.* Enhancing lithium–sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide. *Nat. Commun.* **5**, 5002 (2014).
- 174. Yang, D. *et al.* Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon N. Y.* **47**, 145–152 (2009).
- 175. Kumar, N. A. *et al.* Plasma-assisted simultaneous reduction and nitrogen doping of graphene oxide nanosheets. *J. Mater. Chem. A* **1**, 4431–4435 (2013).
- 176. Báez, D. *et al.* Reduced Graphene Oxides: Influence of the Reduction Method on the Electrocatalytic Effect towards Nucleic Acid Oxidation. *Nanomaterials* **7**, 168 (2017).
- 177. Kabir, S., Artyushkova, K., Serov, A. & Atanassov, P. Role of Nitrogen Moieties in N-Doped 3D-Graphene Nanosheets for Oxygen Electroreduction in Acidic and Alkaline Media. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 11623–11632 (2018).
- 178. Schulenburg, H. *et al.* Catalysts for the Oxygen Reduction from Heat-Treated Iron(III) Tetramethoxyphenylporphyrin Chloride: Structure and Stability of Active Sites. *J. Phys. Chem. B* **107**, 9034–9041 (2003).
- 179. Palade, P. *et al.* Structural, Magnetic, and Mössbauer Investigation of Ordered Iron Nitride with Martensitic Structure Obtained from Amorphous Hematite Synthesized via the Microwave Route. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 2958–2966 (2017).
- Mamtani, K. *et al.* Evolution of N-Coordinated Iron–Carbon (FeNC) Catalysts and Their Oxygen Reduction (ORR) Performance in Acidic Media at Various Stages of Catalyst Synthesis: An Attempt at Benchmarking. *Catal. Letters* **146**, 1749–1770 (2016).
- 181. Olson, T. S., Pylypenko, S., Fulghum, J. E. & Atanassov, P. Bifunctional oxygen reduction reaction mechanism on non-platinum catalysts derived from pyrolyzed porphyrins. *J. Electrochem. Soc.* **157**, 54–63 (2010).
- 182. Li, J.-C. *et al.* N-doped carbon nanotubes containing a high concentration of single iron atoms for efficient oxygen reduction. *NPG Asia Mater.* **10**, e461–e461 (2018).
- Jiang, W. J. *et al.* Understanding the High Activity of Fe-N-C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe3C Nanoparticles Boost the Activity of Fe-Nx. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3570– 3578 (2016).
- 184. Gupta, S. *et al.* Engineering Favorable Morphology and Structure of Fe-N-C Oxygen-Reduction Catalysts through Tuning of Nitrogen/Carbon Precursors. *ChemSusChem* **10**, 774–785 (2017).
- Tylus, U. *et al.* Elucidating Oxygen Reduction Active Sites in Pyrolyzed Metal-Nitrogen Coordinated Non-Precious-Metal Electrocatalyst Systems. *J. Phys. Chem. C* **118**, 8999–9008 (2014).
- 186. Li, B. *et al.* Fe-N4 complex embedded free-standing carbon fabric catalysts for higher performance ORR both in alkaline & acidic media. *Nano Energy* **56**, 524–530 (2019).
- Sgarbi, R. *et al.* Oxygen reduction reaction mechanism and kinetics on M-NxCy and M@N-C active sites present in model M-N-C catalysts under alkaline and acidic conditions. *J. Solid State Electrochem.* 1–26, (2019).
- 188. Wei, X. *et al.* Highly-defective Fe-N-C catalysts towards pH-Universal oxygen reduction reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **263**, 118347 (2020).
- 189. Chen, X. et al. MOF-Derived Isolated Fe Atoms Implanted in N-Doped 3D Hierarchical Carbon
as an Efficient ORR Electrocatalyst in Both Alkaline and Acidic Media. ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 25976-25985 (2019).

- 190. Gokhale, R., Chen, Y., Serov, A., Artyushkova, K. & Atanassov, P. Direct synthesis of platinum group metal-free Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochem.* commun. 72, 140-143 (2016).
- 191. Brocato, S., Serov, A. & Atanassov, P. pH dependence of catalytic activity for ORR of the non-PGM catalyst derived from heat-treated Fe-phenanthroline Shayna. *Electrochim. Acta* 87, 361-365 (2013).
- 192. Bard, A. J. Inner-sphere heterogeneous electrode reactions. Electrocatalysis and photocatalysis: The challenge. J. Am. Chem. Soc. 132, 7559-7567 (2010).
- 193. Subramanian, N. P., Greszler, T. A., Zhang, J., Gu, W. & Makharia, R. Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics. J. Electrochem. Soc. 159, B531-B540 (2012).
- 194. Gileadi, E. Physical electrochemistry fundamentals, techniques and applications. (2011).
- 195. Gulppi, M. A. et al. Optimizing the reactivity of surface confined cobalt N4- macrocyclics for the electrocatalytic oxidation of l-cysteine by tuning the Co(II)/(I) formal potential of the catalyst. Electrochim. Acta 126, 37-41 (2014).
- 196. Gutierrez, C., Silva, J. F., Pavez, J., Bedioui, F. & Zagal, J. H. Inverted Linear Correlation Between the Catalytic Activity of Iron Phthalocyanines and the Formal Potential of the Catalyst in the Electrooxidation of I-Cysteine. *Electrocatalysis* 3, 153–159 (2012).
- 197. Silva, N. et al. Probing the Fen+/Fe(n-1)+ redox potential of Fe phthalocyanines and Fe porphyrins as a reactivity descriptor in the electrochemical oxidation of cysteamine. J. Electroanal. Chem. 819, 502-510 (2018).
- 198. Ma, R. et al. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. npj Comput. Mater. 5, 78 (2019).
- 199. Niwa, H. et al. X-ray absorption analysis of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells. J. Power Sources 187, 93-97 (2009).
- 200. Jaouen, F. et al. Oxygen reduction activities compared in rotating-disk electrode and proton exchange membrane fuel cells for highly active FeNC catalysts. *Electrochim. Acta* 87, 619–628 (2013).
- 201. Neverlin, K. C., Gu, W., Jorne, J. & Gasteiger, H. A. Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC. J. Electrochem. Soc. 153, (2006).
- 202. Aghazadeh, M. One-step cathodic electrosynthesis of surface capped Fe3O4 ultra-fine nanoparticles from ethanol medium without using coating agent. Mater. Lett. 211, 225-229 (2018).
- 203. Karimzadeh, I., Aghazadeh, M., Doroudi, T., Ganjali, M. R. & Kolivand, P. H. Electrochemical preparation and characterization of chitosan-coated superparamagnetic iron oxide (Fe3O4) nanoparticles. Mater. Res. Innov. 8917, 1-9 (2017).
- 204. Starowicz, M. et al. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size. J. Nanoparticle Res. 13, 7167-7176 (2011).
- 205. Franger, S., Berthet, P. & Berthon, J. Electrochemical synthesis of Fe3O4 nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. J. Solid State Electrochem. 8, 218-223 (2004).
- 206. Ibrahim, M., Serrano, K. G., Noe, L., Garcia, C. & Verelst, M. Electro-precipitation of magnetite nanoparticles: An electrochemical study. *Electrochim. Acta* 55, 155–158 (2009).
- 207. Cabrera, L., Gutierrez, S., Menendez, N., Morales, M. P. & Herrasti, P. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. *Electrochim. Acta* 53, 3436–3441 (2008).
- 208. Martínez, L. J. et al. Adsorption of chromium(VI) onto electrochemically obtained magnetite nanoparticles. Int. J. Environ. Sci. Technol. 12, 4017-4024 (2015).
- 209. Melnig, V. & Ursu, L. Poly(amidehydroxyurethane) template magnetite nanoparticles

109

electrosynthesis: I. Electrochemical aspects and identification. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 2509–2523 (2011).

- 210. Ahniyaz, A. *et al.* Preparation of iron oxide nanocrystals by surfactant-free or oleic acid-assisted thermal decomposition of a Fe(III) alkoxide. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 781–787 (2008).
- 211. Liu, N., Wu, D., Wu, H., Liu, C. & Luo, F. A versatile and 'green' electrochemical method for synthesis of copper and other transition metal oxide and hydroxide nanostructures. *Mater. Chem. Phys.* **107**, 511–517 (2008).
- Fajaroh, F., Setyawan, H., Widiyastuti, W. & Winardi, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Adv. Powder Technol.* 23, 328–333 (2012).
- 213. Karami, H. & Chidar, E. Pulsed-electrochemical synthesis and characterizations of magnetite nanorods. *Int. J. Electrochem. Sci* **7**, 2077–2090 (2012).
- 214. Mosivand, S., Monzon, L. M. A., Ackland, K., Kazeminezhad, I. & Coey, J. M. D. The effect of organics on the structure and magnetization of electro-synthesised magnetite nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **15**, 1795 (2013).
- 215. Marín, T., Montoya, P., Arnache, O. & Calderón, J. Influence of Surface Treatment on Magnetic Properties of Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Electrochemical Method. *J. Phys. Chem. B* **120**, 6634–6645 (2016).
- 216. Marín, T., Ortega, D., Montoya, P., Arnache, O. & Calderón, J. A new contribution to the study of the electrosynthesis of magnetic nanoparticles: the influence of the supporting electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* **44**, 1401–1410 (2014).
- 217. Ying, T. Y., Yiacoumi, S. & Tsouris, C. An electrochemical method for the formation of magnetite particles. *J. Dispers. Sci. Technol.* **23**, 569–576 (2002).
- 218. Rodríguez-López, A. *et al.* Electrochemical synthesis of magnetite and maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses. *J. Nanoparticle Res.* **14**, 993 (2012).
- Manrique-Julio, J., MacHuca-Martinez, F., Marriaga-Cabrales, N. & Pinzon-Cardenas, M. Production of magnetite by electrolytic reduction of ferric oxyhydroxide. *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 81–85 (2016).
- 220. Gopi, D., Thameem Ansari, M. & Kavitha, L. Electrochemical synthesis and characterization of cubic magnetite nanoparticle in aqueous ferrous perchlorate medium. *Arab. J. Chem.* **9**, S829–S834 (2016).
- 221. Karimzadeh, I., Aghazadeh, M., Ganjali, M. R., Doroudi, T. & Kolivand, P. H. Preparation and characterization of iron oxide (Fe3O4) nanoparticles coated with polyvinylpyrrolidone/polyethylenimine through a facile one-pot deposition route. *J. Magn. Magn. Mater.* **433**, 148–154 (2017).
- 222. Karimzadeh, I. *et al.* A novel method for preparation of bare and poly(vinylpyrrolidone) coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Mater. Lett.* **179**, 5–8 (2016).
- 223. Tang, S. *et al.* Facile synthesis of Fe3O4@PPy core-shell magnetic nanoparticles and their enhanced dispersity and acid stability. *Mater. Des.* **121**, 47–50 (2017).
- 224. Karimzadeh, I., Dizaji, H. R. & Aghazadeh, M. Preparation, characterization and PEGylation of superparamagnetic Fe3O4 nanoparticles from ethanol medium via cathodic electrochemical deposition (CED) method. *Mater. Res. Express* **3**, 1–11 (2016).
- 225. Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J. & Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **116**, 3594–3657 (2016).
- 226. Kone, I. *et al.* Hierarchical Porous Carbon Doped with Iron/Nitrogen/Sulfur for Efficient Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 20963–20973 (2017).
- 227. Zhang, G., Chenitz, R., Lefèvre, M., Sun, S. & Dodelet, J. P. Is iron involved in the lack of stability of Fe/N/C electrocatalysts used to reduce oxygen at the cathode of PEM fuel cells? *Nano Energy* **29**, 111–125 (2016).
- 228. Hossen, M. M., Artyushkova, K., Atanassov, P. & Serov, A. Synthesis and characterization of

110

high performing Fe-N-C catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources* **375**, 214–221 (2018).

- Negro, E. *et al.* Fe-N supported on graphitic carbon nano-networks grown from cobalt as oxygen reduction catalysts for low-temperature fuel cells. *Appl. Catal. B Environ.* **166–167**, 75–83 (2015).
- 230. Żamani, P. *et al.* Electrospun iron-polyaniline-polyacrylonitrile derived nanofibers as nonprecious oxygen reduction reaction catalysts for PEM fuel cells. *Electrochim. Acta* **139**, 111–116 (2014).
- 231. Zhang, X. *et al.* Tailor-made metal-nitrogen-carbon bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries via controllable MOF units. *Energy Storage Mater.* **17**, 46–61 (2019).
- 232. Yuan, X. *et al.* Effects of cobalt precursor on pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole as electrocatalyst toward oxygen reduction reaction. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 1–11 (2013).
- 233. Liu, B., Huang, B., Lin, C., Ye, J. & Ouyang, L. Porous carbon supported Fe-N-C composite as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline and acidic media. *Appl. Surf. Sci.* **411**, 487–493 (2017).
- 234. Gumeci, C. *et al.* Effect of pyrolysis pressure on activity of Fe-N-C catalysts for oxygen reduction. *J. Mater. Chem. A* **3**, 21494–21500 (2015).
- 235. Choi, C. H., Lee, S. Y., Park, S. H. & Woo, S. I. Highly active N-doped-CNTs grafted on Fe/C prepared by pyrolysis of dicyandiamide on Fe2O3/C for electrochemical oxygen reduction reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **103**, 362–368 (2011).
- 236. Zhang, H. *et al.* High-performance fuel cell cathodes exclusively containing atomically dispersed iron active sites. *Energy Environ. Sci.* **12**, 2548–2558 (2019).
- 237. Tran, T. N., Song, M. Y., Singh, K. P., Yang, D. S. & Yu, J. S. Iron-polypyrrole electrocatalyst with remarkable activity and stability for ORR in both alkaline and acidic conditions: A comprehensive assessment of catalyst preparation sequence. *J. Mater. Chem. A* **4**, 8645–8657 (2016).
- 238. Fu, X. *et al.* In Situ Polymer Graphenization Ingrained with Nanoporosity in a Nitrogenous Electrocatalyst Boosting the Performance of Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells. *Adv. Mater.* **29**, 1604456 (2017).
- 239. Dumont, J. H. *et al.* Nitrogen-Doped Graphene Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 1675–1682 (2019).
- 240. Kim, D. *et al.* Highly Graphitic Mesoporous Fe,N-Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Electrochemical Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 25337–25349 (2018).
- 241. Li, Q. *et al.* Nitrogen-Doped Carbon Vesicles with Dual Iron-Based Sites for Efficient Oxygen Reduction. *ChemSusChem* **10**, 499–505 (2017).
- 242. de Oliveira, M. A. C. *et al.* Iron(II) phthalocyanine (FePc) over carbon support for oxygen reduction reaction electrocatalysts operating in alkaline electrolyte. *J. Solid State Electrochem.* 1–12 (2020). doi:10.1007/s10008-020-04537-x
- 243. Zion, N., Cullen, D. A., Zelenay, P. & Elbaz, L. Heat-Treated Aerogel as a Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **59**, 2483–2489 (2020).
- 244. Anderson, A. B. *et al.* Activation Energies for Oxygen Reduction on Platinum Alloys: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1198–1203 (2005).
- 245. Martinaiou, I. *et al.* Activity and degradation study of an Fe-N-C catalyst for ORR in Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). *Appl. Catal. B Environ.* **262**, 118217 (2020).

## VIII. Anexo 1

Ánodo	Cátodo	Surfactante o electrolito	Concentración	Corriente	Voltaje	Tiempo y temperatura	Diámetro	referenci as
2x Grafito	acero (5x5 cm)	Fe(NO₃)₃ en etanol,	Fe(NO₃)₃ en etanol (2,4g al 96%, 4% agua),	5 mA/cm <sup>2</sup>	-	30min,25°C	3,2-7,4nm	202,203
Fe <sup>0</sup> (cilindro	<b>D</b> ±0	LiCl, H <sub>2</sub> O,	LiCL0.1M (100		-1,5 a	45 2500	4-6nm(5%H2O)	204
Fe <sup>0</sup>	Pt <sup>o</sup>	Ar(purga) NaCl, NaSO4, NaSCN, Na2S2O3, Na3Cit	NaCl(0,04M) NaSO₄(0,02M) NaSO₄(0,02M) NaSCN(0,002M) Na2S2O3(0,02M) Na3Cit(0,003M)	- 50mA	5V	30min, 25°C	45-70nm	205
Pt <sup>0</sup>	Carbón vítreo(0,07cm <sup>2</sup> )	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , etanol.	Et/H2O(0,01- 0,16M), Fe(NO3)3(0,02M)	30mA/cm <sup>2</sup>	20-60V	25°C (agitación magnética)	6,2nm	206
Fe <sup>0</sup> (2cm <sup>2</sup> )	Fe <sup>0</sup> (4cm <sup>2</sup> )	Me4NCI	Me4NCI(0,04M)	10- 200mA/cm <sup>2</sup>	1-5V	30min, 60°C	19-33nm(3-5V) 25-23nm(50 150)	207, 208
Fe <sup>0</sup> (alambre 130x 0,57mm), calomelano	Pt <sup>o</sup> (140mmx1mm)	N2(purga), Na2S2O3, NaOH(pH10), PAmHU	N2(purga), Na2S2O3(0,02M) PAmHU (0,1% p/p)	2,15; 4,3; 8,6; 19,4; 30,20 mA/cm <sup>2209</sup>	-1,4 a 1,4V (20mV/s)	25°C	6-42nm	209
Fe <sup>0</sup>	Ni <sup>0</sup>	2-metoxietanol, LiCl, Ácido oleico	LiCl(0,035%p/p), Ácido oleico(0,0035M)	0,25A	-	25°C	4,5-5,7nm	210
Fe <sup>0</sup> (23x13x0,25mm )	Fe <sup>0</sup> (23x13x0,25mm)	H2O(miliQ)	-	70µA/cm <sup>2</sup>	1,5V a 25V	6h-10h	400nm	211
Fe <sup>0</sup> (23x13x0,25mm ر	Fe <sup>0</sup> (23x13x0,25mm)	FeSO <sub>4</sub> , NaOH	FeSO4(0,072M)	205 a 415 μA/cm²		12h, 25°C	18,7-22,5nm	212
Fe <sup>0</sup> (2ánodos) Fe <sup>0</sup>	Fe <sup>0</sup> (2cátodos) Fe <sup>0</sup>	CTAB PVP Tritonx100 Glicerol KOH NaCl	CTAB (5g/L) PVP(5g/L) Tritonx100 (5g/L) Glicerol (5g/L) KOH (4M) NaCl(1g/dm <sup>3</sup> )	3 a 200 mA/cm <sup>2</sup> 50mA/cm <sup>2</sup>	-	24h, 45°C 2, 3, 4, 30, 45, 90 min	67-900nm (nanorods) 20-30nm	213 132
	- 044					0 a 80°C,	15 a180nm(Dif.°C)	146
<u>Fe<sup>0</sup>(1x1cm)</u> Fe <sup>0</sup> (1cm <sup>2</sup> )	Fe <sup>u</sup> (1x4cm)	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> NCI Na2SO4 Tiourea(Tu), Propilamina(PA), Butanoato de sodio(Bu), B-ciclodextrina (β- CD), Bromuro de tetrabutilamonio (TBA)	C4H12NCI(0,04M) Na2SO4(0,25M) Tiourea(0,04M) Propilamina(PA) Butanoato de sodio(Bu) (0,04M), B-ciclodextrina (β- CD) (0,04M), Bromuro de tetrabutilamonio(TB A) (0,04M)		<u>3 a 31V</u> 5V	30min 60°C, 30min	49-75°C(Dif.Volt) 25-500nm (70nm>TBA)	214
Carbon Steel bar (AISI-SAE 1006)	Pt <sup>0</sup>	NaCl NaOH (CH₃)NCl Etanol HCl Ácido oleico	NaCl (0,05m) NaOH(2M) (CH3)4NCl (0,04M) Etanol:H2O(1:1) HCl (0,5M) Ácido oleico (40%p/p)	100mA cm-1	-0,6 a 0,6V	25°C, 10min	7,9-10,6nm 11,5-13,1nm	215, 216
Fe <sup>0</sup> (2cm <sup>2</sup> )	Fe <sup>0</sup> (8cm <sup>2</sup> )	Etanol, Me₄NCl	Me₄NCl(0,04- 0,08-0,12M)	100mA/ cm <sup>2</sup>		60°C, 30min(sonicar)	22,4-26nm	144
Fe <sup>0</sup> (23x13mm)	Fe <sup>0</sup> (23x13mm)	H2O(mili-Q)	H <sub>2</sub> O(mili-Q)	205- 415µA/cm <sup>2</sup>		25°C, 60°C	18,7nm	212
Fe <sup>0</sup> (7,6x4,8cm)	Fe <sup>0</sup> (7,6x4,8cm)	NaCl, CaCl2, MgCl2, CuCl2	NaCI(0,1%p/p, CaCl2(50ppm), MgCl2(50ppm), CuCl2(25-50- 75ppm)	0,01 a 0,133A	-	940s, 30- 90°C	1µm	217
Fe <sup>0</sup> (3cm <sup>2</sup> )	Fe <sup>0</sup> (3cm <sup>2</sup> )	NaCl,	NaCl(0,04M),	200 a 1000mA/dm <sup>2</sup>	-	60 -88°C	26nm	33
Fe <sup>0</sup> (1cm <sup>2</sup> )	Fe <sup>0</sup> (2cm <sup>2</sup> )	KCI	KCI(0,5M)	-	-0,7 a 0,3 (ánodo),	2 a 5s(ánodo) 1 a 3s(cátodo)	27-32nm	218
								112

## Tabla 16. Métodos de síntesis electroquímicos de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

					-1,4 a - 1,2 (cátodo)			
carbon-Steel (9,2x6,2cmx1m m)	carbon-Steel (9,2x6,2cmx1mm)	NaCl	NaCI(0,04M)	2 a 20m mA/cm <sup>2</sup>	-	25°C, (150rmp)	540-560nm	219
Fe <sup>0</sup> (1x1cm <sup>2</sup> )	Fe <sup>0</sup> (1x1cm <sup>2</sup> )	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0,01- 0,1-1M)	40, 50 y 60m mA/cm <sup>2</sup>	-	27°C, 30 y 45min	18-35nm	220
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVP/PEI) 2 Electrodos de grafito	Fe <sup>0</sup>	FeCl2, Fe(NO3)3, Etanol, PVP, PEI	FeCl2 (1,6g/L), Fe(NO3)3(3,4g/L),, PVP(0,5g/L), PEI(0,5g/L),	10mA/cm <sup>2</sup>	-	27°C, 30min	10-12nm	221
(Fe3O4/PVP) 2 Electrodos de grafito	Fe <sup>0</sup>	FeCl2, Fe(NO3)3, PVP (Mw=4000)	FeCl <sub>2</sub> y Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2:1, sol 0,1M), PVP (1g/L)	10mA/cm <sup>2</sup>	-	25°C, 30min	10-15nm	222
(Fe₃O₄@PPy) Lámina de Ag⁰	Lámina de Ag <sup>o</sup>	NaCl, NP's, pirrol, H2O mili-Q, etanol	NaCl(7mmol), NP's(10mmol), Pirrol(35mmol), H2O mili-Q(10mL), Etanol(20mL)	1,0mA/cm <sup>2</sup>	-	50°C, 30min	(Tk: 10 nm aprox Def)	223
2x Grafito	acero (5x5 cm)	[FeCl2/Fe(NO3)3](	FeCl <sub>2</sub> /Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (0,01M,1:2),					
		1:2), etanol,+ PEG(4000)	etanol PEG(1g/L)	2A/cm <sup>2</sup>	-	20min,	8nm(sinPEG) 12nm(con PEG)	224

**Tabla 17.** Superficie BET aparente de distintos catalizadores reportados en literatura.

Catalizadores	S <sub>вет</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referencia	año
SBA-15+ FePc	1508	118	2017
ZIF-8- Fe-polyacrylonitrile	751-1277	225	2016
SBA-15+FeTMPP	1190	68	2013
FeNSC@SiO <sub>2</sub> + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1148	226	2017
MOF- ZIF-8 -FeAc	1140	227	2016
PANI+ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +FeCl <sub>3</sub> 1:0.5 (45nm)	1.062.3	Tesis	2020
PANI+ CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +FeCl <sub>3</sub> 1:0.5 (38nm)	1.096.2	Tesis	2020
SBA-15+ FeCl <sub>3</sub>	647-886	166	2015
K1-3001+ FeCl₃	650-860	32	2011
FePPy-SiQ <sub>2</sub>	780	166	2015
	560	228	2018
Carbon black N330	199	82	2010

Catalizadores	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	Referencia	Año
PANI+ Fe3O4+FeCl3 1:0,5 (45nm)	0.53	Tesis	2020
PANI+ CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +FeCl <sub>3</sub> 1:0,5 (38nm)	0.75	Tesis	2020
EDTA-Fe/C 950°C	0.26-0.73	190	2016
Fe/TPTZ/C 900°C	0.66-0.90	229	2015
Fe-PANI-PAN 850°C	0.69-1.09	230	2014
MNC-MoFs 700-900°C	0.72-1.47	231	2019
Co-PPv-TsOH/ Cabot 800°C	0.83	232	2013
Fe-N/C (C: MPC, CNS, MWCNT, and AB)	0.90-1.20	172	2016
Fe/NG/C 1000°C	1.10	169	2012
Fe / 6-Chloropyridazin-3-amine /C-black 600-900°C	1.25-1.37	233	2017
FeAc- Ketjenblack 800°C	1.33-1.64	234	2015
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> //DAAPyr/ SiO <sub>2</sub>	1.44-1.53	39	2015

Tabla 18. Valores reportados en literatura de I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> mediante espectroscopía Raman.

**Tabla 19.** Valores reportados en literatura de concentraciones relativas de sitios  $Fe-N_x$  y N-grafíticos.

Catalizadores	%Fe-N	%N-Grafítico	ref	Año
Fe- nicarbazin	19	15	92	2018
NCB+ Fe(NO₃)₃	17.3-19.7	13.5-15.0	228	2018
PANI+ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +FeCl <sub>3</sub> 1:0,5 (45nm)	16.0	18.0	Tesis	2020
EDTA-Fe/C 950°C	15.2	14.0	190	2016
Fe /6-Chloropyridazin-3-amine /C-black 600- 900°C	0.91	1.75	233	2017
SBA-15+ tetrapyridylporphyrin iron (III) chlorine	0.60	10.1	69	2013
FeCl <sub>3</sub> -SBA-CNTs-900°C	0.5	6.6	235	2011
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> //DAAPyr/ SiO <sub>2</sub>	0.32	-	39	2015
Fe-N/C (C: MPC, CNS, MWCNT, and AB)	0.30	10-17	172	2017
Fe/NG/C 1000°C		0.42	169	2012

Tabla 20. Valores reportados en literatura de potenciales de onset en medio ácido y básico.

Catalizadores	E <sub>onset</sub> medio ácido [V vs RHE]	E <sub>onset</sub> medio básico [V vs RHE]	Ref	Año
(TKK) Pt/C 20% p/p	1.001		236	2019
(TKK) Pt/C 20% p/p	_	0.96	237	2016
Fe-N-C-Phen-PANI	0.921	-	238	2017
(TKK) Pt/C 20% p/p	1.001		236	2019
NP+PANI+ FeCl₃ (1:0,5) 45nm 1000°C (B-1)	0.844	1.005	Tesis	2020
FePc-SBA-15 800°C	0.830	-	118	2017
Fe-SBA-15 800°C	0.830	-	53	2017
Fe/NrGO 850°C	-	1.100	239	2019
Fe(NO₃)₃ SBA-15	-	1.04	240	2018
NP+PANI+ FeCl₃ (1:0,5) 45nm 900°C	0.808	1.025	Tesis	2020
Fe₃C@NVG-800	_	1.022	241	2017
FePen/MWCNT 800°C	0.930	1.00	172	2018
Fe- nicarbazin	0.88	0.99	92	2018
FeNSC@SiO2+ Fe(NO₃)₃	-	0.97	226	2017
FePc/Carbon Black and CNT	_	0.95	242	2020
FeP/aerogel 850°C		0.92	243	2019

Catalizadores	E₄ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Ref	Año
Pt/C 20% p/p	10,0	200	2013
Pt/C 20% p/p	23,0	244	2005
FeAc / carbon black/950°C	8,9	200	2013
FeAc/PANI/800°C	10,5	245	2019
NP+PANI+ FeCl <sub>3</sub> (1:0,5) 45nm 1000°C ( <i>B-1</i> )	11,6	Tesis	2020
FePc / SBA-15/800°C	13,9	53	2017

 Tabla 21. Energías de activación obtenidas en celdas combustibles para la reducción de O2.