

Mejora de la eficiencia de materiales catódicos para pilas de combustible de electrolito polimérico

Efficiency improvement of cathodic materials
for polymer electrolyte fuel cells



Maximina Luis Sunga

Trabajo de Fin de Máster

Curso 2018/19

Máster en Química

Universidad de La Laguna

**Tutores: Gonzalo García Silvestro
Elena Pastor Tejera**

Índice

Resumen	1
Glosario de abreviaturas	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Clasificación de las pilas de combustible	5
1.2 Pilas de combustible de electrolito polimérico	5
1.3 Reacción de reducción de oxígeno	7
1.3.1 Materiales grafénicos como catalizadores.....	9
1.4 Fundamento de las técnicas de caracterización fisicoquímica	11
1.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX).....	11
1.4.2 Análisis elemental	12
1.4.3 Difracción de rayos X (DRX)	12
1.4.4 Espectroscopía Raman	13
1.4.5 Espectroscopía de infrarrojo – reflectancia total atenuada (ATR)	14
1.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	15
1.5 Fundamento de las técnicas de caracterización electroquímica	15
1.5.1 Voltamperometría lineal (LSV) y voltamperometría cíclica (VC).....	16
1.5.2 Electrodo de disco-anillo rotatorio	17
1.5.3 Aproximación de Tafel.....	20
3. EXPERIMENTAL	23
3.1 Reactivos y disoluciones	23
3.2 Limpieza del material	23

3.3	Síntesis de materiales	25
3.3.1	Síntesis de óxido de grafeno (GO)	25
3.3.2	Síntesis de óxido de grafeno reducido con tiourea (SN-rGO) y tiocianato amónico (SCN-rGO).....	26
3.3.3	Tratamiento térmico	26
3.4	Equipos, instrumentos y condiciones de análisis	28
3.4.1	Caracterización fisicoquímica	28
3.4.2	Caracterización electroquímica	29
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1.	Caracterización fisicoquímica	33
4.2.	Caracterización electroquímica	47
4.3.	Análisis comparativo de los resultados	58
5.	CONCLUSIONES	61
6.	BIBLIOGRAFÍA	63

Resumen

En el presente Trabajo de Fin de Máster se sintetizaron diferentes materiales grafénicos (MGs) dopados con azufre y nitrógeno y sometidos a tratamientos térmicos para el estudio de su actividad electrocatalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía de barrido electrónico y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (SEM/EDX), análisis elemental (AE), espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia total atenuada (ATR) y análisis termogravimétrico (TGA). Además, la actividad electrocatalítica hacia la RRO fue evaluada mediante las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de barrido lineal (LSV) empleando un electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE). La respuesta electroquímica indica que los materiales dopados con heteroátomos libres de metales presentan una buena actividad electrocatalítica hacia la vía de 4 electrones de la RRO en medio alcalino.

Abstract

In the present work different graphene materials (GMs) doped with heteroatoms and subjected to heat treatment were synthesized to study their electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction (ORR). The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray technique (SEM / EDX), elemental analysis (AE), infrared spectroscopy - attenuated total reflectance mode (ATR) and thermogravimetric analysis (TGA). In addition, the electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction (ORR) was evaluated using cyclic voltammetry (CV), linear scanning voltammetry (LSV) and rotating disk-ring electrode (RRDE) techniques. The electrochemical behaviour indicates metal-free materials doped with heteroatoms have a good electrocatalytic activity towards the 4-electron pathway for the RRO in alkaline medium.

Glosario de abreviaturas

AE: análisis elemental

AEMFC: pila de combustible de membrana de intercambio de aniones (*Anion Exchange Membrane Fuel Cell*)

AFC: pila de combustible alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)

ATR: espectroscopía de infrarrojos de Reflectancia Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)

CL: capa catalítica (*Catalyst Layer*)

DRX: difracción de rayos X

EDX: dispersión de energías de rayos X (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

GDL: capa difusora (*Gas Diffusion Layer*)

GFO: grupo funcional oxigenado

GO: óxido de grafeno (*Graphene Oxide*)

LSV: voltamperometría lineal (*Lineal Sweep Voltammetry*)

MCFC: pila de combustible de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

MG: material grafénico

ROH: reacción de oxidación de hidrógeno

RRDE: electrodo de disco-anillo rotatorio (*Rotating Ring-Disk Electrode*)

RRO: reacción de reducción de oxígeno

PAFC: pila de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

PEMFC: pila de combustible de membrana de intercambio de protones (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

RDS: etapa determinante de la velocidad (*Rate Determining Step*)

rGOTT: óxido de grafeno reducido tratado térmicamente

SCN-rGO: óxido de grafeno reducido con tiocianato

SCN-rGOTT: óxido de grafeno reducido con tiocianato tratado térmicamente

SEM: microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

SN-rGO: óxido de grafeno reducido con tiourea

SN-rGOTT: óxido de grafeno reducido con tiourea tratado térmicamente

SOFC: pila de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)

TGA: termogravimetría (*ThermoGravimetric Analysis*)

VC: voltamperometría cíclica

1. INTRODUCCIÓN

Las crecientes preocupaciones actuales sobre la contaminación global y el aumento de los requerimientos energéticos provocan un impulso en la búsqueda de fuentes de energía no contaminantes, encontrándose una atractiva alternativa en el empleo de hidrógeno como combustible para obtener energía eléctrica a partir de energía química.

El hidrógeno presenta el potencial de convertirse en un importante vector de energía en un futuro energético sostenible. Este argumento se sustenta en tres importantes puntos: en primer lugar, la posibilidad de almacenar electricidad a partir de las fuentes de energía renovables, como energía eólica y solar; en segundo lugar, la conversión a energía eléctrica aprovechable sin emisiones contaminantes; y, en tercer lugar, el uso de pilas de combustible de hidrógeno en unidades portátiles provocando un gran cambio en la generación de energía al favorecer los generadores pequeños y descentralizados [1].

Las celdas de combustible son capaces de convertir la energía química en electricidad y calor con una alta eficiencia para el suministro de muchas aplicaciones estacionarias y móviles [1]. Funcionan de forma continua, siempre y cuando sean suministrados un combustible y un oxidante (Figura 1). En este último aspecto, presentan similitud con los motores de combustión interna, pero la gran diferencia reside en que las pilas no requieren de una combustión por lo que no están sometidas al ciclo de Carnot.

La eficiencia de los motores de combustión se encuentra limitada por el rendimiento máximo del ciclo de Carnot, que se obtiene de la relación entre la energía mecánica ganada a partir de la energía calorífica empleada:

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1 \quad (1.1)$$

Esta eficiencia depende de la temperatura de los focos caliente y frío, pero en la práctica el comportamiento es diferente y las eficiencias alcanzadas son menores.

Por el contrario, la máxima eficiencia teórica de una pila de combustible es la relación entre la energía libre de Gibbs (la energía teóricamente disponible para generar un trabajo) y la entalpía (la energía total contenida en el combustible).

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (1.2)$$

Por ello, las pilas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot y por ello pueden alcanzar eficiencias superiores a los motores de combustión interna [2].

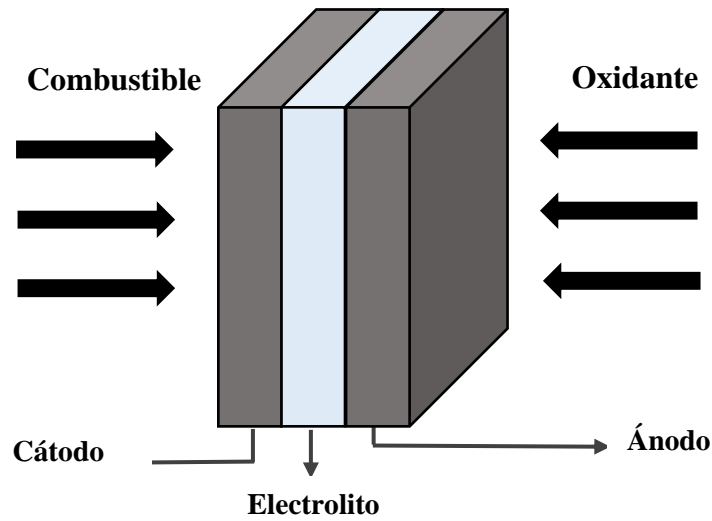


Figura 1. Esquema de una pila de combustible

La tecnología de la pila de combustible presenta las ventajas de una alta eficiencia de conversión de energía, baja contaminación e independencia del agotamiento de los combustibles fósiles. Se han logrado grandes avances respecto a los materiales, diseño y fabricación; sin embargo, la comercialización generalizada de la mayoría de pilas de combustible está limitada por problemas de coste y durabilidad [3].

Estos problemas están estrechamente relacionados con la velocidad de las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH) y, sobre todo, la reducción de oxígeno (RRO) que requieren la presencia de catalizadores que incrementen su velocidad. Los catalizadores basados en platino y sus aleaciones son los más activos, pero su alto coste y escasez hacen necesaria la búsqueda de materiales alternativos que sean eficientes, duraderos y económicos.

Además, cabe destacar que la velocidad de reducción del oxígeno en medio alcalino es más rápida que en medio ácido, por lo que no se requiere el empleo de metales nobles haciendo posible el uso de materiales más abundantes y económicos como catalizadores catódicos [4]. Los catalizadores para la RRO libres de metales basados en materiales carbonosos dopados con heteroátomos se consideran materiales prometedores para reemplazar a los catalizadores de Pt [5].

1.1 Clasificación de las pilas de combustible

Las pilas de combustible que pueden encontrarse se diferencian en cuanto al electrolito empleado y la temperatura de operación. Los tipos predominantes de pilas de combustible son los siguientes:

- Pila de combustible alcalina (AFC, *Alkaline Fuel Cell*).
- Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*).
- Pila de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) o de aniones (AEMFC, *Anion Exchange Membrane Fuel Cell*).
- Pila de combustible de carbonato fundido (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*).
- Pila de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxid Fuel Cell*).

Las AFCs y PEMFCs funcionan a temperaturas inferiores a 100°C, mientras que todos los demás tipos de pilas de combustible requieren de temperaturas más altas para que sus electrolitos sean capaces de transportar iones [1].

1.2. Pilas de combustible de electrolito polimérico

Las PEMFCs (también conocidas como *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*) presentan un ánodo y un cátodo separado por una membrana polimérica transportadora de iones. Las especies electrónicas e iónicas generadas en el proceso circulan por vías separadas. Los electrones son conducidos a través de un circuito electrónico externo, mientras que los iones generados son transportados a través de una membrana polimérica. Esta membrana generalmente consiste en un polímero de intercambio iónico o un compuesto química y térmicamente estable que contiene un líquido conductor de iones con alto punto de ebullición [6].

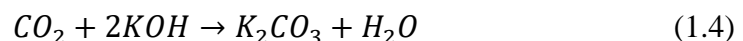
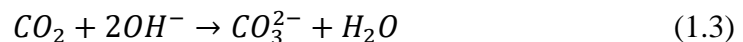
El mecanismo de funcionamiento de una PEMFC consiste en el suministro de hidrógeno a través del canal de flujo del ánodo, que se distribuye a la capa de catalizador (CL, *Catalyst Layer*) a través de la capa difusora de gases (GDL, *Gas Diffusion Layer*).

Las moléculas de hidrógeno se oxidan en la capa de catalizador del ánodo dando lugar a electrones y protones que, a su vez, son transportados al ánodo a través del circuito externo y la membrana polimérica, respectivamente. En la capa de catalizador del cátodo, las moléculas oxidantes se combinan con los protones y electrones produciendo agua [3].

Los descubrimientos y principales avances científicos en las últimas dos décadas, sobre todo respecto a las PEMFCs, han creado un interés renovado en las AFCs. Algunos limitantes previos, como la necesidad de emplear combustibles esencialmente puros, se han superado con el uso de una membrana polimérica como electrolito. Las expectativas consisten en que dentro de unos años la celda de combustible de electrolito polimérico alcalino se utilizará en numerosas aplicaciones energéticas [7].

Las pilas de combustible alcalinas se desarrollaron originalmente para aplicaciones espaciales por su alta eficiencia y robustez. En este campo, este tipo de pila se emplea para proporcionar energía y, al mismo tiempo, suministrar agua que puede potabilizarse al añadirse sales minerales. En electrolitos alcalinos, la cinética de la reacción de reducción del oxidante (RRO) es más eficiente que en electrolitos ácidos. Sin embargo, el electrolito alcalino y el CO₂ del aire reaccionan formando carbonato potásico dando lugar al envenenamiento del electrolito y la disminución de la velocidad de los iones OH⁻ causando la reducción del rendimiento de la pila. Por ello, en aplicaciones terrestres, el envenenamiento por CO₂ limita la vida útil de las AFC y uno de sus principales inconvenientes se relaciona con el empleo de electrolito líquido [6].

El electrolito líquido generalmente empleado es una disolución de KOH, muy sensible a la presencia de dióxido de carbono, causando una importante restricción operativa ya que se requieren bajas concentraciones de CO₂ en la corriente oxidante. Cuando se emplea aire en lugar de oxígeno, los iones hidroxilo pueden reaccionar con el CO₂ contenido en el aire formando K₂CO₃:



Esta reacción disminuye la concentración de iones hidroxilo disponibles para la reacción anódica y modifica la composición del electrolito reduciendo su conductividad iónica. Además, también produce la degradación de los electrodos ya que el carbonato se

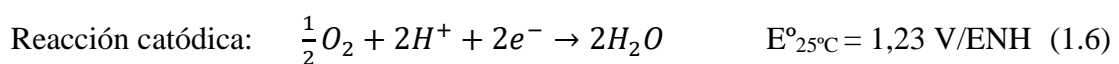
deposita sobre el catalizador interfiriendo con las reacciones de la pila, causando la disminución de su rendimiento y eficiencia.

Con el objetivo de solventar estos problemas, se presenta la posibilidad de emplear un electrolito polimérico sólido para reemplazar el electrolito líquido, desembocando en el desarrollo de pilas de combustible alcalinas basadas en electrolitos poliméricos conductores de aniones (AEMFCs) [8]. La idea principal detrás de emplear una membrana de intercambio aniónico en una AFC es mejorar la eficiencia y su vida útil, disminuyendo su degradación con el tiempo [9].

Las AEMFCs ofrecen importantes ventajas sobre otras celdas de combustible tales como su fácil manejo, baja temperatura de operación y una mejor cinética de reacción en los electrodos respecto a las condiciones ácidas. Esta alta eficiencia eléctrica permite el completo reemplazo de metales nobles como catalizadores causando una reducción de su coste económico. Como puede observarse, el funcionamiento de la pila en condiciones alcalinas ofrece importantes beneficios, especialmente para la reacción de reducción de oxígeno y, por tanto, su estudio puede dar lugar a un avance significativo en la tecnología de las pilas de combustible [7].

1.3 Reacción de reducción de oxígeno

En el ánodo de una pila de combustible de electrolito ácido, el hidrógeno se oxida liberando electrones y protones. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones y los protones para formar agua. Para que estas reacciones tengan lugar, los electrones producidos en el ánodo deben pasar a través de un circuito eléctrico hacia el cátodo y los protones deben pasar a través del electrolito.



La cantidad de energía contenida en un combustible que puede transformarse en electricidad viene determinada por la ecuación de la Energía Libre de Gibbs ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.8)$$

Y, por tanto, en los procesos de conversión energética siempre existen pérdidas irreversibles debido a la entropía, por lo que ΔG permite determinar la cantidad de trabajo útil que puede proporcionar una reacción además de la espontaneidad del proceso. Si ΔG es cero, no puede proporcionar trabajo; si es positivo, se requiere energía para la reacción; y si es negativo, la reacción es energéticamente favorable.

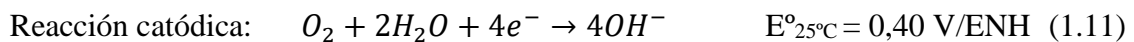
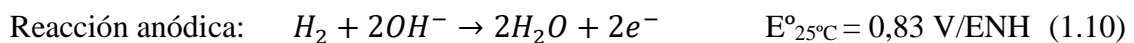
El intercambio de energía libre de Gibbs en condiciones estándar viene dado por:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.9)$$

donde ΔG es el intercambio de energía libre, n el número de moles de electrones involucrados, E es el potencial reversible y F la constante de Faraday.

Considerando que el valor teórico del potencial de la reacción (7) corresponde a 1,23 V frente al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), el número de electrones involucrados es 2 y la constante de Faraday ($96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), se obtiene que el valor de ΔG es -237 kJ/mol para la reacción (1.7) y, por tanto, es un proceso exotérmico.

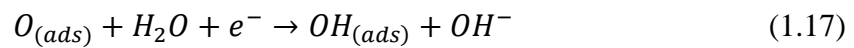
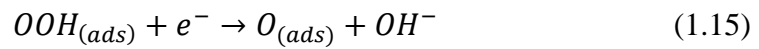
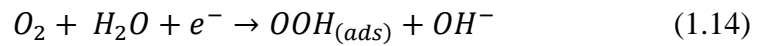
En el caso de una celda de combustible alcalina, las reacciones en cada electrodo son diferentes, pero la reacción global es la misma. En este medio los iones hidroxilo (OH^-) reaccionan con el hidrógeno en el ánodo, liberando electrones, agua y energía. Los electrones y el agua producidos reaccionan con el oxígeno en el cátodo dando lugar a nuevos iones hidroxilo (OH^-).



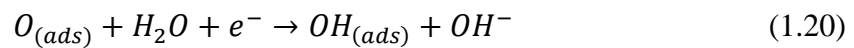
Para que esta reacción se produzca de forma continua, los iones OH^- deben poder atravesar el electrolito necesitándose el doble de hidrógeno que de oxígeno según la estequiometría. Por tanto, aunque el agua se consume en el cátodo, se crea dos veces más rápido en el ánodo [10].

La comprensión del mecanismo de la RRO de varios catalizadores puede proporcionar información para el diseño y desarrollo de estos dispositivos, así como facilitar el descubrimiento de nuevos catalizadores. Existen dos mecanismos comúnmente aceptados de esta reacción en medio alcalino [11]:

- Mecanismo asociativo general:



- Mecanismo disociativo general:



Las reacciones propuestas son mecanismos generales y en la discusión de resultados se propone, además del mecanismo general, la introducción de pasos elementales considerando los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica.

1.3.1 Materiales grafénicos como catalizadores

En las últimas décadas se han desarrollado diferentes materiales carbonosos para incrementar la estabilidad, conductividad eléctrica y/o el área superficial con el objetivo de emplearlos como soporte de electrocatalizadores. Entre todos ellos, el más prometedor es el grafeno debido a su elevada área superficial, alta conductividad eléctrica y estabilidad mejorada [12].

Por otro lado, el alto coste de los catalizadores metálicos nobles impide su uso a nivel práctico en pilas de combustible. Por ello, se requiere un catalizador eficiente para las reacciones de oxidación de hidrógeno y de reducción de oxígeno, que además sea de económico y altamente abundante. De esta manera, se ha buscado la reducción o reemplazo de la carga metálica tanto en el campo teórico como experimental.

Los materiales grafénicos dopados con heteroátomos presentan excelentes propiedades catalíticas debido a su estructura molecular, abundancia y gran estabilidad en medios alcalinos y ácidos [13]. El dopaje con P, B y N promueve la adsorción y escisión del enlace de O₂ debido a la polarización de carga del enlace entre el heteroátomo y el carbono. Por otra parte, la inserción de S en estructuras grafénicas con nitrógeno promueve la desorción de oxígeno adsorbido, provocando un aumento de la actividad catalítica hacia la RRO. El dopaje con diferentes átomos, como N y S, causa un efecto combinado de ambos dopantes en la reacción, afectando a parámetros como el potencial inicial de reducción, la densidad de corriente y el número de transferencia de electrones [11].

1.4 Fundamento de las técnicas de caracterización fisicoquímica

1.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX)

En la microscopía electrónica de barrido se emplea un haz de electrones (denominados electrones primarios) de alta energía para irradiar la muestra, produciendo la emisión de electrones secundarios y la reflexión de los propios electrones primarios (electrones retrodispersados). Las diversas señales son adquiridas por detectores adecuados para posteriormente ser procesadas para formar una imagen de la superficie de la muestra. Se requiere que las muestras analizadas sean conductoras eléctricas o estén recubiertas por una capa de material conductor [14].

Esta técnica se utiliza ampliamente para evaluar la morfología de los materiales sintetizados, obteniendo incluso una idea aproximada de su tamaño de partícula. Además, la existencia en la columna del microscopio electrónico de un detector de EDX, que mide el número y la energía de los fotones emitidos, permitirá conocer la composición química de la muestra y obtener información semicuantitativa [15]. Sin embargo, presenta limitaciones cuando se trata de la detección de elementos ligeros debido a su bajo rendimiento en la emisión de rayos X y, por ello, el N produce una respuesta muy débil que, además, suele aparecer solapada con la señal del carbono (Figura 2) dando lugar a una detección imprecisa del contenido en nitrógeno [16].

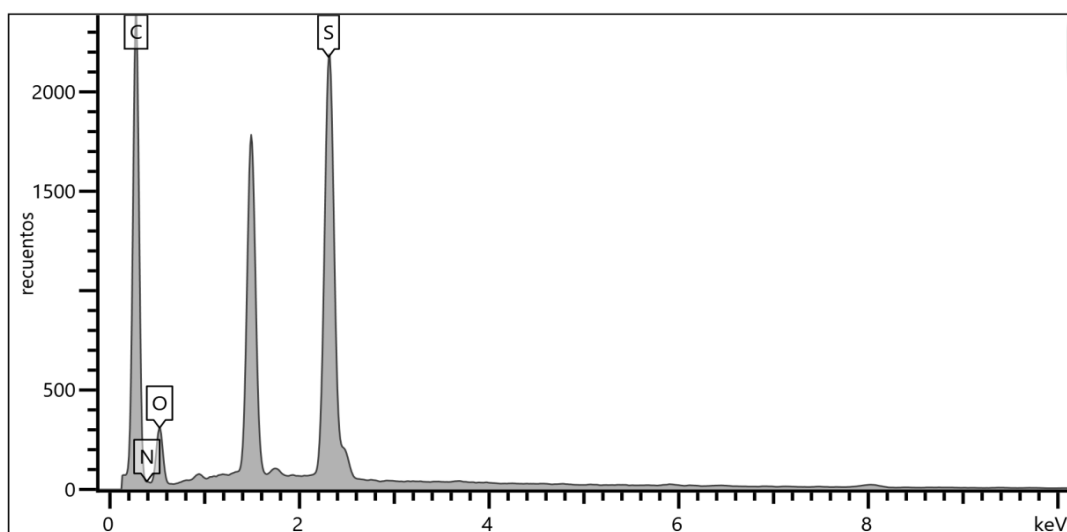


Figura 2. Ejemplo de solapamiento de las señales del carbono y el nitrógeno en EDX

1.4.2 Análisis elemental

Esta técnica permite la determinación del contenido porcentual de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre (C, N, H, S) presentes en las muestras analizadas. Puede aplicarse a muestras sólidas homogéneas volátiles, muestras líquidas volátiles y muestras líquidas viscosas tanto orgánicas como inorgánicas. El método se basa en la oxidación completa de la muestra transformándola en sus productos de combustión CO_2 , H_2O , NO_x y SO_x . Los compuestos resultantes son transportados mediante un gas portador (helio), a través de un tubo de reducción (transformándose el NO_x y SO_x en N_2 y SO_2 , respectivamente) para ser separados posteriormente mediante cromatografía de gases. Cada componente individual se determina con un detector de conductividad térmica. Los analizadores elementales emplean un catalizador de oxidación para asegurar la completa oxidación de la muestra, y un catalizador de reducción para efectuar la reducción necesaria y eliminar el exceso de oxígeno [17].

1.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica permite el estudio de la estructura de materiales cristalinos (Figura 3). El método más común consiste en medir la intensidad de difracción de rayos X de una muestra en polvo en función del ángulo de incidencia empleando un difractómetro. Permite determinar las diferentes fases cristalinas y el tamaño de los cristales de los materiales sintetizados. En esta técnica se irradia una muestra con un haz de rayos X emitidos desde un tubo de rayos X con una longitud de onda del mismo orden de magnitud a la separación interatómica del cristal, produciendo una serie de interferencias en concordancia de fase en ciertas direcciones del haz difractado según la ley de Bragg (1.22) [18]:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (1.22)$$

donde d es la distancia interplanar de la red cristalina, θ el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, n es un número entero (el orden de difracción) y, por último, λ la longitud de onda de los rayos X.

También permite calcular el tamaño promedio de cada capa (d') aplicando la ecuación de Debye-Scherrer (1.23) y suponiendo que las partículas son esféricas:

$$d' = \frac{k\lambda}{\cos \theta_{max} \beta_{2\theta}} \quad (1.23)$$

donde k depende de la forma de los cristales y es una constante, λ la longitud de onda de radiación empleada, $\theta_{m\acute{a}x}$ la posición angular del máximo de la línea de difracción y $\beta_{2\theta}$ el ancho a mitad de pico [15].

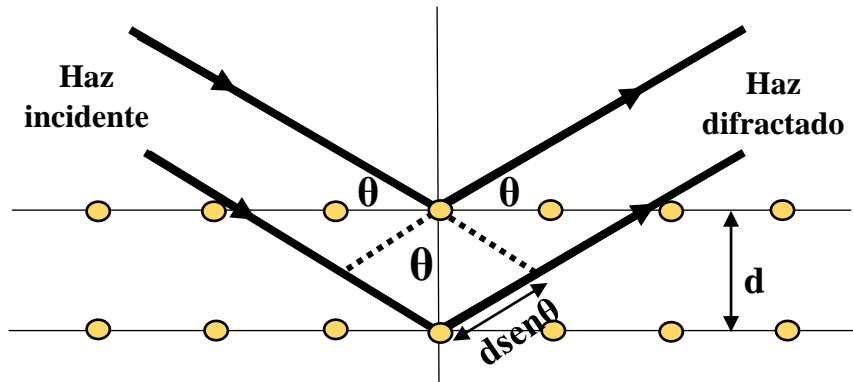


Figura 3. Esquema de difracción de rayos X en planos cristalinos sucesivos

1.4.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva basada en la dispersión inelástica de los fotones al interactuar con la materia, denominada dispersión Raman. Consiste en la incidencia de una onda electromagnética monocromática originada por un láser que excita las moléculas y átomos de la muestra [19]. Al relajarse, generalmente vuelve a su estado energético inicial emitiendo energía con la misma frecuencia que la radiación absorbida, lo que se conoce como emisión Rayleigh. Sin embargo, en algunos casos, al relajarse vuelve a un estado energético diferente al inicial liberando energía con una frecuencia ligeramente superior o inferior, causando el efecto anti-Stokes o Stokes, respectivamente. En esta técnica se mide la variación de la frecuencia energética entre la radiación incidente y la emitida por efecto Stokes o anti-Stokes, que es característica para cada material.

Esta técnica presenta especial utilidad para sistemas grafénicos ya que permite la identificación de dominios sp^2 y sp^3 de la muestra, además de mostrar los cambios estructurales tras un determinado tratamiento físico, químico y/o de dopado [20].

En los espectros Raman de los sistemas carbonosos y grafénicos pueden observarse dos bandas importantes: la banda D (de desorden o distorsión), situada en torno a $1300 - 1450 \text{ cm}^{-1}$, se encuentra fuertemente influenciada por impurezas y se asocia a la presencia de carbonos sp^3 ; y la banda G, situada a $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, se asocia a la presencia de carbonos sp^2 indicando la inclinación hacia una estructura gráfica. La relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D e I_G , respectivamente) indica el grado de desorden del material grafénico y, además, la relación del inverso de la dimensión de la lámina de grafeno en su plano basal, distancia intraplano (L_a), es proporcional a la relación I_D/I_G , las cuales están relacionadas por la siguiente ecuación:

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10})\lambda^4(I_D/I_G)^{-1} \quad (1.24)$$

donde λ es la longitud de onda del láser usado, mientras I_D e I_G son las intensidades de las bandas D y G del espectro Raman de un material determinado [21].

1.4.5 Espectroscopía de infrarrojo – reflectancia total atenuada (ATR)

La espectroscopía infrarroja se emplea para identificar materiales, determinar la composición de mezclas y proporcionar información útil para la deducción de la estructura molecular. Se basa en que las moléculas vibran a frecuencias específicas. Estas frecuencias se producen en la región IR del espectro electromagnético ($\sim 4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$). Cuando una muestra se irradia con un haz infrarrojo, la muestra absorbe la radiación con frecuencias correspondientes a las frecuencias de vibración molecular, transmitiendo el resto de la radiación incidente. La identificación de una sustancia es posible debido a que la estructura química de los materiales presenta vibraciones características generando espectros IR únicos, es decir, “huellas digitales” para cada material. Además, a partir de las frecuencias de las absorciones es posible determinar la existencia o ausencia de grupos funcionales en la estructura [22].

Entre las técnicas disponibles de espectroscopía de infrarrojo más comunes se encuentra la de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) en la que la radiación infrarroja incide en un cristal ATR transmisor con alto índice de refracción (Figura 4). En el cristal se producen múltiples reflexiones internas debido a su alto índice de refracción dando lugar a una onda evanescente sobre su superficie y, en consecuencia, produce un gran

aumento de la señal IR del material en estudio. La onda resultante se extiende a la muestra, que se mantiene en contacto con el cristal obteniéndose el espectro infrarrojo del analito [22].

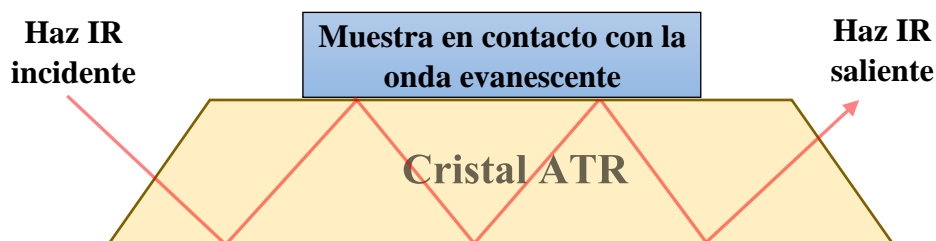


Figura 4. Interacción de la onda evanescente con la muestra

1.4.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, *ThermoGravimetric Analysis*) se emplea para estudiar la estabilidad térmica y composición de los materiales con la temperatura. Se registra la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, para lo que se emplea una termobalanza de alta precisión, un horno con sistema de medición de la temperatura y un sistema de atmósfera de gases. El resultado se obtiene como un termograma en el que se representa la variación de la masa frente al tiempo o la temperatura [23].

1.5 Fundamento de las técnicas de caracterización electroquímica

Las medidas en una celda electroquímica se utilizan ampliamente como herramienta de caracterización para determinar la actividad, selectividad y estabilidad de los electrocatalizadores hacia la RRO. Las medidas de actividad electrocatalítica realizadas en celdas de tres electrodos facilitan un estudio fundamental e intrínseco de los procesos químicos y electroquímicos que tienen lugar en el catalizador permitiendo, además, el estudio por separado de los procesos anódicos y catódicos mientras se controlan los procesos de difusión y convección [24].

1.5.1 Voltamperometría lineal (LSV) y voltamperometría cíclica (VC)

En la técnica LSV (*Lineal Sweep Voltammetry*) se aplica una diferencia de potencial que varía linealmente entre dos valores establecidos con el tiempo, registrando la respuesta del sistema en forma de corriente (Figura 5).

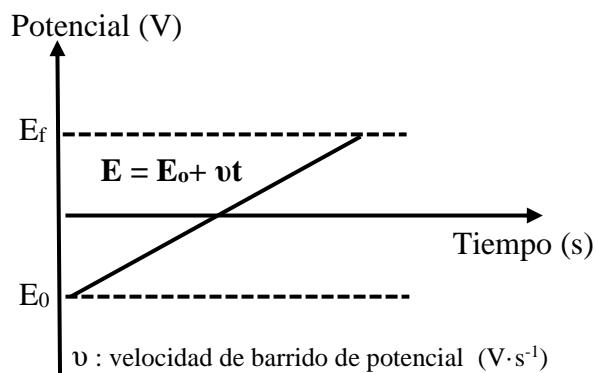


Figura 5. Variación del potencial con el tiempo en LSV.

En el caso de la técnica VC se aplica una rampa lineal y cíclica de potencial al electrodo de trabajo obteniendo los valores de corriente en cada momento (Figura 6). El potencial varía de forma lineal con el tiempo entre los límites de potencial establecidos [25]. En el barrido hacia potenciales positivos, el potencial (E) a un tiempo determinado (t) será:

$$E = E_0 + vt \quad (1.25)$$

mientras que el barrido de vuelta, hacia potenciales negativos será:

$$E = E_0 + v(2\tau - t) \quad (1.26)$$

donde E_0 es el potencial inicial, v es la velocidad de barrido, t el tiempo y τ el tiempo en el potencial de inversión del barrido.

La velocidad del barrido es fundamental ya que los procesos de transporte de masas y de transferencia de carga tendrán mayor o menor relevancia en función de esta. Si la velocidad de barrido es alta, los procesos de transporte de masas serán más relevantes; mientras que si se disminuye la velocidad de barrido, los procesos de transferencia de carga comenzarán a ser relevantes pudiendo llegar incluso a estados

cuasi-estacionarios [24]. Por ello, la voltamperometría cíclica permite el estudio de procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción, procesos característicos del electrolito y del propio electrodo y su superficie.

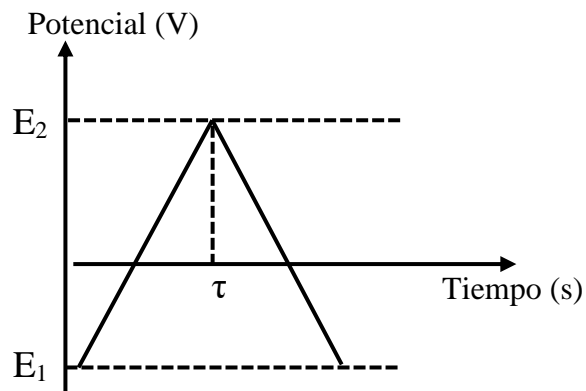


Figura 6. Variación del potencial con el tiempo en VC.

1.5.2 Electrodo de disco-anillo rotatorio

Se emplea comúnmente el electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE, *Rotating Ring-Disk Electrode*), que presenta la gran ventaja de superar la limitación de transferencia de masa y, por tanto, la evaluación cinéticamente controlada de la RRO [26].

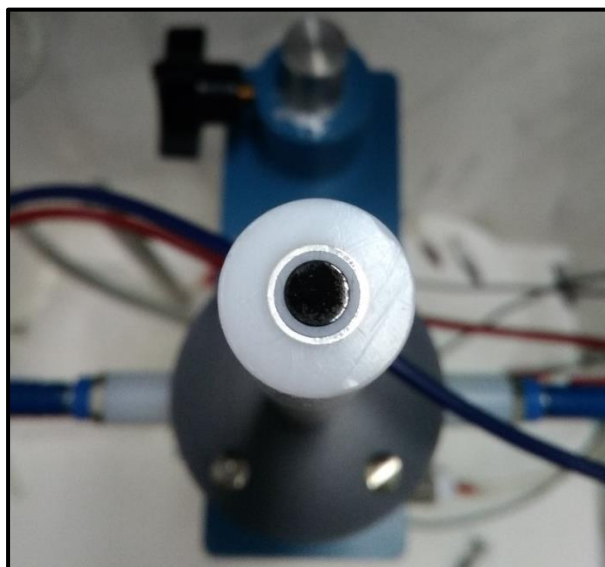


Figura 7. Electrodo de disco-anillo.

El electrodo de disco-anillo rotatorio (Figura 7) permite obtener un transporte de masas reproducible y controlado hacia el electrodo. Consiste en un electrodo de disco central, una barrera aislante delgada y un electrodo de anillo, los cuales rodean de forma secuencial el electrodo de disco formando círculos concéntricos. Durante la medida, ambos electrodos giran con la misma velocidad arrastrando la disolución del electrolito hacia su superficie y, debido a la fuerza centrífuga, lanza la disolución hacia fuera desde el centro en dirección radial (Figura 8). Esto facilita el estudio de la cinética de transferencia de carga incluso en los casos en que existan limitaciones de transporte de masa.

Además, las ecuaciones hidrodinámicas y la ecuación de convección-difusión de un sistema RRDE pueden resolverse de manera rigurosa para el estado estacionario [25]. Por tanto, proporcionan un transporte de masa uniforme, reproducible, controlable y calculable de especies electroquímicamente activas hacia y desde la superficie del electrodo. Los experimentos RRDE son útiles en el estudio de procesos multielectrónicos, cinéticas de transferencia electrónica, etapas de adsorción/desorción y mecanismos de reacción, particularmente para la RRO [26].

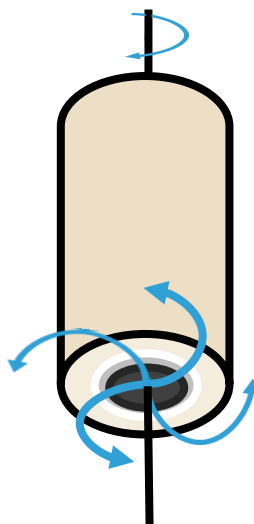


Figura 8. Rotación del electrodo de disco-anillo.

La velocidad de convección de la disolución aumenta al aumentar la velocidad de rotación del electrodo y, en consecuencia, la capa de difusión que se forma cerca de la superficie del electrodo de disco-anillo se vuelve más delgada. Por tanto, la velocidad de

difusión-convección del reactivo puede regularse controlando la velocidad de rotación del electrodo.

Para procesos electroquímicos donde la transferencia de carga es mucho más rápida que la difusión, la densidad de corriente limitante de difusión-convección viene dada por la ecuación de Levich [27]:

$$I = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad (1.27)$$

donde F es la constante de Faraday, n el número de electrones y C^* la concentración de reactivo en el electrolito.

La representación de I frente a $\omega^{1/2}$ permite determinar si un proceso electroquímico está controlado por el transporte de masa o presenta una cinética de transferencia de carga lenta y un control mixto. Para sistemas con control mixto suele representarse la ecuación inversa, la ecuación de Koutecky-Levich (1.28) [28]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^*} + \frac{1}{I_k} \quad (1.28)$$

donde la corriente observada es la suma de dos términos de corriente. En el primer sumando aparece la corriente limitada únicamente por el transporte de masa (ecuación 1.28) y en el segundo sumando se introduce la corriente cinética, I_k , que es la corriente que corresponde cuando el proceso solo está limitado por la transferencia de carga en la interfase electrodo-disolución.

Además, al incorporar un anillo metálico, generalmente de platino, aislado del electrodo de disco, puede emplearse como un segundo electrodo independiente al que aplicar potenciales distintos a los del disco. Así, resulta útil para detectar productos formados en el electrodo disco (aunque su uso se requiere de un bi-potenciostato, ver más adelante), y por ello suele emplearse habitualmente para el estudio de la RRO, ya que permite la detección de la formación de peróxido de hidrógeno, el principal intermedio de dicha reacción.

El porcentaje de corriente debida a la formación de peróxido de hidrógeno con respecto a la corriente total viene dado por:

$$\% HO_2^- = \frac{I_r}{I_d + \frac{I_r}{N}} \quad (1.29)$$

donde I_r es la corriente del anillo, I_d la corriente del disco y N la eficiencia colectora del anillo.

Además de determinar el porcentaje de peróxido de hidrógeno formado, también puede emplearse para determinar el número de electrones transferidos (n) durante la reacción [26]:

$$n = \frac{4 \cdot I_d}{I_d + \frac{I_r}{N}} \quad (1.30)$$

1.5.3 Aproximación de Tafel

La densidad de corriente registrada en un sistema electroquímico corresponde a la suma de las densidades de corriente de todos los procesos anódicos y catódicos. Esta densidad de corriente dependerá del sobrepotencial aplicado en función a la ecuación de Butler-Volmer [28]:

$$j = j_a - j_c = j_o \left[\exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1.31)$$

Esta expresión se aplica a procesos sencillos donde la transferencia electrónica es la etapa limitante de la velocidad de reacción. En ella, j_a y j_c corresponden a las densidades de corriente anódica y catódica, respectivamente; j_o es la densidad de corriente de intercambio, α el coeficiente de transferencia de carga (valor comprendido entre 0 y 1), F la constante de Faraday, R la constante universal de los gases, T la temperatura y η el sobrepotencial aplicado.

A sobrepotenciales elevados esta ecuación se simplifica debido a que una de las densidades de corriente tiende a 0, llegando a las denominadas aproximaciones de Tafel:

$$j = j_a = j_o \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) = j_o \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (1.32)$$

$$j = j_c = -j_o \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}\right) = j_o \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (1.33)$$

donde β_a y β_c son los denominados coeficientes de Tafel.

En conclusión, a altos sobrepotenciales se establece una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente. Generalmente, en procesos electroquímicos complejos de varias etapas se observa una dependencia empírica entre el sobrepotencial y la densidad de corriente a altos sobrepotenciales de forma similar a la aproximación de Tafel, cumpliéndose la denominada ley de Tafel [28]:

$$\eta = a + b \log_{10}(j) \quad (1.34)$$

o escrita de otra forma:

$$j_a = j_o \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) ; j_c = j_o \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad (1.35)$$

donde α y β son los coeficientes de transferencia electrónica aparentes que dependen del mecanismo de las reacciones que ocurren en los electrodos, que pueden comprender varias etapas. El coeficiente de transferencia puede tomar valores comprendidos entre 0 y la unidad [29].

De la representación del logaritmo de la densidad de la corriente frente al sobrepotencial puede obtenerse el coeficiente b , llamado pendiente de Tafel. La pendiente de Tafel es un parámetro cinético que depende principalmente de la etapa limitante de la velocidad de reacción y del número de etapas químicas previas. Por lo tanto, es una gran herramienta para la obtención de información de los mecanismos de reacción que tienen lugar [30].

2. OBJETIVOS

Los objetivos de este Trabajo de Fin de Máster son los siguientes:

- Sintetizar óxido de grafeno (GO) mediante el método de Hummers modificado para su empleo como precursor en la síntesis de materiales grafénicos que actúen como catalizadores libres de metales para la reacción de reducción de oxígeno (RRO).
- Sintetizar óxidos de grafeno reducido (rGOs) empleando tiourea y tiocianato amónico como agentes reductores y dopantes del material grafénico.
- Realizar la caracterización por medio de diferentes técnicas fisicoquímicas de los materiales sintetizados en este trabajo.
- Evaluar la respuesta electroquímica hacia la RRO en medio alcalino de los catalizadores sintetizados empleando un electrodo de disco-anillo rotatorio.
- Profundizar en el trabajo experimental de un laboratorio de investigación en las áreas de Electroquímica y de Materiales, reforzando y poniendo en práctica las competencias adquiridas en el Máster en Química.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y disoluciones

A continuación, se detallan los reactivos utilizados empleados en el laboratorio:

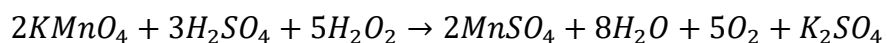
- Permanganato potásico. 99-100%. Panreac. KMnO_4 , $M = 158,04 \text{ g/mol}$.
- Peróxido de hidrógeno. 30 % P/V, 110 Vols. Foret. H_2O_2 , $M = 34,01 \text{ g/mol}$.
- Ácido sulfúrico. 95-97 %. Merck, 1 L = 1,84 Kg, EMSURE, $M = 98,08 \text{ g/mol}$.
- NaOH. 99,99 %. Sigma Aldrich. Trace Metal, Pellets.
- Nafion®. 5 wt %. Sigma Aldrich. Lower aliphatic alcohol and water, 15-20 % en agua, $d = 0,874 \text{ g/mL}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Grafito. Sigma Aldrich. $M = 12,01 \text{ g/mol}$, powder $220 \mu\text{m}$ Synthetic.
- Tiourea. 99 %. Riedel-de Haën. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, $M = 76,12 \text{ g/mol}$.
- Tiocianato amónico. 99 %. Honeywell. NH_4SCN , $M = 76,12 \text{ g/mol}$.
- Argón. 99,999 %. Alpha GAZ. Air liquide.
- Oxígeno. 99,995 %. Alpha GAZ. Air liquide.
- Hidrogeno/nitrógeno. 5% H_2 / 95% N_2 . Alpha GAZ. Air liquide.
- Agua ultra pura ($18,2 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$; Milli-Q, Millipore)

3.2 Limpieza del material

El material debe limpiarse correctamente con el fin de evitar posibles problemas de contaminación y errores en los resultados obtenidos.

En primer lugar, debe enjuagarse todo el material de vidrio con agua desionizada. A continuación, se sumerge en una disolución oxidante de KMnO_4 (0,1 % en medio alcalino) manteniéndose durante 24 h. El permanganato potásico permite eliminar

posibles impurezas orgánicas gracias a su alto poder oxidante. A continuación, se recupera el permanganato para poder ser reutilizado y se lava el material con una disolución de peróxido de hidrógeno (30 % v/v) a la que se añade ácido sulfúrico en una proporción 10:85:5 (peróxido de hidrógeno : agua : ácido sulfúrico) con el objetivo de reducir las especies que no fueron eliminadas por oxidación y poder eliminar los restos de permanganato adheridos al vidrio según la reacción:



Por último, todo el material es enjuagado abundantemente con agua ultra pura caliente.

3.3 Síntesis de materiales

3.3.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

La síntesis de óxido de grafeno (GO, Graphene Oxide) se ha llevado a cabo mediante el método de Hummers modificado [31], que se encuentra estandarizado en el grupo de investigación de Ciencias de las Superficies y Electrocatálisis de la Universidad de La Laguna.

En primer lugar, se prepara un baño de agua-hielo sobre un agitador magnético en una campana de extracción. En un matraz Erlenmeyer se añaden los siguientes reactivos: 1 g de grafito, 30 mL de H_2SO_4 (96 %) y 3,5 g de KMnO_4 . Esta mezcla se mantiene en agitación durante 1 h a 40 °C, observándose un cambio de color de castaño oscuro a castaño claro. A continuación, se añaden 52 mL de agua ultra pura manteniendo la temperatura a 95 °C con agitación durante 15 minutos. Finalmente, se añaden 140 mL de agua ultra pura y 1,25 mL de peróxido de hidrógeno al 30 % (p/v). La disolución se mantiene en agitación durante 24 horas para llevar a cabo la exfoliación del óxido de grafito formado.

Por último, se lava el GO con agua ultra pura mediante lavados de 10 minutos en centrífuga a 3000 rpm hasta la obtención de un pH entre 6 y 7 del líquido sobrenadante. Por último, la suspensión de GO obtenida se deposita en una placa de Petri (Figura 9.a) y se deja secar durante 24 h a 60 °C. Se obtiene el GO en forma de lámina (Figura 9.b).

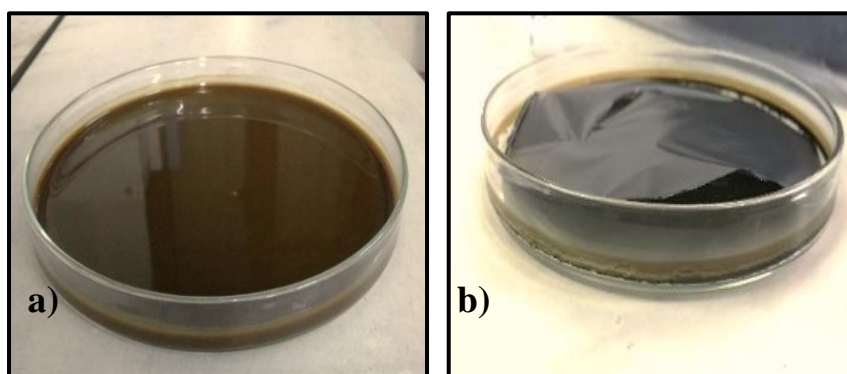


Figura 9. Óxido de grafeno antes (a) y después del secado (b).

3.3.2 Síntesis de óxido de grafeno reducido con tiourea (SN-rGO) y tiocianato amónico (SCN-rGO)

Para realizar esta síntesis se emplean como agentes reductores y dopantes de nitrógeno y azufre, tiourea y tiocianato amónico obteniendo los materiales denominados SN-rGO y SCN-rGO, respectivamente. En primer lugar, en un vaso de precipitados se dispersan 0,40 g de GO en 40 mL de agua ultra pura empleando un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. En otro vaso de precipitados se dispersan de la misma manera 10,7 mmoles del agente reductor en 40 mL de agua ultra pura.



Figura 10. Autoclave empleado en las síntesis.

Posteriormente, se adiciona la dispersión del vaso con el agente reductor en el vaso con la suspensión de GO, introduciendo la disolución resultante en un reactor hidrotérmico (Figura 10) de 125 mL y sometiéndolo a 160 °C durante 10 h en la estufa. Tras esto, el contenido del reactor es dispersado mediante un baño de ultrasonidos realizando 3 lavados de 15 minutos en una centrífuga a 3000 rpm. La suspensión obtenida se deposita en una placa de Petri y se deja secar durante 24 h a 60 °C en estufa. Se obtiene el óxido de grafeno reducido en forma de polvo muy fino.

3.3.3 Tratamiento térmico

El GO, SCN-rGO y SN-rGO fueron sometidos a un posterior tratamiento térmico obteniendo los catalizadores rGOTT, SCN-rGOTT y SN-rGOTT, respectivamente.

Para poder realizar el tratamiento térmico a los materiales debe limpiarse el horno para eliminar posibles residuos. Para ello, se lava con detergente y se enjuaga abundantemente con agua ultra pura para, posteriormente, efectuar un tratamiento térmico de limpieza aplicando una rampa de 20 °C/min hasta alcanzar 150 °C y mantener durante 15 minutos.

Los catalizadores se someten al tratamiento térmico en un horno tubular (Figura 11) bajo atmósfera reductora con un flujo de gas 5 % H₂/95 % N₂ de 103,3 mL/min. Tras el procedimiento de limpieza se introduce el material en una barquilla y se aplica una rampa de 5 °C/min hasta llegar a 200 °C. Se mantiene dicha temperatura durante 30 minutos y vuelve a aplicarse una rampa de 5 °C/min hasta 700 °C manteniendo durante una hora. Tras finalizar el tratamiento, se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Aquí tienes que definir los nombres



Figura 11. Muestra en una barquilla de cerámica en el horno tubular .

3.4 Equipos, instrumentos y condiciones de análisis

3.4.1 Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados en este trabajo se realizó en las instalaciones del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna, a excepción de la caracterización por espectroscopía Raman, que fue llevada a cabo en colaboración con el Laboratorio de Espectroscopía Láser del Departamento de Física de la ULL.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX)*

En este caso la determinación se lleva a cabo en un microscopio de barrido (SEM) ZEISS EVO 15 con resolución de 2 nm con microanalizador de energía dispersiva de rayos X (EDX) Oxford X-MAX de 50 mm². Para preparar la muestra, se dispersan 2 mg en 500 µL de agua ultra pura y se depositan 100 µL en un portamuestra metálico pulido previamente. Por último, se introduce en la estufa a 60 °C durante 30 minutos para su secado.

- *Análisis elemental*

Esta caracterización se realiza en un analizador elemental CNHS FLASH EA 1112. Para obtener una determinación cuantitativa fiable, significativa y reproducible es fundamental que la muestra se encuentra libre de trazas de disolventes o impurezas, además de presentar un elevado grado de homogeneización.

- *Difracción de rayos X*

Se efectuó en un difractómetro de rayos X marca PANalytical X'Pert-Pro para muestras en polvo que opera aplicando un haz de Cu-K_α ($\lambda = 0,15406$ nm) sobre la muestra, con un radio de 200 mm y ángulo de incidencia de 6 °, generado a 40 kV y 20 mA. Los difractogramas obtenidos se midieron en un rango de 10 a 100 valores de 2 theta.

- *Espectroscopía Raman*

La caracterización por espectroscopía Raman se llevó a cabo en un espectrómetro Renishaw confocal Raman Microscope, modelo inVia. Todas las medidas se realizaron con un láser de excitación con una longitud de onda de 532 nm en un rango de número de onda entre 100 y 3200 cm^{-1} .

- *Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier - ATR*

El análisis se desarrolla en un espectrómetro Bruker IFS 66/S y el cristal ATR empleado fue el diamante. La adquisición del espectro no implica una preparación compleja, se realiza de forma rápida y sin pérdida o modificación de la muestra. Los espectros se registraron desde 500 hasta 4500 cm^{-1} realizando 64 barridos a una resolución de 8 cm^{-1} .

- *Análisis termogravimétrico (TGA)*

El análisis termogravimétrico se realiza en un analizador térmico simultáneo (TG/DSC) Discovery SDT 650 de Ta Instruments. Los análisis fueron efectuados con 3-5 mg de muestra empleando la técnica SDT Hi-Res™ de TA Instruments debido a la inestabilidad térmica de los materiales. Esta técnica se diferencia de las técnicas de control alternativas en que la velocidad de calentamiento de la muestra se modifica de forma dinámica y continua en función a los cambios en la velocidad de descomposición de la muestra con el objetivo de optimizar tanto la resolución como el tiempo de cambio de peso de análisis. Las muestras fueron sometidas a calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. El análisis se realizó bajo atmósfera de N_2 empleando un caudal de 50 mL/min.

3.4.2 Caracterización electroquímica

Las medidas en RRDE se llevaron a cabo por voltamperometría de barrido lineal y voltamperometría cíclica, empleándose un bipotenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302N controlado por el software Nova 1.10 y conectado a un módulo controlador de la velocidad de rotación del electrodo de disco-anillo rotatorio PINE.

- *Verificación de la limpieza de la celda*

Para comprobar la limpieza de la celda y el buen funcionamiento del electrodo de referencia antes de realizar las medidas se realiza una voltamperometría cíclica (VC) empleando como electrodo de trabajo un alambre de Pt policristalino. El voltamperograma se realiza en un rango de potencial de 0,07 V a 1,50 V a una velocidad de barrido de 200 mV/s en atmósfera inerte de argón tras burbujear durante 20 minutos. Considerando que el perfil electroquímico del platino ha sido profundamente estudiado, puede utilizarse para comprobar la ausencia de impurezas en la celda y que el electrodo de referencia funcione correctamente.

- *Determinación de la ventana de trabajo*

Se realizó una voltamperometría cíclica desde -0,90 V hasta 2,00 V a una velocidad de 10 mV/s para determinar el intervalo de potencial en el que los materiales sintetizados son estables para llevar a cabo el estudio de la RRO.

- *Condiciones de operación*

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en medio alcalino (NaOH 0,1 M). Se emplea una celda electroquímica con cinco bocas esmeriladas en la parte superior (Figura 12). Como electrodo de referencia se utiliza un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) y como electrodo auxiliar una barra de carbón vítreo de 25 mm de altura y 3 mm de diámetro sujeto por la parte superior con un alambre de oro. Como electrodo de trabajo se utiliza un RRDE, con un anillo de platino y un disco de carbón vítreo de 0,196 cm² de área sobre el que se deposita el material grafénico a estudiar. En todas las medidas fueron depositados 20 µL de la tinta de trabajo sobre el disco de carbón vítreo del RRDE.

La preparación de la tinta se realiza en un Eppendorf con 2 mg del material de estudio adicionando 500 µL de agua ultrapura y 15 µL de Nafion®. A continuación, se dispersa la mezcla en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Finalmente, se depositan 20 µL de la suspensión obtenida en el electrodo y se seca bajo una corriente de nitrógeno.

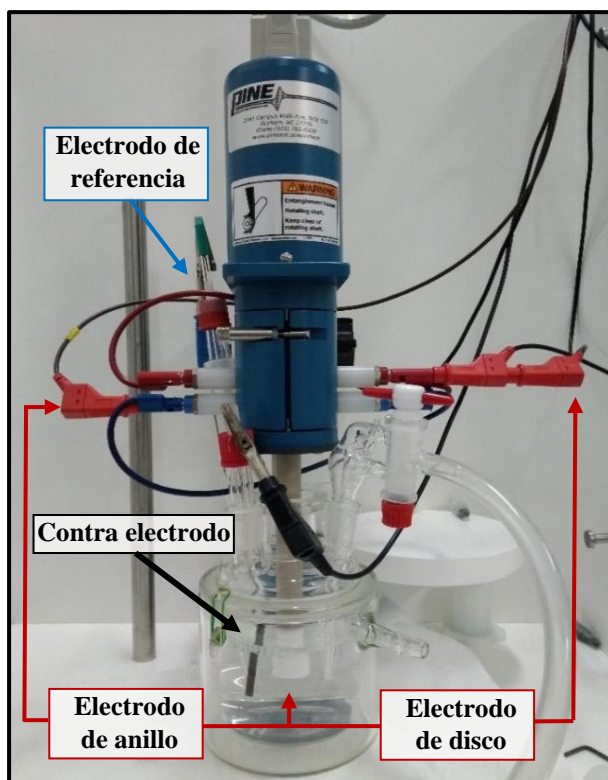


Figura 12. Sistema de la celda con el electrodo de disco-anillo empleado en las medidas

En primer lugar, se realiza la medida de todos los materiales aplicando una voltamperometría cíclica entre 0,0 V a 1,0 V a 20 mV/s en atmósfera inerte de argón. A continuación, para el estudio de la RRO, se realiza una voltamperometría lineal en un rango de potencial entre 1,0 V a 0,0 V a una velocidad de 5 mV/s a diferentes velocidades de rotación (2500, 1600, 900, 600 y 400 rpm). Se mantuvo el potencial del anillo a 1.2 V y las medidas se efectuaron en ausencia y presencia de oxígeno a potencial controlado a 0,4 V con las mismas condiciones de operación para la posterior corrección de posibles contribuciones de corrientes capacitivas.

En todos los experimentos se empleó el software NOVA 1.10 de Metrohm Autolab.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización fisicoquímica

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX)*

Las imágenes obtenidas con el SEM muestran la topografía superficial de la muestra a partir de los electrones retrodispersados obtenidos al incidir con el haz de electrones.

La Figura 13 recoge las imágenes SEM de los materiales a menor aumento donde ya se aprecian diferencias entre los materiales sintetizados; y la Figura 14 presenta imágenes a mayor aumento para un estudio de la morfología más detallado. En las figuras superiores se encuentran el GO, SCN-rGO y SN-rGO, y en las inferiores, los respectivos materiales tratados térmicamente (rGOTT, SCN-rGOTT y SN-rGOTT).

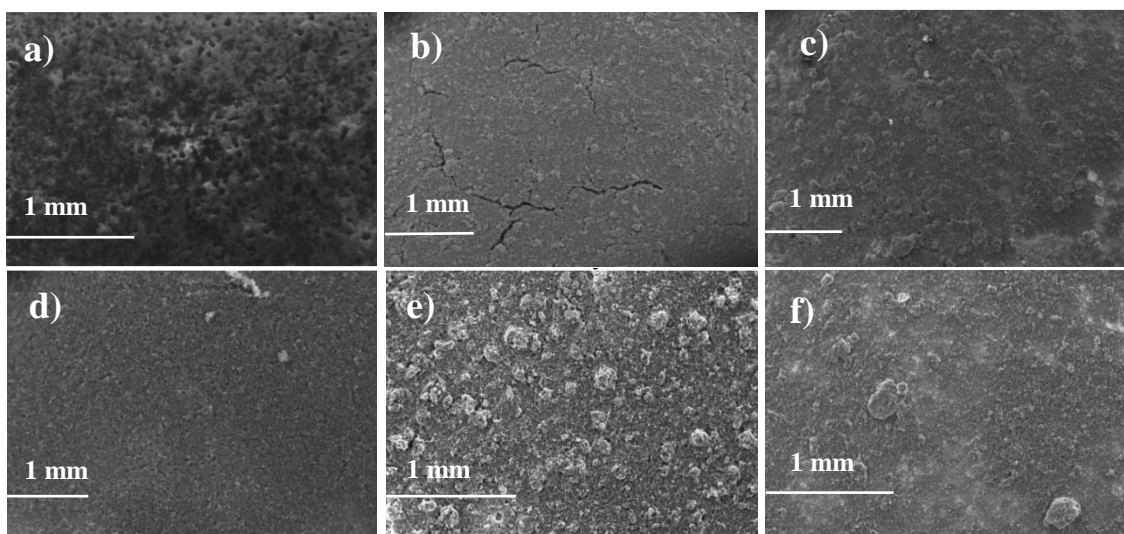


Figura 13. Imagen SEM de la superficie de los diferentes materiales a bajos aumentos. a) GO, b) SCN-rGO, c) SN-rGO, d) rGOTT, e) SCN-rGOTT y f) SN-rGOTT

Se observan diferencias en la topografía superficial y morfología de los materiales sintetizados. El análisis de GO mediante esta técnica es difícil debido a que posee baja conductividad eléctrica y adquiere gran carga electrostática al ser irradiado con el haz de electrones, por lo que la captura de las imágenes es complicada. Los huecos que se pueden

apreciar en la Figura 13.a son debidos a la presencia de grupos no conductores que no permiten una buena adquisición de imágenes. Aun así, pueden apreciarse las irregularidades y los pliegues de la superficie del GO (Figura 14.a) que pueden asociarse a la presencia de grupos funcionales en las capas que inducen imperfecciones sobre su superficie. Tras la reducción y tratamiento térmico, las imágenes de las muestras son más fáciles de obtener debido al aumento de la conductividad del material. Por ello, puede verse que el rGOTT presenta una estructura en escamas (Figura 14.d) y una superficie homogénea (Figura 13.d).

Las imágenes de las Figuras 13.b y 13.c muestran una topografía similar para el SCN-rGO y el SN-rGO, pero al ampliarlas se percibe que la reducción con tiocianato sódico (Figura 14.b) da lugar a una superficie más homogénea y el SN-rGO (Figura 14.c) presenta algunas aglomeraciones en las que se aprecian pequeñas hojas superpuestas. Por el contrario, para el SCN-rGOTT a bajos aumentos se observa una topografía heterogénea (Figura 13.e) con una superficie más accidentada a mayor aumento (Figura 14.e); mientras que para el SN-rGOTT la superficie es más homogénea (Figuras 13.f y 14.f).

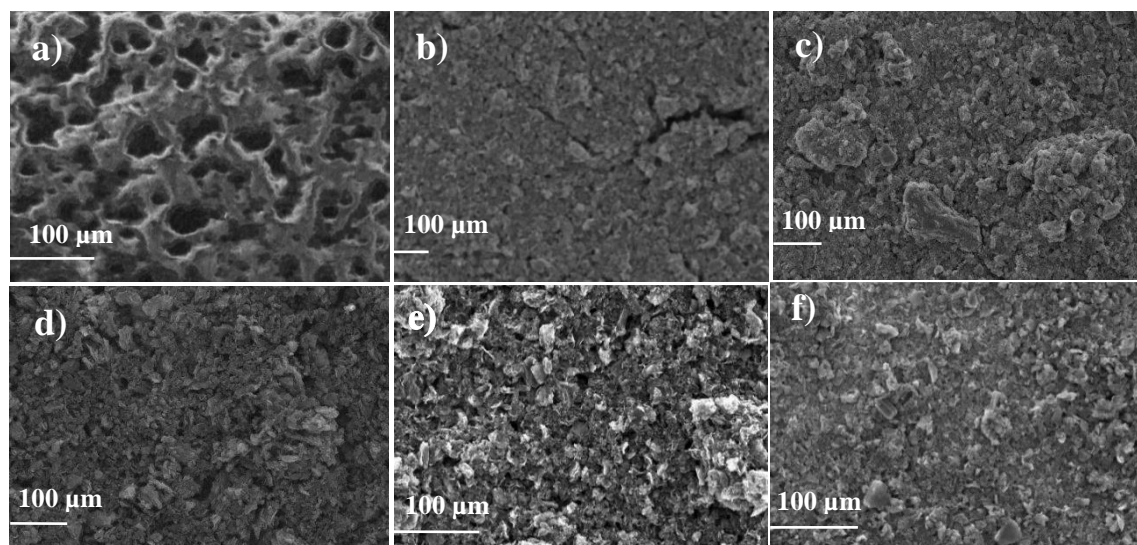


Figura 14. Imagen SEM de la superficie de los diferentes materiales a mayor aumento. a) GO, b) SCN-rGO, c) SN-rGO, d) rGOTT, e) SCN-rGOTT y f) SN-rGOTT

Adicionalmente, se ha realizado el análisis composicional de la superficie mediante EDX obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 1. En el óxido de grafeno, se detecta un 0,4 % de azufre en peso cuya procedencia puede asociarse al

método de síntesis del material, ya que se efectúa la oxidación empleándose ácido sulfúrico y permanganato de potasio (método de Hummers). Puede confirmarse que el proceso de oxidación ha sido efectivo, ya que aumenta el contenido de oxígeno del grafito desde un 5,4 hasta un 44,6 % en el GO. Al obtener rGOTT, la reducción con el tratamiento térmico resulta efectiva ya que el contenido de oxígeno disminuye hasta un 6,9 % y también se ve rebajado el contenido en azufre en un 0,2 %. Se puede concluir que el tratamiento reductor con tiourea es el menos efectivo, con un contenido de oxígeno del 11,4% frente al 9,8 % del SCN-rGO y el 6,9 % del rGOTT. Sin embargo, es en el que presenta un mayor porcentaje de azufre (11,6%).

Por último, en el SCN-rGOTT y el SN-rGOTT se establece que la reducción es casi total al obtenerse casi el mismo porcentaje de oxígeno que en el grafito y un 1,4 % y un 2,6 % de azufre, respectivamente. Con los datos de EDX y la topografía de las imágenes SEM, la eliminación de GFOs parece promover la formación de aglomerados en la superficie.

El contenido en nitrógeno no pudo determinarse con esta técnica debido al solapamiento de las bandas de energía en el EDX, por lo que esta técnica se emplea principalmente para obtener una visión inicial de la composición y topografía de estos materiales.

Tabla 1. Composición elemental por EDX (porcentaje en peso) de los materiales.

Material	Composición (% en peso)			
	C	O	S	C/O
Grafito	94,6	5,4	-	17,5
GO	55,0	44,6	0,4	1,2
rGOTT	92,9	6,9	0,2	13,4
SCN-rGO	89,0	9,8	1,2	9,1
SN-rGO	77,0	11,4	11,6	6,7
SCN-rGOTT	93,1	5,5	1,4	16,9
SN-rGOTT	91,7	5,7	2,6	16,1

La relación C/O de la Tabla 1 muestra qué materiales están más reducidos (los de mayor valor). El grafito presenta una relación C/O de 17,5 que disminuye en el GO a 1,2 indicando que este último se encuentra mucho más oxidado. El valor de esta relación vuelve a aumentar en los materiales reducidos química y térmicamente, según la fuerza del tratamiento reductor empleado. Los materiales tratados térmicamente son los más reducidos y puede afirmarse que la reducción con tiocianato es la que presenta mayor fuerza reductora.

- *Análisis Elemental*

Este análisis permite determinar la composición elemental de los materiales sintetizados. Considerando que no pudo determinarse el contenido en nitrógeno mediante EDX, se utiliza esta técnica para confirmar que se produce el dopaje con nitrógeno en los catalizadores reducidos con tiocianato (SCN-rGO, 1,48 % p/p) y con tiourea (SN-rGO, 3,25 % p/p), mostrando que la tiourea es el dopante más eficaz. Por otro lado, el tratamiento térmico origina una disminución notable del contenido en nitrógeno obteniendo un 0,88 % p/p y 0,74 % p/p en el SCN-rGOTT y el SN-rGOTT, respectivamente.

- *Difracción de rayos X*

Esta técnica permite adquirir información estructural incluyendo datos como el espesor del material (suma de todas las capas gráficas, d^*) a través de la ecuación de Debye-Scherrer (1.23) y la distancia interplanar (d_{002}) de las muestras (Figura 15). Además, conociendo el espaciado entre las láminas y el espesor total es posible estimar el número de capas que presenta cada material. Estos valores se recogen en la Tabla 2.

En la Figura 16 se muestran los difractogramas obtenidos de cada uno de los materiales preparados junto al del grafito. Para este último se observa un pico muy estrecho situado en un valor de 2θ en torno a $26,5^\circ$. Esta señal es característica de este material y corresponde al plano cristalográfico (002) de la estructura hexagonal que conforman los átomos de carbono. En el caso del GO, se observa un pico situado aproximadamente a $10,9^\circ$ correspondiente al plano (001) característico de las muestras de GO preparadas mediante el método de Hummers, indicando un incremento de la distancia

interplanar C-C (de 3,35 a 8,05 Å, ver Tabla 2) debido a la inserción de grupos funcionales oxigenados (GFOs) entre las láminas de la estructura del grafito.

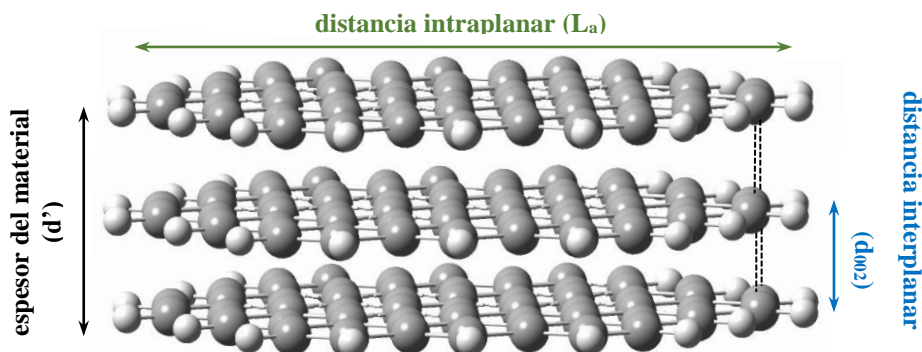


Figura 15. Espesor total de las capas (d'), distancia entre las capas (d_{002}) y distancia intraplana (L_a) de las láminas de grafito. Imagen realizada con el software Gaussview® 5.0.

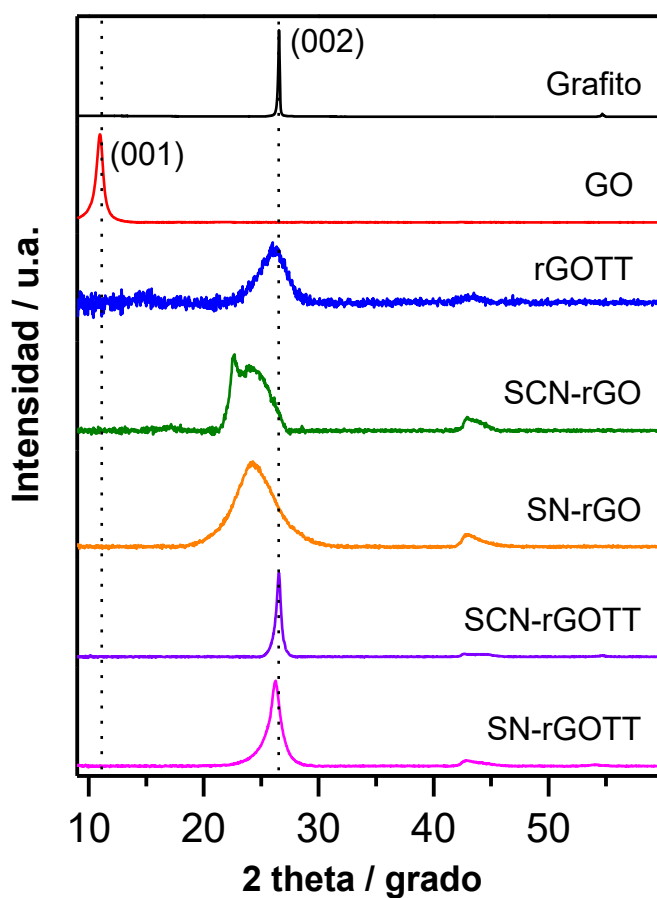


Figura 16. Difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados y el grafito obtenidos con un haz de Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm) en un rango de 10 a 100 valores de 2 theta.

Tras realizar los tratamientos de reducción al GO, se observa una disminución de d_{002} volviendo a aparecer un pico situado en torno a 26° , similar al del grafito. En el caso del SN-rGO el pico se sitúa en torno a 24° lo que revela una expansión de la red respecto al grafito y sugiere que la eliminación de GFOs no ha sido completa. Esto último coincide con los resultados obtenidos en EDX, en los que se concluyó que el SN-rGO se encontraba menos reducido que el SCN-rGO.

La forma en la que puede doparse el grafeno depende de la similitud entre la distancia del carbono-heteroátomo y la distancia C-C de la red grafénica. En este sentido, el N tiene una distancia interatómica similar y al realizar el dopaje puede colocarse de la misma forma que el carbono, pudiendo incorporarse de forma piridínica-N, pirrolidínica-N y gráfrica-N [31]. Por otra parte, el azufre se incorpora como grupo tiofeno o como grupo R-SO_x que puede disponerse entre las capas de grafeno y no estar incluido en la propia red grafénica porque la distancia S-C supera la distancia del enlace C-C [32]. Por ello, comparando con el grafito, los materiales dopados (SCN-rGO y SN-rGO) dan una distancia interplanar superior y dicha distancia disminuye al realizar el tratamiento térmico, indicando la remoción de grupos funcionales dando lugar a un valor muy similar al del grafito.

Como se indicó anteriormente, en la Tabla 2 se recogen los valores de espesor del material (d'), distancia interplanar (d_{002}) y número de capas de grafeno (N) calculados a partir de los difractogramas obtenidos. Los resultados muestran un aumento de la distancia interplanar con la oxidación del grafito y su posterior disminución al realizar la reducción química del GO. Los materiales sometidos a tratamiento térmico presentan una mayor disminución de la distancia interplanar en comparación al SCN-rGO y el SN-rGO, lo que sugiere que la eliminación de grupos funcionales fue parcial en el primer tratamiento reductivo. Por otro lado, el espesor total (d') del GO disminuye luego de la reducción química con tiourea (SN-rGO) y tiocianato (SCN-rGO), pero aumenta al realizarles el tratamiento térmico (SN-rGOTT y SCN-rGOTT). Esto último sugiere la pérdida de grupos funcionales y acoplamiento de láminas de grafeno tras el tratamiento térmico.

Observando los resultados de la Tabla 2, el grafito es el material que presenta menos GFOs y dopantes, por lo tiene un mayor número de capas (145). Al introducirse los GFOs entre las capas al sintetizar el GO, se obtiene un aumento de la distancia

interplanar y una gran disminución de N (11). Al aplicar los tratamientos reductores en el SCN-rGO y SN-rGO, el valor de la distancia interplanar es superior al del grafito indicando que los GFOs no fueron totalmente removidos, o bien, que se produjo el dopaje con azufre en la red grafénica como grupo R-SO_x entre las capas de grafeno que no es eliminado.

Tabla 2. Parámetros de difracción de rayos X para los materiales grafénicos (MGs): $2\theta_{002}$, posición 2θ para el plano (002) del carbón; d' , espesor del material; d_{002} , distancia interplanar; N, número de capas de grafeno.

Material	$2\theta_{002} / ^\circ$	d' / nm	$d_{002} / \text{Å}$	N
Grafito	26,56	48,36	3,35	145
GO*	10,97	7,88	8,05	11
rGOTT	26,01	3,61	3,42	12
SCN-rGO	23,96	2,00	3,71	6
SN-rGO	24,21	2,19	3,67	7
SCN-rGOTT	26,56	16,77	3,35	51
SN-rGOTT	26,27	7,08	3,39	22

*calculado con el plano 001

Tras realizar el tratamiento térmico, tanto los GFOs como los dopantes son removidos dando lugar de forma que la distancia interplanar se hace más pequeña, y por ello, se observa el desplazamiento de los picos de difracción hasta el mismo valor del grafito. Este desplazamiento indica que los materiales tratados térmicamente pierden los grupos funcionales promoviendo el acoplamiento de las láminas de grafeno y favoreciendo una estructura gráfitica, lo que se confirma con la anchura del pico y el alto valor del número de capas de grafeno obtenido para el SCN-rGOTT y el SN-rGOTT.

Cuando el número de capas es inferior a 10 se considera que el material presenta propiedades grafénicas y si es superior tendrá propiedades gráficas [33]. El rGOTT se encuentra en una situación intermedia ($N = 12$) y la anchura del pico de difracción no coincide con la de los materiales gráficas, por lo que podría acercarse más a un material grafénico que gráfico. Estos resultados coinciden con lo observado en las imágenes SEM (Figura 13): los materiales tratados térmicamente (aquellos con mayor número de capas, SCN-rGOTT y SN-rGOTT) presentan aglomerados de capas grafénicas en su superficie, mientras que el rGOTT muestra una superficie más homogénea.

- *Espectroscopía Raman*

Esta técnica permite identificar cambios en la morfología y el grado de desorden de la estructura de los materiales carbonosos tras haber sido sometidos a un tratamiento químico o físico. Los espectros del grafito y los materiales sintetizados se recogen en la Figura 17.

En estos espectros pueden apreciarse dos bandas: la primera se denomina banda D y se sitúa en torno a 1300 cm^{-1} , mientras que la segunda es la banda G y se encuentra aproximadamente a 1600 cm^{-1} . Los valores de desplazamiento Raman, las intensidades de las bandas D y G y el cociente de ambas intensidades (I_D/I_G) aparecen en la Tabla 3. La banda D se asocia con el grado de distorsión del sistema ocasionado por la presencia de carbonos sp^3 , por lo que se encuentra fuertemente influenciada por la presencia de defectos o impurezas en la estructura grafénica. Por otra parte, la banda G está relacionada con la presencia de dominios sp^2 indicando la tendencia hacia una estructura gráfica [19]. Por ello, el cociente I_D/I_G da información sobre los cambios estructurales y el desorden de la estructura de los materiales grafénicos de tal forma que un valor bajo se relaciona con una estructura principalmente gráfica, con mayor orden, y un valor alto indica un elevado desorden del material.

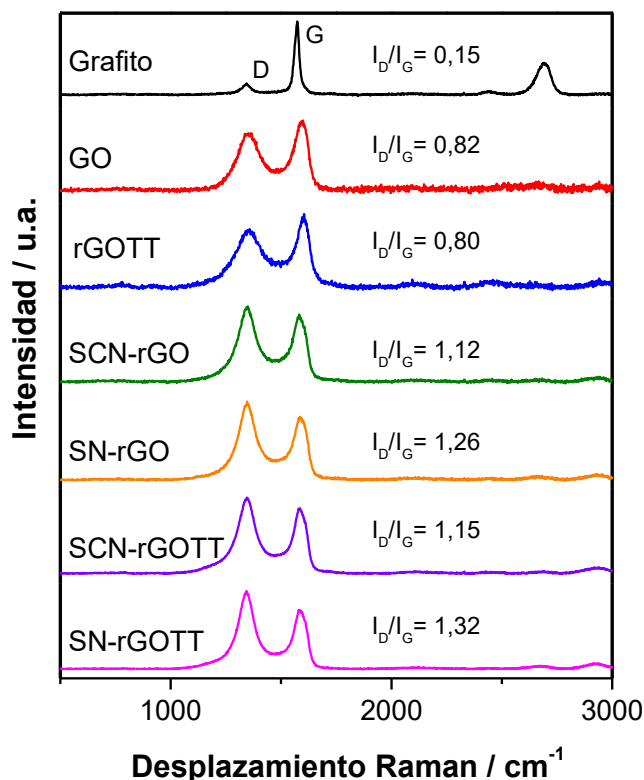


Figura 17. Espectros Raman de los MG sintetizados obtenidos con un láser de excitación ($\lambda = 532$ nm) en un rango de número de onda entre 100 y 3200 cm^{-1} .

Analizando el espectro Raman del grafito, la intensidad de la banda G es mucho mayor que la intensidad de la banda D confirmando su elevado orden estructural con un valor bajo de I_D/I_G (0,15). Además, también aparece una tercera banda sobre 2700 cm^{-1} resultante de un sobretono de la banda D, por lo que se denomina banda 2D y su posición es sensible a la longitud de onda de excitación del láser empleado [20].

En el espectro del GO la banda D aumenta considerablemente respecto al grafito debido a la presencia de defectos de la estructura cristalina. El aumento de los carbonos sp^3 se asocia a que estos se encuentran unidos a grupos funcionales oxigenados, y por ello, se favorece el desorden del material. Además, también puede apreciarse el incremento del desorden en el ensanchamiento de las bandas. La relación I_D/I_G es de 0,82 en el GO, como era de esperar por la gran cantidad de defectos dentro de la red cristalina con respecto al grafito.

En el caso del rGOTT se observa una disminución de esta relación alcanzando un valor de 0,80, muy similar al GO, lo que podría indicar que se encuentra parcialmente reducido y a pesar de haber desaparecido algunos GFOs, no se recuperaron los carbonos sp^2 alejándose de la relación I_D/I_G del grafito. Por otra parte, al emplear tiocianato y tiourea como agentes reductores, el cociente aumenta hasta 1,12 y 1,26, respectivamente, indicando mayor desorden y una menor tendencia a la estructura grafítica debido al dopaje del material carbonoso, en completo acuerdo con los resultados de DRX. El alto valor de la relación I_D/I_G en los materiales reducidos químicamente indica la predominancia de hibridaciones sp^3 , la cual puede asociarse a enlaces C-S, C-N y defectos incluidos en la red grafénica. Por último, el tratamiento térmico no parece afectar en gran medida a la relación I_D/I_G de los materiales ya que se obtienen valores similares a los catalizadores sin el tratamiento.

Tabla 3. Resultados obtenidos de los espectros Raman: $\bar{\nu}_D$ es el número de onda de la banda D, $\bar{\nu}_G$ el número de onda de la banda G, I_D/I_G la relación de intensidades de banda y L_a , la distancia intraplanar.

Material	$\bar{\nu}_D / \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_G / \text{cm}^{-1}$	I_D/I_G	L_a / nm
Grafito	1344	1573,7	0,15	127
GO	1353	1598,0	0,82	23
rGOTT	1363	1603,4	0,80	24
SCN-rGO	1346	1586,5	1,12	17
SN-rGO	1346	1588,1	1,26	15
SCN-rGOTT	1307	1616,0	1,15	16
SN-rGOTT	1344	1580,0	1,32	14

Puede observarse que la distancia intraplanar (L_a) referida al plano basal del material (Figura 15) disminuye con la formación de GO y decrece aún más al realizar las reducciones químicas, pasando de 127 nm en el caso del grafito a 23 nm en el GO, para posteriormente disminuir hasta 17 y 15 nm empleando tiocianato y tiourea como agentes reductores, respectivamente. El tratamiento térmico aplicado no parece modificar el valor

de L_a de forma que el rGOTT, SCN-rGOTT y SN-rGOTT presentan valores similares al GO, SCN-rGO y SN-rGO, respectivamente.

- *Espectroscopía de infrarrojo - ATR*

La espectroscopía de infrarrojo permite determinar los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados para poder verificar la calidad de los procedimientos realizados. Se ha empleado el modo de trabajo ATR y los espectros de infrarrojo de los materiales estudiados aparecen en la Figura 18. Las señales de todos los materiales, a excepción del rGOTT, desarrollan muy baja transmitancia ($< 0,5\%$). Por ello, las señales fueron multiplicadas por diez y desplazadas en el eje vertical para realizar un estudio comparativo con mayor detalle.

El espectro del GO confirma la existencia de diferentes grupos funcionales oxigenados originados por la oxidación del grafito, que inicialmente presentaba una baja funcionalización como se observó previamente en EDX. Los grupos funcionales del GO que aparecen corresponden a las bandas de tensión del -OH del agua en torno a 3350 cm^{-1} , que absorbe en una amplia región del espectro. En este sentido, hay que destacar la buena concordancia con los experimentos de TGA (ver más adelante), donde se detecta una gran cantidad de agua en el GO. Aparecen, además, bandas de tensión del enlace C=C a 1620 cm^{-1} y tensión del enlace C=O en torno a 1720 cm^{-1} . La señal que aparece a 1224 cm^{-1} puede relacionarse con especies C-OH, concretamente con la tensión C-O, y a 1045 cm^{-1} con la flexión C-OH [22, 34].

Por tanto, puede concluirse que la oxidación mediante el método de Hummers tuvo lugar de forma satisfactoria. Hay que resaltar la baja transmisión de luz IR en el grafito y en los materiales después de los procesos de reducción, lo cual debe estar relacionado a una gran disminución de grupos funcionales. Aun así, pueden apreciarse ciertas absorciones características de grupos funcionales en los MGs.

Tras realizar las correspondientes reducciones con agentes químicos se observa la ausencia de la gran banda de absorción asociada al agua (-OH), y las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C-OH y C=C se encuentran distorsionadas por la presencia de nuevos grupos funcionales. En el caso del rGOTT se registra una menor intensidad en todas esas bandas, aunque las vibraciones relacionadas

a grupos C-OH y C=C todavía son perceptibles y aparece una señal a 1560 cm^{-1} correspondiente a la flexión del enlace N-H. En el resto de los materiales reducidos aparece una banda ancha en torno a 1370 cm^{-1} , que por su gran intensidad pudiera estar asociada a la presencia de varios grupos azufrados, siendo resultado de la superposición de la vibración de tensión del enlace S=O (1140 cm^{-1}) y de tensión del enlace C-S (1380 cm^{-1}) [35].

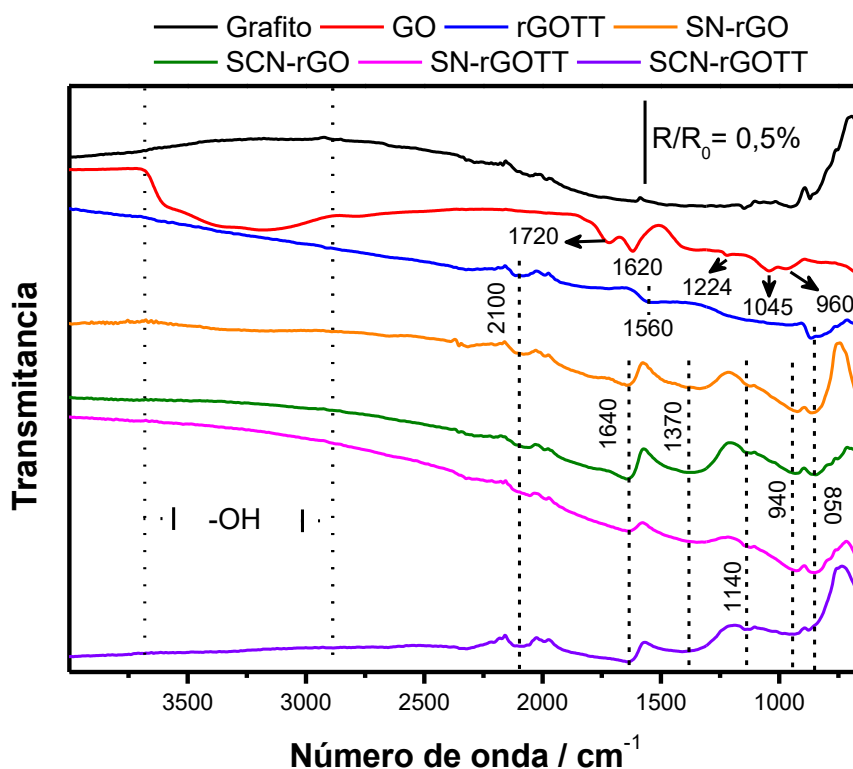


Figura 18. Espectros ATR de los MGs registrados desde 500 hasta 4500 cm^{-1} realizando 64 barridos a una resolución de 8 cm^{-1} . R y R_0 corresponden a la transmitancia medida en la muestra y en el aire, respectivamente.

La señal situada a 2100 cm^{-1} puede ser debida a la tensión en el enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ y, por otra parte, en torno a 1640 cm^{-1} y a 1230 cm^{-1} se observan dos señales que aparecen en todos los materiales reducidos, a excepción del rGOTT, que podrían asociarse a la flexión de aminas primarias ($-\text{NH}_2$) y a la tensión de enlaces C-N, respectivamente. Las señales que se aprecian por debajo de 1225 cm^{-1} corresponden a flexiones en el plano, ya que los estiramientos C-C, C-N y C-O absorben en la misma región; y por debajo de 900 cm^{-1} se encuentran señales debidas a flexiones fuera del plano [35]. En conclusión, los espectros

de ATR confirman la inserción de grupos azufrados y nitrogenados en los materiales reducidos químicamente con tiocianato y tiourea.

Tabla 4. Números de onda y vibraciones de las señales recogidas en los espectros de la Figura 18.

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibraciones de enlace	Número de onda (cm ⁻¹)	Vibraciones de enlace
3350	Tensión -OH (agua)	1140	Tensión S=O
2100	Tensión C≡C	1230	Tensión C-N
1720	Tensión C=O	1560	Flexión N-H
1640	Flexión -NH ₂	1045	Flexión O-H
1620	Tensión C=C	< 1225	Flexiones en el plano (C-C, C-N y C-O)
1380	Tensión C-S	< 900	Flexiones fuera del plano (C-C, C-N y C-O)

- *Análisis termogravimétrico (TGA)*

Con el objetivo de establecer los fenómenos que ocurren durante el calentamiento (TT) de los materiales, se realizaron medidas termogravimétricas del GO y de los materiales reducidos antes del TT, partiendo de temperatura ambiente hasta 1000 °C en atmósfera de nitrógeno. Los termogramas obtenidos corresponden a los materiales que no fueron sometidos a tratamiento térmico (GO, SCN-rGO y SN-rGO) y son los que aparecen en la Fig. A1 finalizar el análisis las muestras sufren una pérdida total de masa del 61,5 % para el GO, 21,2% para el SCN-rGO y 33,5% para el SN-rGO al llegar a 1000 °C, indicando que la muestra más inestable térmicamente es el óxido de grafeno.

Puede observarse que el termograma del GO presenta dos pérdidas de masa importantes para, finalmente, seguir disminuyendo su masa de forma continua hacia su conversión en CO₂. La primera pérdida de masa se produce gradualmente al acercarse a los 100 °C indicando la eliminación de agua presente en la muestra. La segunda pérdida tiene lugar en torno a los 200 °C, que presenta especial interés ya que está asociada al desprendimiento de agua enlazada químicamente con la estructura grafénica a través de

los grupos funcionales oxigenados presentes en los planos basales, y por ello, se desprende a una temperatura muy superior a los 100 °C [36]. En el caso del SN-rGO se registra también una pérdida de masa importante a partir de 250 °C que no se aprecia en el SCN-rGO. Este efecto puede asociarse a la presencia de un número mayor de grupos oxigenados en el SN-rGO (lo que concuerda con los datos obtenidos en EDX), y con ello, una mayor probabilidad de enlace de las moléculas de agua con dichos grupos. Cabe destacar que la reducción química de los materiales aumenta en gran medida su estabilidad térmica y puede afirmarse que el material más estable térmicamente es el SCN-rGO, seguido del SN-rGO y del GO.

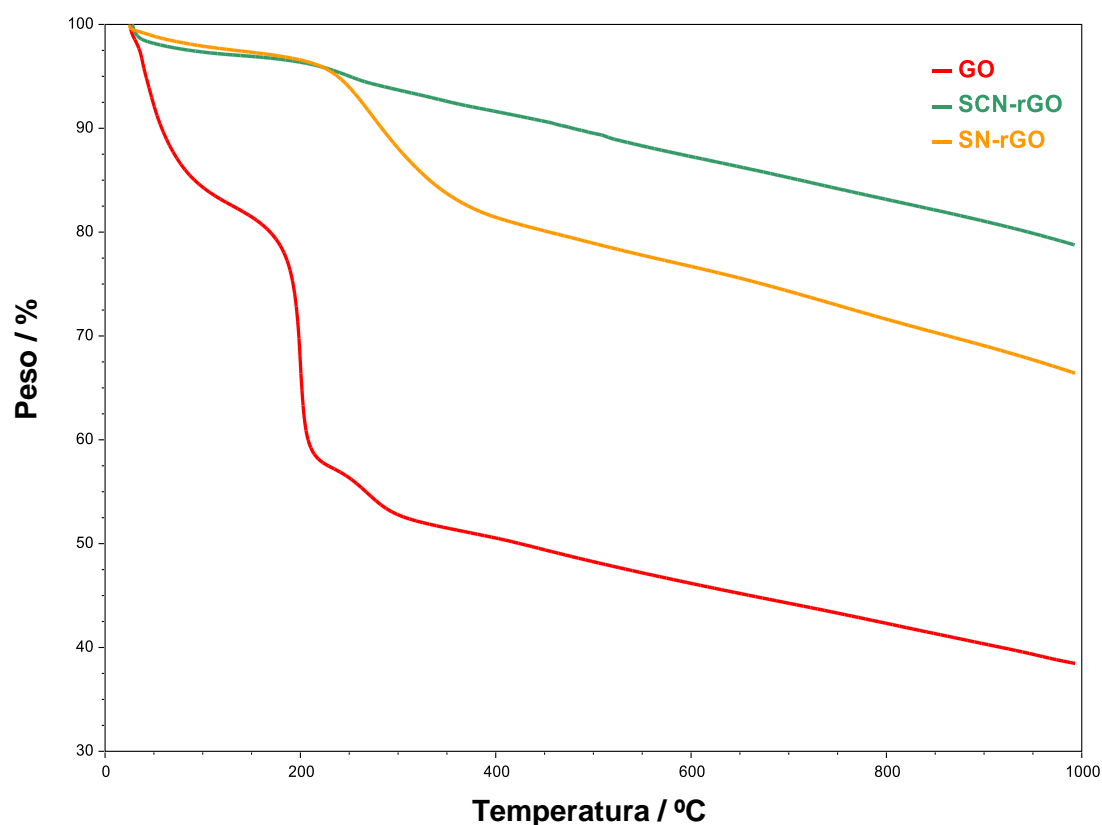


Figura 19. Termograma de los materiales grafénicos sin tratamiento térmico (GO, SCN-rGO y SN-rGO) sometidos a calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000 °C bajo atmósfera de N₂ empleando un caudal de 50 mL/min.

4.2. Caracterización electroquímica

La respuesta electroquímica de los diferentes materiales estudiados hacia la RRO se evaluó a través de la realización de experimentos de voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal.

En primer lugar, se comprobó la limpieza del material empleado y el correcto funcionamiento del electrodo de referencia empleando un alambre de Pt como electrodo de trabajo (Figura 20), ya que el perfil voltamperométrico del Pt ha sido ampliamente estudiado y se puede usar como material de referencia.

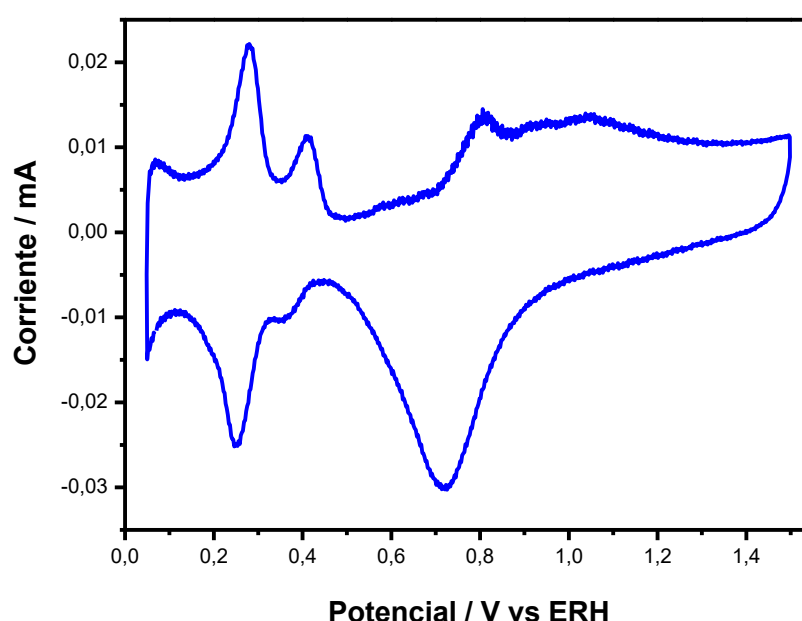


Figura 20. Voltamperograma del Pt realizado desde 0,07 a 1,5 V a velocidad de barrido de 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en medio NaOH 0,1 M en ausencia de oxígeno.

En este voltamperograma pueden distinguirse varios procesos que ocurren en la superficie del electrodo en función del potencial. En primer lugar, entre 0,05 y 0,50 V se observa la zona de adsorción (barrido negativo) y desorción (barrido positivo) de hidrógeno sobre los diferentes planos del Pt. A potenciales mayores de 0,70 V se produce la adsorción de grupos hidroxilo provenientes de la oxidación del agua seguidos de la formación de óxidos de platino al aumentar el potencial. Al realizar el barrido hacia potenciales negativos, a partir de 0,80 V se observa la reducción de los óxidos de Pt entre 1,0 y 0,50 V formados en el barrido anterior [25].

- Determinación de la ventana de trabajo

Cuando se realiza una voltamperometría cíclica para estudiar un sistema por primera vez, es importante realizar experimentos cualitativos previos con el objetivo de conocer mejor los materiales de trabajo. Por ello, debe realizarse una voltamperometría en un amplio rango de potenciales (Figura 21) con el fin de establecer la ventana de trabajo de los materiales (evolución de hidrógeno o reducción de especies superficiales a potenciales negativos y evolución de oxígeno o corrosión del material a potenciales positivos).

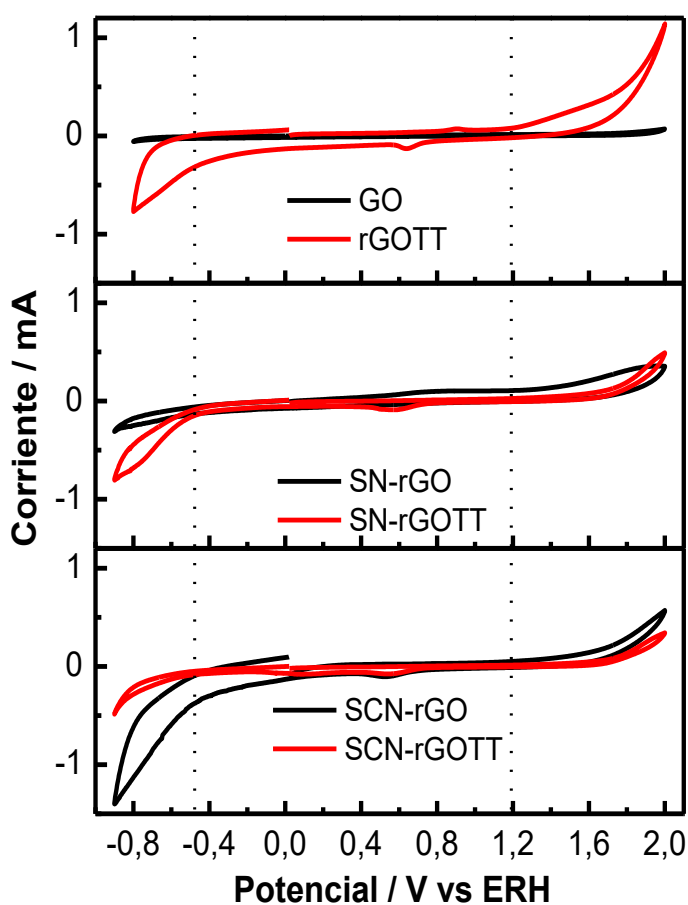


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos de los materiales estudiados desde -0,9 a 2 V a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en medio NaOH 0,1 M en ausencia de oxígeno

Posteriormente las medidas de actividad hacia la RRO se realizarán con las condiciones establecidas que serán ópticas para cada material. Se observa que los materiales sintetizados son bastante estables entre 1,2 y 0,0 V que es el rango de potencial adecuado para estudiar la RRO.

- Voltamperometría cíclica

En la Figura 22 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos de los materiales de estudio tras burbujear la disolución del electrolito soporte (NaOH 0,1 M) durante 20 minutos con argón, barriendo el potencial entre 0,0 y 1,0 V a una velocidad de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. En los VCs de todos los materiales se observa solo corriente capacitiva, por lo que aparecen adecuados para estudiar la RRO sobre ellos. Hay que destacar que, a excepción del rGOTT, en todos los otros materiales disminuye la corriente capacitiva y aumenta su conductividad después del tratamiento térmico.

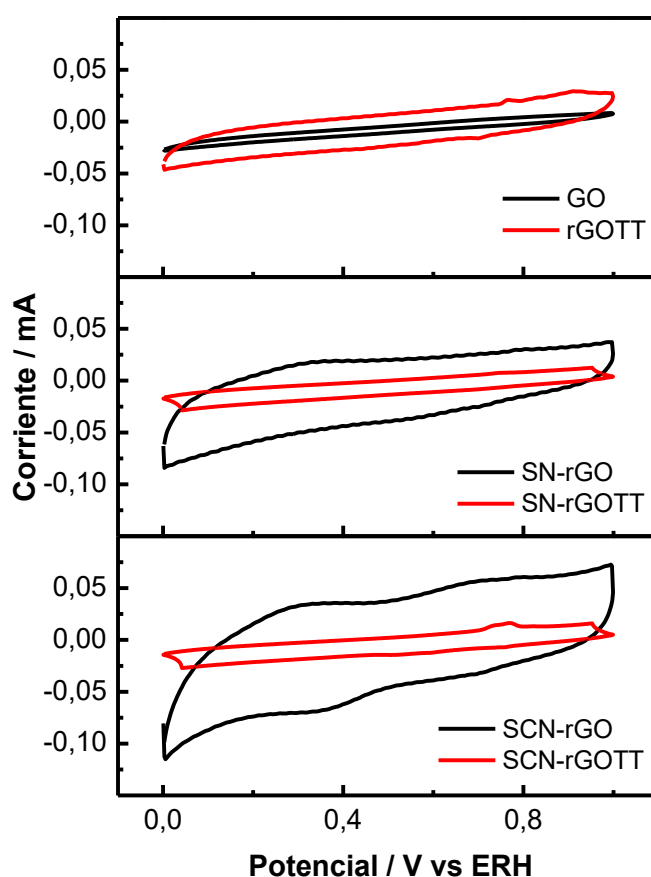


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos de los materiales estudiados desde 0,0 a 1,0 V a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en medio NaOH 0,1 M en ausencia de oxígeno.

Esto último sugiere que muchos grupos funcionales han sido removidos tras el tratamiento reductivo en el horno tubular, lo que coincide con la disminución del porcentaje de GFOs, N y S (observado por EDX, análisis elemental y FTIRS-ATR); y el

aumento del número de capas (obtenido por DRX), que indican un comportamiento más grafitico tras aplicar dicho tratamiento.

- Voltamperometría de barrido lineal (RRDE)

La RRO en medio acuoso puede transcurrir por dos vías de reacción indicadas en el apartado 1.3. En primer lugar, en la vía de cuatro electrones (4.1) el oxígeno reacciona con cuatro electrones para reducirse a agua y, en segundo lugar, se encuentra la vía de 2 electrones (4.2) en la que el oxígeno reacciona con dos electrones para reducirse parcialmente a peróxido de hidrógeno y, a continuación, puede reaccionar con otros 2 electrones para reducirse a agua (4.3).

Las reacciones de la RRO en medio básico (pH = 14) son las siguientes [37]:



La reducción del oxígeno a peróxido de hidrogeno conlleva a una baja eficiencia energética de la pila de combustible, por lo que para mejorarla se buscan catalizadores favorables a la electroreducción de oxígeno mediante la transferencia de 4 electrones [6].

Cuando la reacción tiene lugar por la vía de 4 electrones, en la curva de polarización se distinguen 3 zonas bien diferenciadas (Figura 23): en primer lugar, a altos potenciales la RRO se encuentra controlada por la energía de activación, por lo que depende de la cinética de la reacción; la segunda zona se denomina zona mixta porque está controlada tanto por la cinética como por la difusión de las especies al electrodo y, por último, en la tercera zona se alcanza una corriente estable y constante denominada *plateau*, que corresponde a la corriente de difusión, donde la RRO se encuentra totalmente controlada por fenómenos de difusión.

Por otro lado, al estudiar la RRO en un electrodo de grafito o de carbón vítreo, si la reacción tiene lugar por la vía de 2 electrones produciéndose peróxido de hidrógeno, la región de activación es similar a la vía de 4 electrones, pero en la zona mixta aparecen

dos semiondas dificultando el alcance de una corriente de difusión estable y constante. Esto es debido a la alta producción de peróxido de hidrógeno generado por el disco, que puede ser detectado por el anillo [37].

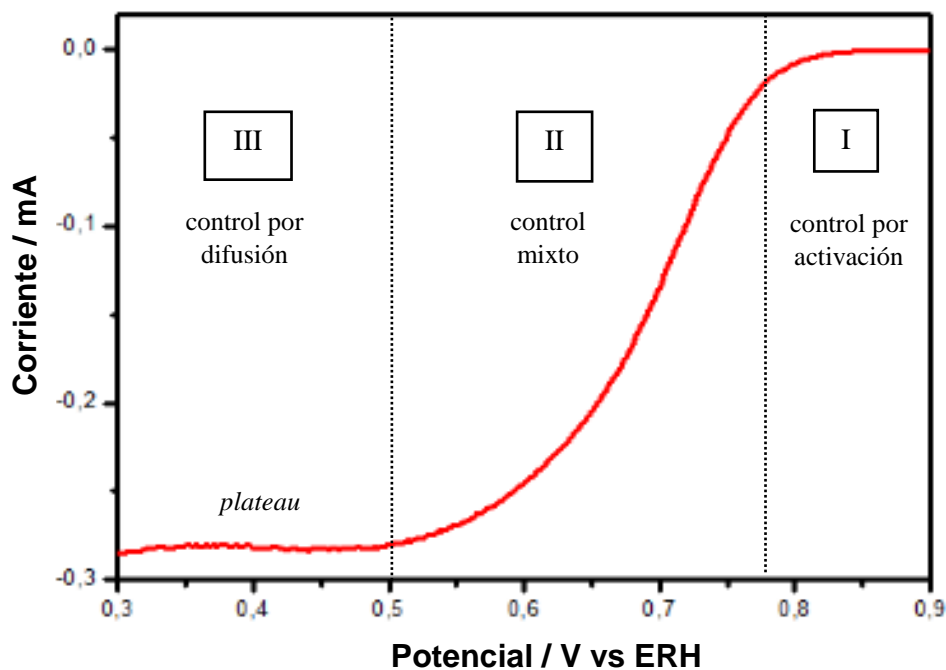


Figura 23. Curva de polarización de la RRO

En la Figura 24 se muestran los voltamperogramas lineales (disco) de los catalizadores sintetizados a diferentes velocidades de rotación medidos en ausencia de oxígeno. Se observan corrientes catódicas que pueden indicar la reducción de GFOs y de los dopantes. Por ello, es necesario el registro del blanco para determinar el estado de la superficie del catalizador o la presencia de impurezas, ya que no son materiales nobles y la reducción de especies superficiales puede interferir con el estudio de la RRO.

En la Figura 25 se recogen los VCs lineales (disco) de los catalizadores sintetizados a diferentes velocidades de rotación medidos en medio saturado de oxígeno, donde se han restado las contribuciones de corriente generadas en el registro del blanco (Figura 24) para minimizar errores en el estudio de la RRO.

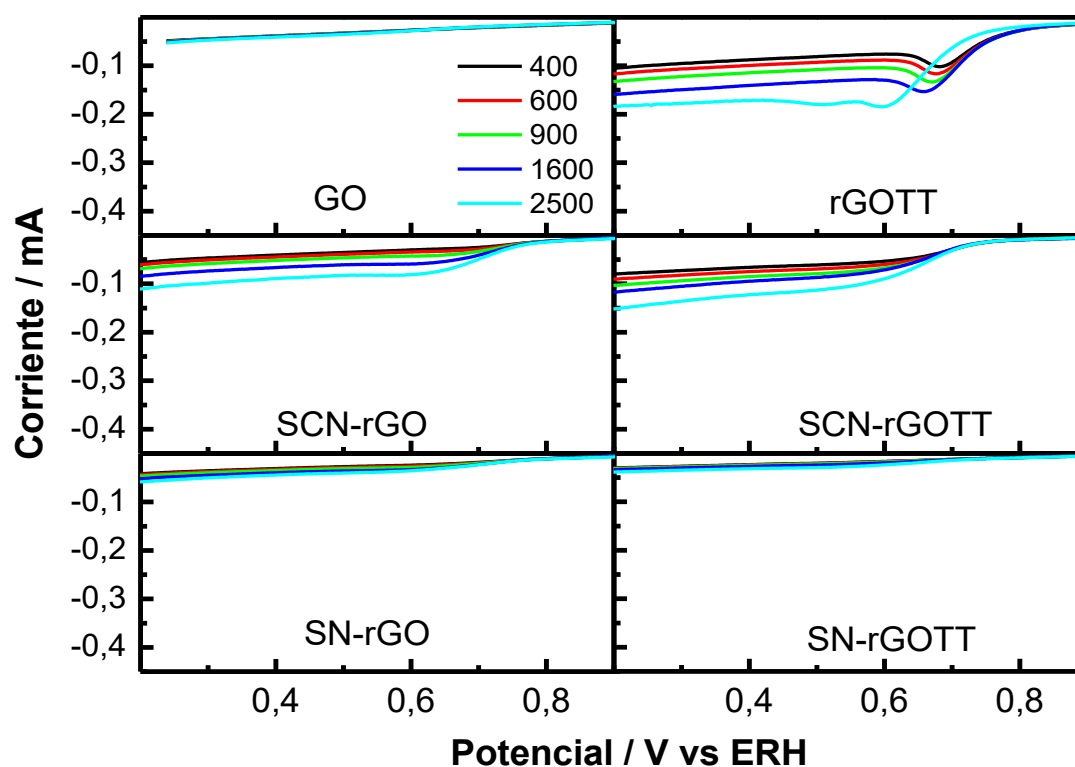


Figura 24. Voltamperogramas de barrido lineal de los materiales registrados a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a distintas velocidades de rotación (400, 600, 900, 1600 y 2500 rpm) en medio NaOH 0,1 M en ausencia de oxígeno.

Al aumentar las rotaciones es de esperar el aumento de la corriente límite debido a la difusión de oxígeno hacia el electrodo, pero esto no ocurre en el caso del GO debido a que es un material que presenta baja actividad catalítica y baja conductividad eléctrica y, por tanto, su actividad electrocatalítica hacia la RRO es muy pobre. Por ello, el estudio de la RRO no tiene sentido para el GO, pero se adjuntan las correspondientes medidas a modo comparativo. Considerando los distintos tipos de curvas de polarización anteriormente comentadas para la vía de 2 o 4 electrones, en el caso del catalizador rGOTT se observa claramente la presencia de las 2 semiondas en la zona de control mixto indicando la reducción del oxígeno hacia la formación de H_2O_2 transfiriendo 2 electrones y una segunda reducción final a H_2O .

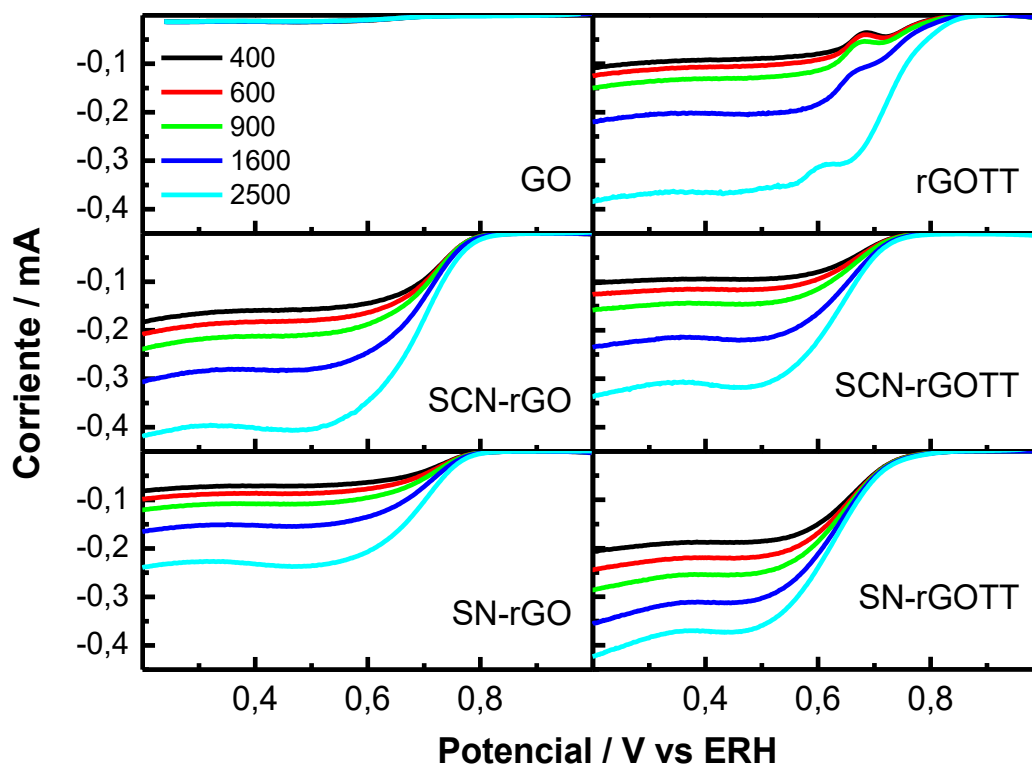


Figura 25. Voltamperogramas de barrido lineal de los materiales registrados a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a distintas velocidades de rotación (400, 600, 900, 1600 y 2500 rpm) en medio saturado de oxígeno en NaOH 0,1 M.

En la Figura 26 se recogen las curvas de polarización registradas en el anillo (Figura 26.a) y en el disco (Figura 26.b) a 1600 rpm para los catalizadores preparados en este trabajo. Además, con el objetivo de evaluar el mecanismo de la RRO, se determina también el número de electrones involucrados (Figura 26.c) a partir de las corrientes obtenidas del disco y del anillo empleando la ecuación (1.30).

El potencial de inicio de reducción es un parámetro importante ya que se considera que el mejor catalizador para la RRO es aquel que genere mayores corrientes catódicas a potenciales más positivos; es decir, el que presente menores sobrepotenciales para llevar a cabo la reacción en cuestión. Se analizarán, por tanto, los valores de los potenciales de comienzo de la reacción (*onset*), las corrientes desarrolladas y el número de electrones intercambiados para establecer el mejor catalizador hacia la RRO.

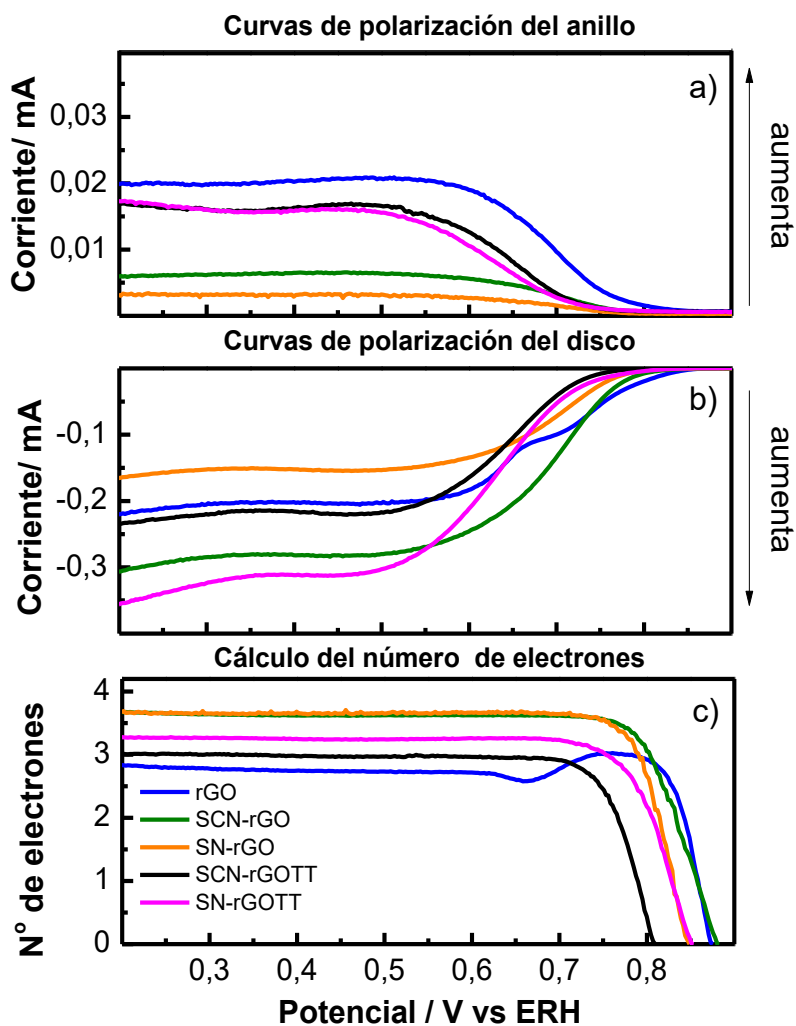


Figura 26. (a) Curvas de polarización del anillo, (b) curvas de polarización del disco y (c) número de electrones transferidos durante la RRO en función del potencial a 1600 rpm en medio NaOH 0,1 M.

En la Tabla 5 se recogen los valores de los *onsets* para la ORR y los de las corrientes a 0,6 V (potencial típico de cuando una pila tipo PEM se encuentra en funcionamiento), a partir de las corrientes en el disco (Figura 26.b). Observando los valores, los *onsets* de la electroreducción en rGOTT y SCN-rGO son los más elevados (0,82 y 0,80 V, respectivamente) mientras SN-rGO, SN-rGOTT y SCN-rGOTT presentan un valor de potencial de inicio similar. Por otro lado, las magnitudes de corriente a un potencial dado son muy diferentes [38]. El SCN-rGO es el que presenta mayor corriente a 0,60 V (0,24 mA); en segundo lugar, el SN-rGOTT con 0,21 mA seguido del rGOTT (0,19 mA); y los de menor corriente son el SN-rGO (0,13 mA) y SCN-rGOTT (0,16 mA). Sin embargo, para el análisis de los resultados es importante destacar que los catalizadores que generan mayor corriente en el anillo (Figura 26.a) fueron los materiales tratados

térmicamente, que por tanto son los que producen más peróxido de hidrógeno, especialmente el rGOTT.

Tabla 5. Resultados del potencial de inicio de los catalizadores a 1600 rpm a una velocidad de barrido de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en medio NaOH 0,1 M saturado de oxígeno.

Catalizador	Potencial de inicio (V)	Corriente a 0,6 V (mA)
rGOTT	0,82	0,19
SCN-rGO	0,80	0,24
SN-rGO	0,76	0,13
SCN-rGOTT	0,74	0,16
SN-rGOTT	0,75	0,21

El número de electrones intercambiados calculado con las corrientes del disco y el anillo (Figura 26.c) revela que la RRO de los catalizadores presenta una tendencia a la vía de los cuatro electrones, reduciéndose directamente a agua. El SN-rGO y el SCN-rGO son los que más se aproximan a los cuatro electrones y el rGOTT es el más cercano a la vía de los dos electrones.

El SN-rGO y el SCN-rGO siguen la misma vía de 4 (Figura 26.c), siendo el SCN-rGO el que muestra mayor corriente generada en la RRO y menor sobrepotencial para llevar a cabo la reacción. Por tanto, estos dos materiales son los que poseen mayor actividad electrocatalítica hacia la RRO demostrando su reducción directa a agua. Aunque el SN-rGOTT y el rGOTT desarrollan buenos valores de *onset* y corrientes, estos se asocian a la producción de agua oxigenada que no es la reacción de interés, al contrario, un buen catalizador para la RRO es el que minimiza este proceso. Incluso en el caso del rGOTT aparece una contribución a 0,65 V de un proceso de reducción que probablemente se deba a la reducción de especies oxidadas en la superficie que no producen agua oxigenada (no aparece la onda en la Figura 26.a), que también pueden contribuir a la corriente de reducción, pero no a la RRO.

Por último, se determinó la pendiente de Tafel para realizar un estudio más detallado del mecanismo de reacción (Figura 27). Es importante recordar que la pendiente de Tafel es un parámetro cinético que depende principalmente de la etapa limitante de la velocidad de reacción (RDS, *rate-determining step*) y del número de etapas químicas previas. En la Figura 27 algunos catalizadores presentan más de una pendiente revelando que la etapa determinante de la velocidad del proceso global varía en función del potencial aplicado. Con el fin de simplificar el estudio del mecanismo de reacción en todos los materiales sintetizados, en el presente trabajo solo se estudiarán las pendientes de Tafel que se obtienen a bajos sobrepotenciales ($0,85 < E < 0,65$ V vs ERH).

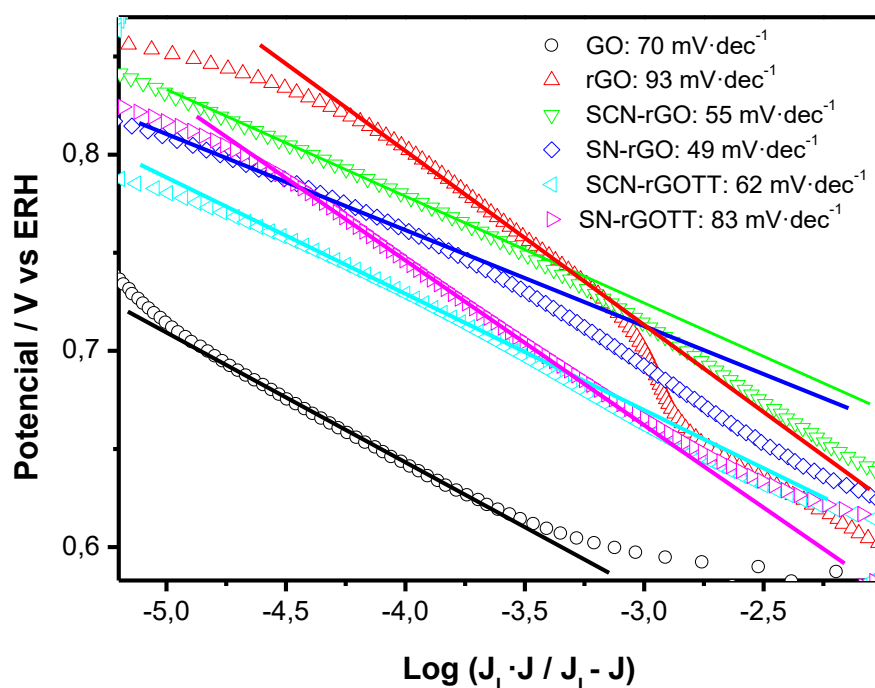
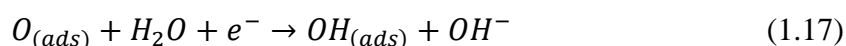
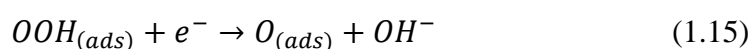
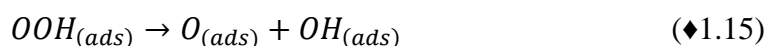
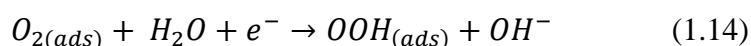


Figura 27. Representación de Tafel de la RRO de los materiales estudiados en medio NaOH 0,1 M.

Una menor pendiente de Tafel implica que el sobrepotencial aumenta lentamente con el aumento de la densidad de corriente, reflejando una mejor actividad electrocatalítica hacia la RRO [39]. El catalizador que presenta menor pendiente de Tafel es el SN-rGO ($49 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), seguido del SCN-rGO ($55 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), SCN-rGOTT ($62 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) y el GO ($70 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$); y, por último, el SN-rGOTT ($84 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) y el rGOTT ($93 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$).

Además, como se ha indicado previamente, la pendiente también indica la RDS, la cual se utiliza para inferir el mecanismo de reacción. Las pendientes cercanas a $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ se deben a una RDS relacionada con la primera reacción electroquímica (E), $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ se obtiene cuando la RDS es una reacción química tras una reacción electroquímica (EC) y $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ indica que la RDS es una segunda reacción electroquímica (EE o ECE) [30]. Si asumimos el mecanismo asociativo como el que opera en todos los catalizadores utilizados, podemos proponer los pasos elementales de la reacción de reducción de oxígeno 1.13 a 1.18 descritos en la introducción (se repiten aquí para facilitar la discusión).

- Mecanismo asociativo:



($\blacklozenge 1.15$) *Reacción introducida en el mecanismo asociativo general*

En la Figura 27 se observa que las pendientes de todos los catalizadores son cercanas al valor de $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (EC), por lo que la RDS sería la reacción ($\blacklozenge 1.15$) que corresponde a una etapa química de la disociación de OOH adsorbido para dar O_{ads} y OH_{ads} (hay que proponer esta reacción para plantear el mecanismo EC que justifique la pendiente obtenida). El aumento de la pendiente podría indicar que la reacción (1.14) se vuelve más importante y promueve la generación de peróxido (1.16), lo que se confirma con las corrientes detectadas por el anillo.

Comparando la respuesta electroquímica de los catalizadores sintetizados, se observa que aquellos tratados térmicamente proporcionan mayor corriente debido a un

aumento de la conductividad al poseer una estructura predominantemente gráfica (más de 10 capas de grafeno), sin embargo, el mecanismo de reacción se encuentra desplazado hacia la vía de 2 electrones (reacción 1.16) en lugar de la reducción directa a agua. Por otra parte, la inserción de una proporción adecuada de azufre y nitrógeno incrementa en gran medida la actividad catalítica de los materiales grafénicos (menos de 10 capas de grafeno) favoreciéndose la RRO por la vía de 4 electrones. En conclusión, los catalizadores que presentaron mayor actividad electrocatalítica hacia la RRO fueron el SN-rGO y, específicamente, el SCN-rGO, ya que además de ser el material más estable térmicamente, es el que presenta mayor corriente generada en la RRO por la vía de 4 electrones en medio alcalino.

4.3. Análisis comparativo de los resultados

Los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales sintetizados se resumen de la siguiente forma:

- El GO y rGOTT presentan similitudes debido a que el rGOTT no se reduce completamente tras la aplicación del tratamiento térmico en atmósfera reductora, Se afirma que efectivamente existe una reducción parcial debido a la disminución de la distancia interplanar en el rGOTT causada por la remoción de algunos grupos funcionales oxigenados y la disminución del porcentaje de oxígeno presente obtenido mediante SEM/EDX. Respecto a la caracterización electroquímica, el GO no presenta una gran actividad electrocatalítica debido a su baja conductividad eléctrica, y en este caso, el rGOTT ofrece una mejor respuesta electroquímica. Sin embargo, a pesar de presentar el menor sobrepotencial de reducción (0,82 V) de todos los catalizadores, el cálculo del número de electrones indica que la RRO transcurre por la vía de 2 electrones, produciendo las mayores cantidades de peróxido detectadas por el anillo.
- El SCN-rGO fue obtenido por reducción del GO con la tiourea y con el tratamiento térmico se preparó el SCN-rGOTT. Se confirma la reducción por la disminución de la distancia interplanar hasta valores similares al del grafito y la importante disminución del porcentaje de oxígeno observados en SEM/EDX tras el

procedimiento químico . Además, se confirmó la inserción de grupos funcionales sulfonados y nitrogenados mediante EDX y análisis elemental y el espectro de infrarrojos obtenido por ATR. Respecto a la respuesta electroquímica, el SCN-rGO presentó el segundo menor sobrepotencial de reducción (0,80 V) y mayor corriente a un potencial de funcionamiento de la pila de combustible. El número de electrones calculado indica que en el SCN-rGO la RRO transcurre por la vía de 4 electrones mientras que en el SCN-rGOTT se desplaza más hacia la vía de 2 electrones, siendo este el segundo catalizador que produce más peróxido de hidrógeno detectado por el anillo. Esto último es probable que se deba al cambio de su estructura grafénica a gráfita tras el tratamiento térmico.

- El SN-rGO y el SN-rGOTT también fueron preparados de forma satisfactoria, aunque estaban reducidos en menor medida que el SCN-rGO y SCN-rGOTT, ya que muestran mayores porcentajes de oxígeno en EDX, pero cabe destacar que son valores muy similares. Por otra parte, se confirma el dopaje con N y S al detectar las vibraciones de grupos con azufre y nitrógeno en los espectros de infrarrojos de ambos materiales; y también se muestra la presencia de azufre y nitrógeno en la composición obtenida por EDX y análisis elemental. Respecto a la evaluación de la respuesta electroquímica, el SN-rGO es el que se acerca más a la RRO por la vía de los 4 electrones, por lo que es el que genera menos peróxido de hidrógeno. Por otro lado, al igual que en el SCN-rGOTT, el SN-rGOTT presenta mayor conductividad eléctrica al tener una estructura más gráfita y la RRO se desplaza a la vía de 2 electrones.

5. CONCLUSIONES

- Se sintetizó de forma satisfactoria y reproducible óxido de grafeno (GO) a partir de grafito mediante el método de Hummers modificado para utilizarlo como precursor de los materiales grafénicos (MGs) que se estudiaron como catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO).
- La caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados permite la verificación de la correcta aplicación del procedimiento de síntesis. Se consiguió la reducción del GO a través de los tratamientos térmicos realizados, además de su dopaje con azufre y nitrógeno empleando tiocianato y tiourea como reductores químicos.
- Los resultados sugieren que los tratamientos térmicos aplicados provocan una importante remoción de grupos funcionales incorporados en los procesos de reducción química, proporcionando una estructura grafítica. Estos tratamientos producen cambios significativos en la estructura de los MGs, además de en sus propiedades electrocatalíticas hacia la RRO.
- Los tratamientos térmicos proporcionan mayor conductividad eléctrica al favorecer la estructura grafítica, pero favorecen que la RRO tenga lugar por la vía de 2 electrones generándose peróxido de hidrógeno. Esto demuestra que el carácter grafénico resulta un factor importante para mejorar la eficiencia de los catalizadores basados en materiales carbonosos hacia la RRO, y finalmente, la eficiencia en pilas de combustible de electrolito polimérico.
- La reducción e incorporación de heteroátomos en la estructura grafénica produce cambios importantes en las propiedades eléctricas de los materiales dando lugar a diferentes comportamientos respecto a la actividad electrocatalítica hacia la RRO.
- El catalizador que presentó una mejor actividad electrocatalítica, con la mayor corriente generada por la reducción de oxígeno, es el SCN-rGO confirmando una transferencia electrónica de 4 electrones en la RRO. Los catalizadores que generaron menor cantidad de peróxido de hidrógeno en el proceso de reducción del oxígeno fueron el SN-rGO y SCN-rGO. Se confirma la mejora de la actividad catalítica hacia

la RRO mediante la vía de 4 electrones de los materiales sintetizados realizando el dopaje de azufre y nitrógeno en la estructura grafénica.

- Las pendientes de Tafel de aproximadamente $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ indican, asumiendo un mecanismo asociativo, que la etapa determinante de la velocidad consiste en la disociación del OOH adsorbido que se genera como intermedio en el proceso.
- Pendientes de Tafel superiores pueden explicarse por una disminución en la velocidad de disociación del oxígeno molecular adsorbido, lo que produce una desviación a la generación de peróxido de hidrógeno, tal y como se comprobó en las experiencias con el disco-anillo rotatorio.
- Los MGs dopados con heteroátomos libres de metales demuestran tener actividad electrocatalítica hacia la RRO por la vía de 4 electrones en medio alcalino. Por ellos, la reducción y dopaje con heteroátomos de MGs abre grandes posibilidades en el diseño y desarrollo de catalizadores para el cátodo de pilas de combustible de baja temperatura.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Töpler, J. Lehmann; *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*. Ed. Springer, Berlin, Alemania, 2014.
- [2] X. E. Castells; *Tratamiento y Valorización Energética de Residuos*. Ed. Díaz de Santos, Madrid, España, 2012.
- [3] N. Sammes; *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization In Engineering Materials and Processes Series*. Ed. Springer-V. Londres, Reino Unido, 2006.
- [4] J. Llorca; *El Hidrógeno y nuestro futuro energético*. Ed. UPC, Barcelona, España, 2010.
- [5] S. Lee, M. Choun, Y. Ye, J. Lee, T. Mun, E. Kang, J. Hwang, Y. Lee, C. Shin, S. Moon, S. Kim, E. Lee, J. Lee; “Designing a highly active metal-free oxygen reduction catalyst in membrane electrode assemblies for alkaline fuel cells : effects of pore size and doping-site position” *Angewandte* vol. 54, no. 32, pp. 9230–9234, 2015.
- [6] M. M. Mench; *Fuel Cell Engines*. Ed. Wiley, Nueva Jersey, Estados Unidos, 2008.
- [7] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer; “Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review,” *J. Memb. Sci.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 1–35, 2011.
- [8] K. Kordesch, G. R. Simader; *Fuel Cells and Their Applications*. Ed. Wiley, Weinheim, Alemania, 1996.
- [9] N. Djilali, G. F. Mclean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali; “An assesment of alkaline fuel cell technology” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 27, pp. 507–526, 2002.
- [10] J. Larminie, A. Dicks; *Fuel Cell Systems Explained*. Ed. Wiley, Chichester, Reino Unido, 2006.
- [11] M. L. Rivera, S. Fajardo, M. C. Arévalo, G. García, E. Pastor; “S- and N-doped graphene nanomaterials for the oxygen reduction reaction,” *Catalysts*, vol. 7 no. 9, pp. 278-290, 2017.

- [12] D. A. C. Brownson, C. E. Banks; *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Ed. Springer, Manchester, Reino Unido, 2014.
- [13] B. Bera, T. Kar, A. Chakraborty, M. Neergat; “Influence of nitrogen-doping in carbon on equivalent distributed resistance and capacitance – Implications to electrocatalysis of oxygen reduction reaction” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 805, pp. 184–192, 2017.
- [14] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael; *SEM Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Ed. Springer, Nueva York, 2018.
- [15] L. M. Rivera Gavidia; “Síntesis y caracterización de catalizadores para pilas de combustible de alcohol directo,” Trabajo de Fin de Máster, Universidad de la Laguna, Tenerife, España, 2013.
- [16] M. F. Gazulla, M. Rodrigo, E. Blasco, M. Orduña; “Nitrogen determination by SEM-EDS and elemental analysis” *X-Ray Spectrom.*, vol. 42, no. 5, pp. 394–401, 2013.
- [17] D. C. Harris; *Análisis Químico Cuantitativo*. Ed. Reverte, China Lake, California, 2007.
- [18] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda; *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Ed. Springer, Japón, 2011.
- [19] C. S. S. R. Kumar; *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Ed. Springer, Estados Unidos, 2012.
- [20] D. M. Chipara, A. C. Chipara, M. Chipara; “Raman spectroscopy of carbonaceous materials: a concise review spectroscopy,” *Spectroscopy*, vol. 26 no.10, pp. 42-47, 2011.
- [21] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki; “General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 16, p. 163106-163109, 2006.
- [22] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh; *Handbook of Spectroscopy*. Ed. Wiley-VCH, Alemania,

- 2003.
- [23] I. Sierra, D. Pérez, S. Gómez, S. Morante; *Análisis Instrumental*, Ed. Netbiblo. España, 2010.
- [24] M. Roca Ayats; “Carburos y nitruros de titanio como soportes electrocatalíticos para pilas de combustible de baja temperatura” Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, 2016.
- [25] A. J. Bard, L. R. Faulkner; *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd edition. Wiley, Estados Unidos, 2001.
- [26] G. Zhang, Q. Wei, X. Yang, A. C. Tavares, S. Sun; “RRDE experiments on noble-metal and noble-metal-free catalysts: Impact of loading on the activity and selectivity of oxygen reduction reaction in alkaline solution,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 206, pp. 115–126, 2017.
- [27] V. S. Bagotsky; *Fundamentals of Electrochemistry*. Ed. Wiley, vol. 298, Rusia, 2005.
- [28] W. Schmickler, E. Santos; *Interfacial Electrochemistry*. Ed. Springer, 2nd edition, Nueva York, Estados Unidos, 2010.
- [29] R. M. Fernández, R. Sánchez, B. Lucas, J. García; *Corrosión*. Ed. Universtat Poltècnica de València, España, 2018.
- [30] S. Fletcher; “Tafel slopes from first principles,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 13, no. 4, pp. 437–549, 2009.
- [31] W. Gao; *Synthesis, Structure and Characterizations. Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy and Applications*. Ed. Springer, Suiza, 2015.
- [32] L. M. Rivera, G. García, E. Pastor; “Novel graphene materials for the oxygen reduction reaction,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 9, pp. 233–239, 2018.
- [33] S. Nazarpour, S. R. Waite; *Graphene Technology: From Laboratory to Fabrication*, Ed. Wiley-VCH, Alemania, 2016.
- [34] T. Iwasita, F. C. Nart; “In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces”

- Progress in Surface Science*, vol. 55, no. 4, pp. 271–340, 1997.
- [35] J. Workman, L. Weyer; *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, Ed. CRC Press, Nueva York, 2007.
- [36] F. Aguirre; “Síntesis y caracterización de capas conductoras de óxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura,” Trabajo Final de Máster, Universidad del País Vasco, España, 2015.
- [37] J. Zhang; *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Ed. Springer, Londres, Reino Unido, 2007.
- [38] M. L. Sunga; “Catalizadores para el cátodo de pilas de combustible de electrolito polimérico,” Trabajo de Fin de Grado, Universidad de La Laguna, Tenerife, España, 2018.
- [39] F. Pan, Y. Duan, X. Zhang, J. Zhang; “A facile synthesis of nitrogen / sulfur co-doped graphene for the oxygen reduction reaction,” *ChemCatChem*, vol. 8 no.1, pp. 163–170, 2016.