



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



---

**“Síntesis de espinelas con morfología 3DOM para  
aplicaciones en baterías Zinc-Aire”**

TESIS PRESENTADA POR:

**M. en C. José Eduardo García Béjar**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA**

MAYO, 2020

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en C. José Eduardo García Béjar

DIRIGIDA POR

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

CO-DIRIGIDA POR

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

## SINODALES

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

**Presidente**

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdova

**Secretario**

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Goldie Harikrishna Oza

**Vocal**

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Edilso Reguera Ruiz

**Vocal**

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz

**Vocal**

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Francisco Mherande Cuevas Muñiz

**Suplente**

\_\_\_\_\_  
Firma

## RESUMEN

---

En este trabajo se presenta la metodología de síntesis de diferentes óxidos con estructura cristalina tipo espinela y morfología porosa tridimensionalmente ordenada (3DOM), para su posterior uso como electrocatalizadores de las reacciones de reducción y evolución de oxígeno en baterías de zinc-aire recargables. Los materiales fueron sintetizados empleando esferas de PMMA como plantilla, estas esferas exhiben un diámetro promedio de 160 nm, lo cual permitió obtener estructuras ordenadas con tamaños de macroporo del orden de 120-140 nm dependiendo de su composición y temperatura de síntesis.

Con la finalidad de conocer las propiedades químicas, físicas y estructurales de tales óxidos, éstos fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante técnicas como difracción de rayos X, microscopías electrónicas de barrido y transmisión, área superficial BET y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Con lo cual se confirmó su estructura cristalina tipo espinela, la morfología 3DOM, área superficial y la naturaleza multivalente de los metales dentro de la estructura cristalina respectivamente. Esto conllevó a una mejora de la actividad electrocatalíticas, además, fue posible tener un indicio de las vacancias de oxígeno dentro de la red cristalina, los cuales son claves para la reacción de evolución de oxígeno.

El desempeño como electrocatalizador se evaluó usando voltamperometría lineal de disco rotatorio, mediante la cual fue posible conocer los valores de  $E_{1/2}$ , potencial de inicio, densidades de corriente límite, así como parámetros cinéticos como el mecanismo seguido (vía 2 o 4 electrones), además de las pendientes de Tafel. Para probar su durabilidad y estabilidad hacia ambas reacciones, se utilizó cronoamperometría. Finalmente, una vez realizadas las pruebas de media celda, se procedió a estudiar el desempeño de los óxidos en un dispositivo realista, donde se encontró que los óxidos poseen un rendimiento excelente, pues son capaces de suministrar potenciales y corrientes útiles para su posible implementación como sustitutos de los catalizadores comerciales de Pt/C e IrO<sub>2</sub>/C.

## ABSTRACT

---

This work presents a new synthesis method to obtain different oxides with a spinel-like crystal structure and three-dimensionally ordered porous morphology (3DOM). Additionally, they were employed as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in rechargeable zinc-air batteries. The synthesis was carried out using PMMA spheres as a template, with an average diameter of 160 nm, this procedure allowed to obtain ordered structures with macropore sizes around 120-140 nm, which are strongly dependent of their composition and synthesis temperature.

In order to know the chemical, physical and structural properties of the oxides, they were physico-chemically characterized by techniques as X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopes, BET surface area and X-ray photoelectronic spectroscopy. All of them helped to confirm the spinel-like crystal structure, 3DOM morphology, surface area and the multivalent nature of metals within the crystal structure, respectively. All of them are the reason for the better electrocatalytic activity. Additionally, was possible to know about the oxygen vacancies within the oxide's structure, which are key to carry out the oxygen evolution reaction.

The electrocatalytic activity was studied by rotatory disk electrode. Using this technique was possible to know the values of  $E_{1/2}$ , onset potential, limit current density, as well as, kinetic parameters as reaction pathway (2 or 4 electrons), and Tafel plots. Chronoamperometry was used to study their durability and stability towards both reactions. Finally, once the half-cell tests were carried out, the performance of the oxides in a realistic device was tested, the results showed that the 3DOM oxides have an excellent performance, because they are able to supply useful potentials and currents, all of them for their possible implementation as substitutes of the commercial catalysts of Pt/C and IrO<sub>2</sub>/C.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado y co-dirección del Dr. Walter Noé Velázquez Arjona y, fue financiado a través de los proyectos SENER 246079 y SENER-Innovate UK 26 9546.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente, agradezco a Dios y a la vida por su misteriosa y maravillosa manera de actuar para que todo coincida y sucedan en el monto justo de mi vida.

A mis padres, María de los Ángeles y José García, que siempre me han dado su cariño, guía, consejos y apoyo incondicional en todas las decisiones que he tomado en mi vida. Esta vida no me es suficiente para agradecerles por tanto amor.

A mis hermanos, José Ángel e Itzi Yunnuen con los cuales he comprendido que el tamaño de una familia no se mide por el número de integrantes, sino por la calidad de estos.

A mi novia Leti, quien entró en mi vida al inicio de esta etapa, gracias por siempre ser además de mi pareja, mi amiga y consejera. Sobre todo, tus palabras de aliento y ánimo cuando parecía que todo iba mal y no permitir que me rindiera. Gracias por tu amor y paciencia, sé que la última es indispensable para estar conmigo.

A mi asesor, Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado por permitirme ingresar a CIDETEQ y participar en su grupo de trabajo para realizar mi proyecto de tesis.

Al Dr. Walter Noé por permitirme integrarlo a mi proyecto como codirector. Gracias por su guía, sus consejos, regaños, pero, sobre todo, su amistad. Sin su ayuda no hubiera sido posible lograr los resultados alcanzados.

A los Doctores, Bibiana y Abraham por ser parte de mi comité tutorial, así como del proyecto alterno, gracias por sus valiosas aportaciones a mi preparación.

A la Dra. Lorena Álvarez, por permitirme realizar mi estancia en CIMAV Chihuahua, las facilidades otorgadas, su apoyo incondicional y su amistad. Sin su ayuda nada de esto hubiese sido posible.

Al jurado evaluador, Dr. Edilso, Dr. Rodrigo, Dr. Godínez, Dr. Trejo y Dr. Goldie, por tomarse su tiempo para leer mi tesis y dar sus valiosas observaciones. Además de su disposición para llevar a cabo el examen de grado.

A Dr. César Leyva, por su apoyo y disposición en la caracterización de materiales. Así como su amistad y camaradería que hizo mas amena mi estancia en CIMAV.

A las amistades que formé en mi tiempo en CIDETEQ, al Dr. Frade, Dr. Cuevas, Dr. Jannu, Juan Pablo, Pineda, Rubí, Alejandra y al Ing. Carlos. Gracias por hacer amena y divertida mi estancia en CIDETEQ.

A CONACYT por brindarme la beca y permitirme lograr una meta más en mi vida.

A CIDETEQ por darme la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado.

# Índice

<b>RESUMEN</b> .....	ii
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>Introducción</b> .....	1
<b>1 Marco teórico</b> .....	5
<b>1.1 Baterías de Zn-Aire</b> .....	5
1.1.1. Electrodo de Zinc .....	6
1.1.2 Electrolito .....	8
1.1.3 Electrodo de Aire .....	9
<b>1.2 Reacciones de Reducción y Evolución de Oxígeno</b> .....	9
1.2.1 Reacción de reducción de oxígeno (RRO) .....	11
1.2.2 Reacción de evolución de oxígeno (REO) .....	12
<b>1.3 Electrocatalizadores para la RRO y REO</b> .....	13
1.3.1 Metales nobles y sus aleaciones .....	14
1.3.2 Óxidos de metales de transición: .....	15
1.3.3 Catalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos .....	16
1.3.4 Catalizadores no metálicos. ....	16
<b>1.4 Estructura tipo espinela</b> .....	16
1.4.1 Métodos de síntesis de espinelas. ....	19
<b>1.5 Óxido de cobalto</b> .....	21
<b>1.6 Óxidos de manganeso</b> .....	23
<b>1.7 Óxidos de Níquel</b> .....	24
<b>1.8 Desarrollo de nanoestructuras alternativas.</b> .....	25
<b>1.9 Materiales macroporosos tridimensionalmente ordenados (3DOM)</b> .....	26
1.9.1 Aspectos estructurales de los materiales 3DOM .....	27
1.9.2 Síntesis de materiales 3DOM .....	29
<b>1.10 Voltamperometría lineal de disco rotatorio</b> .....	34

1.10.1. Capa de difusión-convección cerca de la superficie del electrodo.....	34
1.10.2 Densidad de corriente del RDE .....	37
1.10.3 Voltamperometría Lineal .....	41
<b>Justificación</b> .....	47
<b>Hipótesis</b> .....	48
<b>Objetivo general</b> .....	49
<b>Objetivos específicos.</b> ....	49
<b>2 Materiales y Métodos</b> .....	51
<b>2.1 Síntesis de materiales</b> .....	51
<b>2.1.1 Síntesis de las esferas coloidales y su ensamble</b> .....	51
<b>2.1.2 Síntesis de los óxidos 3DOM</b> .....	52
<b>2.2 Caracterización Fisicoquímica</b> .....	53
<b>2.3 Caracterización Electroquímica</b> .....	53
2.3.1 Preparación de la tinta catalítica. ....	53
2.3.2 Condiciones de medición electroquímicas en media celda .....	54
<b>2.4 Pruebas en batería de Zn-Aire</b> .....	54
<b>3 Resultados y discusión</b> .....	58
<b>3.1 Resultados de la síntesis</b> .....	58
3.1.1 Conclusiones parciales. ....	62
<b>3.2 Espinelas 3DOM de Ni y Co</b> .....	64
3.2.1 Resultados fisicoquímicos.....	65
3.2.2 Pruebas en media celda .....	76
3.2.3. Pruebas en una batería Zn-Aire .....	82
3.2.4 Conclusiones parciales .....	84
<b>3.3 Espinelas 3DOM de Mn y Co</b> .....	87
3.3.1 Resultados fisicoquímicos.....	88
3.3.2 Pruebas en media celda. ....	96

3.3.3 Pruebas en una batería Zn-Aire.....	100
3.3.4. Conclusiones parciales.....	101
<b>3.4 Espinela trimetálica 3DOM.....</b>	<b>104</b>
3.4.1 Resultados Fisicoquímicos.....	105
3.4.2 Pruebas en media celda.....	110
3.4.3. Pruebas en una batería Zn-Aire.....	116
3.4.4. Conclusiones parciales.....	118
<b>Conclusiones.....</b>	<b>119</b>
<b>Perspectivas.....</b>	<b>121</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>122</b>
<b>Anexo 1. Micrografías.....</b>	<b>123</b>
<b>Anexo 2. Resultados electroquímicos.....</b>	<b>125</b>
<b>Anexo 3. Tablas.....</b>	<b>128</b>
<b>Artículos científicos publicados.....</b>	<b>133</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>137</b>

## Índice de figuras.

<b>Figura 1.</b> Esquema de una morfología 3DOM y estructuras cristalinas tipo espinela cúbica y tetragonal.....	3
<b>Figura 2</b> Esquema general de una batería de Zn-Aire con electrolito alcalino. ....	6
<b>Figura 3.</b> Estructura representativa de (a) una espinela normal ( $MgAl_2O_4$ ), (b) una espinela inversa ( $NiFe_2O_4$ ), y (c) una espinela compleja ( $CuAl_2O_4$ ).[5]. ....	18
<b>Figura 4.</b> Análisis estadístico de las publicaciones científicas de óxidos de cobalto de la base de datos de web of science (23 de enero del 2018). ....	23
<b>Figura 5.</b> Representación esquemática de la síntesis de un material con morfología 3DOM .....	27
<b>Figura 6.</b> Diferentes métodos de ensamble de la plantilla a) sedimentación natural, b) centrifugado, c) filtrado y d) vertical mediante sustratos.....	31
<b>Figura 7.</b> a) Representación esquemática del flujo de electrolito hacia la superficie del electrodo y b) Distribución de la velocidad de flujo cerca de la superficie del electrodo en dirección paralela a esta. ....	35
<b>Figura 8.</b> Distribución esquemática de la concentración del oxidante cerca de la superficie. ....	36
<b>Figura 9.</b> a) Esquema de un electrodo de disco rotatorio y b) Flujo de solución cerca del electrodo.....	38
<b>Figura 10.</b> Distribución esquemática de la concentración del oxidante cerca de la superficie. ....	40
<b>Figura 11.</b> Curvas de polarización típicas de la RRO y REO.....	42
<b>Figura 12.</b> Metodología de síntesis de microesferas de PMMA por polimerización en emulsión y ensamblaje de la plantilla.....	51
<b>Figura 13.</b> Metodología de síntesis de materiales 3DOM .....	53
<b>Figura 14.</b> Esquema de la batería utilizada para las pruebas en dispositivos realístico... ..	55
<b>Figura 15.</b> Primera síntesis de materiales 3DOM ( $NiCo_2O_4$ ).....	59
<b>Figura 16.</b> Síntesis de la espinela $NiCo_2O_4$ con morfología 3DOM a) utilizando solución de 70% metanol 7 b) utilizando únicamente metanol. ....	59
<b>Figura 17.</b> Síntesis de la espinela $NiCo_2O_4$ 3DOM utilizando a) 30 minutos de vacío, b) 1 hora de vacío, c) 1.5 horas de vacío y d) 2 horas de vacío. ....	60
<b>Figura 18.</b> Espinela de $MnCo_2O_4$ 3DOM sintetizada a a) 550°C, b) 500 °C, c) 450°C y d) 400 °C .....	61

<b>Figura 19.</b> Patrones de difracción de las espinelas $\text{Co}_3\text{O}_4$ (línea roja), $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ (línea azul) y $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ (línea verde). .....	67
<b>Figura 20.</b> Micrografías SEM de a) y b) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , c) y d) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ y e) y f) $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .....	68
<b>Figura 21.</b> Micrografías TEM y patrones de difracción de a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ y c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .....	70
<b>Figura 22.</b> EDX y mapeos elementales de a) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ y b) $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . .....	71
<b>Figura 23.</b> Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno y distribución de tamaño de poro (inserciones) de las espinelas 3DOM.....	72
<b>Figura 24.</b> Espectros de XPS de alta resolución de $\text{Co}2p$ : a) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ , y c) $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , espectros de $\text{Ni}2p$ para d) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ y e) $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ y espectros de $\text{O}1s$ para f) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , g) $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ , y h) $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .....	75
<b>Figura 25.</b> Perfiles electroquímicos del $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ y $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . .....	77
<b>Figura 26.</b> a) Voltamperometrías lineales del $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ a diferentes velocidades de rotación y gráficas de KL, b) Voltamperometrías lineales comparativas de los materiales estudiados, c) Curvas de Tafel y d) Cronoamperometrías para la estabilidad de la RRO. ....	79
<b>Figura 27.</b> a) Actividad electrocatalítica de la OER para todos los catalizadores, b) Curvas de Tafel calculadas de las voltamperometrías lineales, c) Cronoamperometrías para la estabilidad de la REO y d) Curvas de polarización globales para los materiales estudiados. ....	81
<b>Figura 28.</b> a) Curvas de polarización y sus correspondientes curvas de potencia para $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , $\text{Pt}/\text{C}$ e $\text{IrO}_2/\text{C}$ , b) Curvas de polarización de carga y descarga para los mismos catalizadores y c) Pruebas de carga/descarga acelerada de los tres catalizadores a $10 \text{ mAcm}^{-2}$ con una duración de 500 segundos por 1000 segundos por ciclo. ....	83
<b>Figura 29.</b> a) Efecto de la adición de níquel en la resistencia a la transferencia de carga y b) Efecto del níquel en los sobrepotenciales necesarios para la RRO y REO .....	84
<b>Figura 30.</b> Patrones de difracción de las espinelas $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ (naranja), y $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ (azul marino). .....	89
<b>Figura 31.</b> Micrografías SEM de alta resolución de las espinelas con morfología 3DOM a) $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ y b) $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ .....	90
<b>Figura 32.</b> Micrografías de TEM de contraste Z (a y d), campo claro (b y e) y alta resolución (c y f) .....	91
<b>Figura 33.</b> Mapeos composicionales y EDX de a) $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ y $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . .....	92
<b>Figura 34.</b> a) Isotermas de adsorción de $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ y $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ y b) distribución de tamaño de poro $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ y $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ . .....	93

<b>Figura 35.</b> Espectros de XPS de alta resolución de Co 2p: a) $MnCo_2O_4$ , b) $CoMn_2O_4$ , espectros de alta resolución del Mn 2p c) $MnCo_2O_4$ y d) $CoMn_2O_4$ y espectros de alta resolución del O 1s de e) $MnCo_2O_4$ y f) $CoMn_2O$ .....	96
<b>Figura 36.</b> Perfiles electroquímicos en atmósferas de nitrógeno y oxígeno para a) $MnCo_2O_4$ y b) $CoMn_2O_4$ .....	97
<b>Figura 37.</b> a) Voltamperometrías lineales del $CoMn_2O_4$ a diferentes velocidades de rotación y gráficas de KL, b) Voltamperometrías lineales comparativas de los materiales estudiados, c) Curvas de Tafel y d) Cronoamperometrías para la estabilidad de la RRO .....	99
<b>Figura 38.</b> a) curvas de polarización y potencia de las espinelas y el Pt/C, b) Descarga a diferentes corrientes para cada catalizador y c) Prueba de capacidad específica de las espinelas y el Pt/C .....	101
<b>Figura 39.</b> Valores de $E_{1/2}$ para todas las espinelas 3DOM sintetizadas.....	102
<b>Figura 40.</b> Patrón de difracción de la espinela trimetálica de $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Co_2O_4$ .....	106
<b>Figura 41.</b> Micrografías SEM de la espinela trimetálica de $Ni_{0.5}Mn_{0.5}Co_2O_4$ .....	107
<b>Figura 42.</b> a) Micrografías TEM de la espinela trimetálica, b) A mayores magnificaciones, b-1) Patrón de difracción de la transformada rápida de Fourier, b-ii) distancias interplanares y c) Mapeo elemental del Mn, Ni y Co. ....	108
<b>Figura 43.</b> a) Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro de la espinela trimetálica.....	109
<b>Figura 44.</b> Espectros de alta resolución de XPS para a) Co 2p, b) Ni 2p, c) Mn 2p y d) O 1S.....	110
<b>Figura 45.</b> Perfiles electroquímicos en atmósferas de nitrógeno y oxígeno para la espinela trimetálica de $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Co_2O_4$ .....	111
<b>Figura 46.</b> a) Voltamperometrías lineales de la espinela trimetálica de $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Co_2O_4$ a diferentes velocidades de rotación y gráficas de KL, b) Voltamperometrías lineales comparativas de los materiales estudiados, c) Curvas de Tafel y d) Cronoamperometrías para la estabilidad de la RRO. ....	113
<b>Figura 47.</b> a) Actividad electrocatalítica de la OER para todos los catalizadores, b) Curvas de Tafel calculadas de las voltamperometrías lineales, c) Cronoamperometrías para la estabilidad de la REO y d) Curvas de polarización globales para los materiales estudiados. ....	115
<b>Figura 48.</b> Curvas de polarización y sus correspondientes curvas de potencia para las espinelas, Pt/C e $IrO_2/C$ , b) Curvas de polarización de carga y descarga para los mismos	

catalizadores y c) Pruebas de carga/descarga acelerada de los tres catalizadores a 10 mAc <sup>m</sup> - <sup>2</sup> con una duración de 500 segundos por 1000 segundos por ciclo.....	117
<b>Figura 49.</b> a) Densidades de potencia de las espinelas 3DOM sintetizadas y b) Sobrepotencial necesario para desplegar 10 mAc <sup>m</sup> - <sup>2</sup> en la carga y 10 mAc <sup>m</sup> - <sup>2</sup> en la descarga.....	118

## Índice de figuras del Anexo

<b>Figura A.1.</b> Morfologías reportadas de espinelas para aplicaciones en sistemas electroquímicas a) porosas[93], b) nanopartículas[83], c) nanoalambres[82] y d) nanocubos[98].....	123
<b>Figura A.2</b> Plantilla de PMMA a) Superficie y b) Parte interna .....	123
<b>Figura A.3</b> Ajuste lineal usando la correlación de Williamson–Hall a) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub> , c) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y Mn <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	124
<b>Figura A.4.</b> Espectros de EDS de a) la espinela Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub> y b) la espinela NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ...	124
<b>Figura A.5</b> Voltamperometrías lineales a diferentes velocidades de rotación y graficas de Koutecky Levich de a) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub> , c) Pt/C y d) IrO <sub>2</sub> /C.....	125
<b>Figura A.6</b> Espectros de impedancia de las espinelas de, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , (línea roja), Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub> (línea azul) y NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (línea verde). .....	126
<b>Figura A.7</b> Curvas de polarización a diferentes concentraciones de KOH .....	126
<b>Figura A.8</b> Voltamperometrías lineales a diferentes velocidades de rotación y curva de Koutecky-Levich del MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . .....	127
<b>Figura A.9</b> Voltamperometrías lineales del MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> para la REO.....	127

## Índice de esquemas

<b>Esquema 1.</b> Uso del oxígeno en diferentes tecnologías electroquímicas .....	10
<b>Esquema 2.</b> Diferentes metodologías empleadas para la síntesis de materiales 3DOM .	32
<b>Esquema 3.</b> Algunas de las aplicaciones más importantes de los materiales 3DOM .....	33

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Radio iónico y Valencia de los iones que ocupan los sitios A, B y X de una espinela .....	17
<b>Tabla 2.</b> Número de electrones, energía de campo cristalino estable y energía preferencial de sitios octaédricos de los iones de metales de transición 3d .....	19
<b>Tabla 3.</b> Resumen de los métodos de síntesis en fase sólida [5] .....	20
<b>Tabla 4.</b> Resumen de los métodos de síntesis en fase líquida [5].....	20
<b>Tabla 5.</b> Resumen de los métodos de síntesis en fase gaseosa[5].....	21
<b>Tabla 6.</b> Tabla comparativa de los materiales 3DOM con otros óxidos reportados en la literatura como catalizadores bifuncionales. ....	82
<b>Tabla 7.</b> Tabla comparativa de los materiales 3DOM con otros óxidos de cobalto y manganeso reportados en la literatura como catalizadores de la RRO. ....	99
<b>Tabla 8.</b> Tabla comparativa de la espinela $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Co_2O_4$ otros óxidos reportados en la literatura como catalizadores bifuncionales. ....	115

## Índice de tablas del Anexo

<b>Tabla A 1</b> Datos obtenidos de los difractogramas para las espinelas de Ni y Co.....	128
<b>Tabla A 2</b> Datos obtenidos de los difractogramas para las espinelas de Mn y Co .....	129
<b>Tabla A 3.</b> Datos de XPS para el $MnCo_2O_4$ y $CoMn_2O_4$ .....	130
<b>Tabla A 4</b> Datos obtenidos de los difractogramas para la espinela trimetálica .....	131
<b>Tabla A 5.</b> Datos de XPS para el $Mn_{0.5}Ni_{0.5}Co_2O_4$ .....	132

## Introducción

Las baterías de Zn-Aire recargables son dispositivos prometedores para aplicaciones en electrónica de consumo y medios de transporte, esto debido a algunas ventajas como su alta densidad de energía ( $6136 \text{ Wh L}^{-1}$ ) y su modo de operación seguro [1]. Sumado a esto, el Zinc posee una serie de cualidades interesantes como su bajo equivalente en peso, reversibilidad electroquímica, abundancia en la corteza terrestre y su baja toxicidad, además, es el metal más electropositivo que es relativamente estable en medios acuosos y alcalino sin sufrir corrosión significativa [2]. Una batería típica está constituida por un electrodo de zinc, una membrana separadora y un electrodo de aire, todos ellos ensamblados en un electrolito alcalino [2]. Si bien, cada uno de sus componentes tiene diversos retos que superar para mejorar su desempeño, el que más ha atraído la atención es el electrodo de aire, debido a que en este se llevan a cabo reacciones de amplio interés, como son las reacciones de reducción (proceso de descarga) y evolución de oxígeno (proceso de carga), dado que la cinética de estas reacciones es muy lenta, es necesario la implementación de catalizadores que permitan disminuir los sobrepotenciales necesarios para que ocurran dichas reacciones.

Por mucho tiempo los catalizadores por excelencia para mitigar estas deficiencias han sido los óxidos de metales nobles como Iridio y Rutenio para la evolución de oxígeno. Mientras que, para la reducción se hace uso de Platino y Paladio. Sin embargo, debido a su alto costo han vuelto poco viable la implementación de las baterías Zn-Aire como en aplicaciones prácticas. Además, ninguno de estos metales posee la capacidad bifuncional para catalizar ambas reacciones, sumado a lo anterior, este tipo de catalizadores presentan limitada estabilidad electroquímica.

Una alternativa actualmente estudiada, es el sustituir a los metales nobles por óxidos de metales de transición no nobles (OMT's), dichos óxidos presentan una actividad electrocatalítica importante hacia ambas reacciones a diferencia de los metales nobles, además, poseen la ventaja de ser abundantes en la naturaleza, lo que los hace económicamente viables, y presentan una mayor estabilidad y

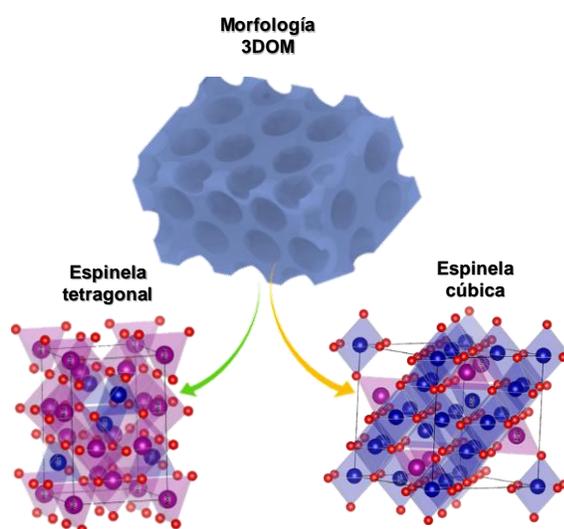
durabilidad [3]. Por otro lado, estos son capaces de combinarse entre sí para lograr un buen rendimiento para ambas reacciones en un mismo material mediante un efecto sinérgico [4]. Una manera de realizar tal combinación es empleando estructuras tipo espinelas, perovskitas o mezclas de óxidos. Dentro de estas alternativas, la espinela representa una opción más atractiva, pues, esta posee una fórmula general  $AB_2O_4$ , donde el metal A (generalmente con estado oxidación 2+) ocupa los centros de los sitios coordinados de manera tetraédricamente, el metal B (generalmente con estado de oxidación 3+) ocupa los centros de las posiciones coordinadas de forma octaédrica, y el oxígeno se asienta en los vértices poliédricos (fig. 1) [5]. Dada esta descripción, surge la posibilidad de emplear metales como Co, Ni y Mn, los cuales poseen algunas de las cualidades antes mencionadas, además de presentar actividad electroactiva hacia una o ambas reacciones del oxígeno.

Entre las espinelas más reportadas para la finalidad aquí presentada, se encuentran las de  $NiCo_2O_4$  y  $MnCo_2O_4$ , pues al añadir óxidos de níquel al cobalto se confieren propiedades como mayor conductividad eléctrica, superior resistencia a la corrosión y mejor estabilidad, aspectos importantes para la evolución de oxígeno debido a los potenciales anódicos aplicados [3]. En cuanto al manganeso, este es capaz de formar estructuras tipo espinela de manera natural al igual que el cobalto, lo cual le permite una mayor versatilidad a la hora combinarse entre ellos.

Pese a que las espinelas poseen actividad electrocatalítica hacia ambas reacciones, estas exhiben deficiencias, como pobre conductividad eléctrica y baja áreas superficiales que limitan la disponibilidad de los sitios activos. Para solventar la conductividad eléctrica, se han empleados soportes conductores (típicamente base carbón) que ayuden a contrarrestar dicho problema. En lo concerniente a sitios activos, en la literatura se encuentran reportadas geometrías específicas que promuevan la exposición de tales sitios, como son nanoalambres [6], rosetas [7], nanoplatos [8], etc. Un tipo de morfología poco reportada en electroquímica como electrocatalizador, pero que ha mostrado buenos resultados en otros campos de la catálisis [9–11], es la 3DOM, donde es posible tener un conjunto de poros uniformes dispuestos de manera periódica en un arreglo de largo alcance, que además exhibir

áreas superficiales importantes, permite una mayor y mejor disponibilidad de sitios activos. Dentro de la versatilidad esta morfología, se encuentra que es posible lograrla con diferentes constituyentes, teniendo reportes de materiales 3DOM hechos con carbón [12], SiO<sub>2</sub> [13] y Oro [14]. Sin embargo, el área más importante se encuentra en los óxidos de metales de transición[15–17].

A pesar de que los óxidos son una de las áreas con mayor número de reportes de materiales 3DOM, no existen estudios sobre espinelas de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con esta morfología, menos aún para aplicaciones como electrocatalizadores de las reacciones del oxígeno. Por lo que, en este trabajo se presenta la síntesis de diferentes espinelas con morfología 3DOM, siendo las condiciones de síntesis necesarias según la composición el principal reto científico abordado. Además, un aspecto importante en la presente tesis es la del uso de partículas de PMMA de menor tamaño a lo reportado en la literatura, lo cual influyó de manera significativa en las propiedades electrocatalíticas de los materiales. Las cuales fueron estudiadas a través de pruebas electroquímicas determinando actividad electroactiva y parámetros cinéticos. Finalmente, estos materiales ordenados fueron utilizados en prototipos de Zn-Aire para determinar densidades de potencia, durabilidad y, número de ciclos de carga/descarga.



**Figura 1.** Esquema de una morfología 3DOM y estructuras cristalinas tipo espinela cúbica y tetragonal.

# **Marco teórico**

## 1 Marco teórico

### 1.1 Baterías de Zn-Aire

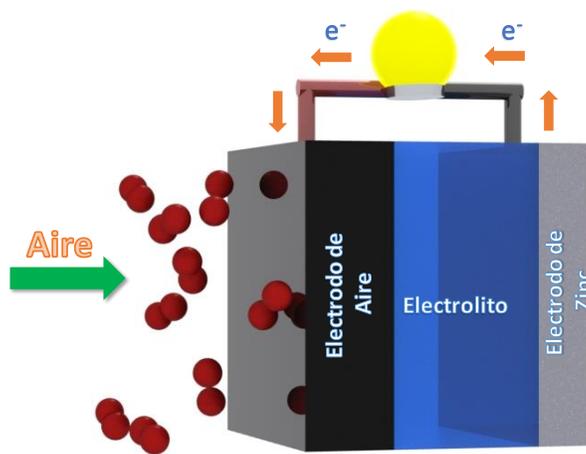
Las baterías de Zn-Aire (BZAs) son dispositivos que usan el oxígeno del ambiente para producir energía, ya que estas se encuentran expuestas al aire, permitiendo que el oxígeno difunda dentro de la celda [18]. Este proceso ocurre debido a que la batería está compuesta por un electrodo impregnado con un material catalítico, el cual se encuentra en contacto con el aire del ambiente, además, este puede fungir como electrodo difusor, con la finalidad promover la constante difusión de oxígeno hacia el interior de la celda para llevar a cabo la reducción de oxígeno en la superficie del catalizador, todo esto en presencia de un electrolito alcalino. Durante este proceso el electrodo catalítico no se consume ni sufre ningún cambio, pues el catalizador yace fuera de la celda, además, en la parte interior se encuentra el ánodo, el cual es desempeñado por una barra de Zinc, teniendo así que el interior de la celda es ocupado principalmente por el Zinc, la cual es una característica propia de este tipo de baterías, otorgándoles una alta densidad de energía teórica de  $1086 \text{ Whkg}^{-1}$ , esto es aproximadamente cinco veces mayor a la de las baterías de litio [19]. Un esquema general de este tipo de baterías se presenta en la figura 2.

Durante la descarga los electrones son liberados del ánodo de Zn (reacción 1.1), mientras que los cationes de  $\text{Zn}^{2+}$  reaccionan con los iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) formando un zincato ( $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  reacción 1.2) y finalmente el zincato se descompone en un polvo solido de óxido de Zn ( $\text{ZnO}$  reacción 1.3) [20]. Al mismo tiempo, el oxígeno difunde dentro del electro poroso de aire para llevar a cabo su reducción a iones hidróxido (Reacción de reducción de oxígeno RRO), (reacción 1.4).

Reacciones en el ánodo de Zinc durante la descarga.



Reacción en el electrodo de aire durante la descarga



**Figura 2** Esquema general de una batería de Zn-Aire con electrolito alcalino.

Sin embargo, dentro de los principales inconvenientes que presentan las BZAs, se encuentra la cinética que exhibe la RRO durante el proceso de descarga, así como la reacción de evolución de oxígeno (REO) durante la carga, pues estas reacciones ocurren mediante procesos multielectrónicos complicados, de aquí la necesidad de emplear un electrocatalizador que acelere estos procesos. Para cubrir esta necesidad se han empleado diferentes materiales que desempeñen la función de electrocatalizadores, como son metales nobles y sus aleaciones, óxidos de metales de transición, calcogenuros, compuestos macrocíclicos, organometálicos, materiales dopados base carbón [21, 22]. Sin embargo, antes de continuar con el desarrollo de nuevos catalizadores es necesario conocer de manera más detallada las BZAs con la finalidad de entender de mejor manera tanto su funcionamiento como los retos a resolver para extender su uso como energía limpia.

### 1.1.1. Electrodo de Zinc

Para llevar a cabo la función de donador de electrones en el proceso de descarga de las BZAs se usa normalmente zinc puro, el cual se encuentra en forma de un gel mezclado con polvo granulado de zinc, cuyo rango de tamaño corresponde a un rango de malla de 50-200, además de contener algunos aditivos que mejor su consistencia [2]. Sin embargo, el desempeño del ánodo se ve limitado

por cuatro inconvenientes que suceden durante el proceso de carga y descarga: (i) crecimientos dendríticos, (ii) cambios de forma, (iii) pasivación y el consiguiente incremento de la resistencia interna y (iv) la evolución de hidrógeno [23].

- Crecimiento dendrítico: El polvo de ZnO producido en la reacción 1.3 que actúa como un aislante conduce a la formación de dendritas al momento de la carga, lo cual degrada el funcionamiento, incluso impidiendo la carga de estas, es por eso que se debe investigar el comportamiento del ion zincato para evitar este tipo de crecimiento, algunas investigación han concluido en que al añadir polietilenglicol al electrolito (100-10000 ppm) puede reducir la cinética de electrodeposición de Zn y evitar la formación de estas dendritas [24].
- Cambios de forma: El ánodo de zinc es sometido a cambios de forma, ya que, al momento de cargar la batería este pasa por un proceso de redistribución, lo cual genera una densificación del electrodo y una pérdida de capacidad de uso [25, 26]. Varios estudios sugieren que esta redistribución puede ser generada durante el proceso de descarga, ya que esta acentúa fallas debido al agotamiento del electrolito en el electrodo de Zn resultado en un eventual cambio de forma [27]. Además, modelos matemáticos de ánodos 2D empleados para analizar el efecto de la densidad de corriente y la precipitación y disolución del ZnO muestran que el Zn se mueve del centro del electrodo hacia los bordes de este, lo cual indica que el cambio de forma puede ser causados por una reacción desigual [28].
- Pasivación y resistencia interna: La saturación de los iones zincato en el electrolito conduce su precipitación en forma de ZnO el cual bloquea poros del electrodo de aire [27]. Además, la nula conductividad del ZnO incrementa la resistencia interna del electrodo de zinc, lo cual conlleva a una pérdida de voltaje durante la descarga y un incremento en el voltaje necesario para llevar a cabo la carga [25].
- Evolución de hidrógeno (REH): La reacción de evolución de hidrógeno ocurre durante el proceso de corrosión del electrodo de zinc mediante la reacción 1.5. Esta reacción puede consumir completamente el ánodo de zinc durante

el proceso de carga, lo cual indica que la carga no se puede llevar a cabo con un 100% de eficiencia coulombica[23].



### 1.1.2 Electrolito

- **Electrolito acuoso:** Las BZAs normalmente operan en un medio alcalino, como hidróxido de potasio (KOH, típicamente al 30wt% o 7M) [29] o hidróxido de sodio (NaOH) [30]. El KOH es preferido sobre el NaOH debido a que posee una mejor conductividad iónica, mayor coeficiente de difusión del oxígeno, menor viscosidad y una mayor solubilidad de carbonatos ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  o  $\text{KHCO}_3$ ) los cuales son generados por la reacción del electrolito con el  $\text{CO}_2$  del aire, además, estos carbonatos pueden precipitar dentro de los poros de electrodo de aire, reduciendo así su conductividad y, por ende, su tiempo de vida [31], para contrarrestar este efecto se hace uso de diferentes aditivos, los cuales se encuentran disueltos en el electrolito. Otra inconveniencia que presenta el uso de un electrolito acuoso es la pérdida de agua debido a la estructura abierta del electrodo de air, lo cual degrada la batería, disminuyendo así su desempeño, es por eso que se hace uso de agentes gelificantes que puedan inmovilizar el KOH con la capacidad de almacenar de 20 a 100 veces su peso [32].
- **Líquidos iónicos (LIs):** Los líquidos iónicos está compuestos exclusivamente de iones, especialmente de cationes orgánicos con temperaturas de fusión inferiores o cercanos a 100 °C. Estos poseen beneficios únicos como una amplia ventana electroquímica, alta conductividad y no inflamabilidad, tales beneficios los hacen una alternativa atractiva para ser empleados como electrolitos no acuosos en las BZAs [33]. Además, los electrolitos basados en LIs pueden evitar los alguno de los problemas antes mencionados, como son la pérdida de agua y la REH, sin embargo, su uso como electrolito para llevar a cabo la RRO y la REO se encuentra limitado, debido que a que el transporte de iones hidroxilo a través de estos es muy lenta [23].
- **Electrolitos de estado sólido:** Los electrolitos más comunes de este tipo son las membranas poliméricas, las cuales fueron introducidos para reemplazar

los electrolitos alcalinos en 1975 [34]. Sin embargo, su baja conductividad de  $10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$  limitan su aplicación en las BZAs. Sin embargo, poder emplear un electrolito de este tipo abre la posibilidad de tener baterías flexibles, además una gran diversidad de formas que se puedan adaptar cualquier necesidad.

### 1.1.3 Electrodo de Aire

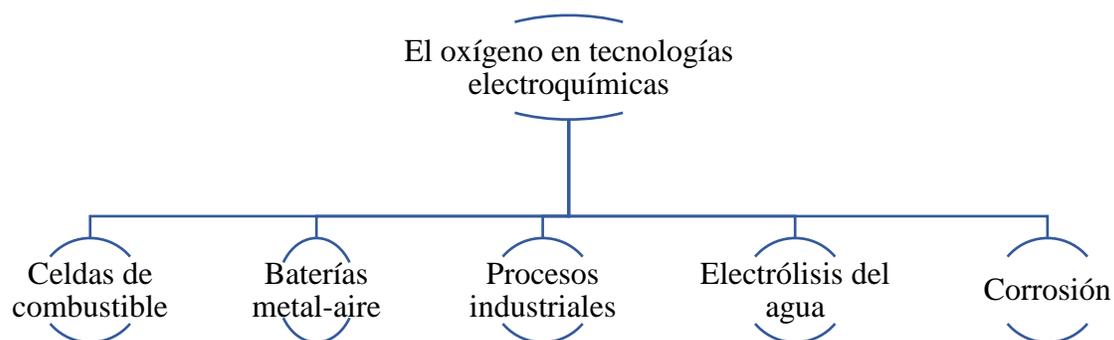
El electrodo de aire debe poseer una porosidad alta que permita caminos para que el oxígeno difunda de la atmósfera hacia dentro de la batería, además de fungir como substrato para el material electrocatalítico. Normalmente el electrodo de aire está compuesto por un difusor, el catalizador y colector de corriente [21][35]. El difusor consiste en un material de carbón y un ligante hidrofóbico como el politetrafluoroetileno, se debe hacer énfasis que la hidrofobicidad es indispensable para permitir que el aire permeé, pero que no lo haga el agua. El catalizador está compuesto por un material de carbón, un ligante y un material catalíticamente activo. Finalmente, como colector normalmente se utiliza una malla metálica que además de colector desempeña la función de soporte para el difusor. Finalmente, es preciso señalar que la parte más importante de este electrodo es el empleo de un catalizador bifuncional que permita llevar a cabo tanto la carga como la descarga de la batería, pues en el electrodo de aire ocurren reacciones en tres fases diferentes, el catalizador, el aire y el electrolito (no existe un criterio establecido para definir hasta qué punto un catalizador se considera bifuncional, sin embargo, con base en la literatura, en el presente trabajo, se considera como buen catalizador bifuncional, aquel que presente un  $\Delta E = E_{10\text{mAcm}^{-2}} - E_{1/2}$  menor a 1V). Primeramente se abordarán las reacciones clave para este funcionamiento, la RRO y REO, examinando su mecanismo para posteriormente proponer materiales con actividad catalítica hacia ambos procesos que además de ser altamente activo, sean económicamente viables, amigables con el ambiente y alta disponibilidad [36].

## **1.2 Reacciones de Reducción y Evolución de Oxígeno**

Existen muchas reacciones electroquímicas que involucran al oxígeno, algunas de las más conocidas y estudiadas son: la reducción de oxígeno que se lleva a cabo durante la descarga de una BZA, y la reacción de evolución de oxígeno

mediante la electrólisis del agua. Ambos procesos son cinéticamente lentos, además, las tecnologías que involucran estas reacciones se han visto limitadas en buena medida por esta razón. Algunas de estas tecnologías se esquematizan en la figura 2, de la cual podemos apreciar cuán importante es el estudio de estas reacciones para poder implementar tecnologías amigables con el ambiente. Sin embargo, en procesos como electrodepositos o de corrosión, estas reacciones no son deseadas [37, 38]. El oxígeno puede servir también como reactivo para la producción de otras sustancias químicas como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), el cual se obtiene vía electroquímica por reducción de oxígeno vía dos electrones, el oxígeno también se puede usar como un despolarizador de cátodos en celda cloro alcali. Por otro lado, la evolución de oxígeno ocurre a potenciales anódicos en muchos de sistemas electroquímicos que hacen uso de electrolitos acuosos, por lo que, en procesos como la electrólisis del agua, la electrometalurgia y la carga de BZAs es de suma importancia que esta reacción se suceda a potenciales lo más cercanos posibles al termodinámico, esto con la finalidad de emplear menos energía para llevarlos a cabo [39].

**Esquema 1.** Uso del oxígeno en diferentes tecnologías electroquímicas



La reactividad del oxígeno es uno de los temas más estudiados hoy día, ya que esta abarca a la electroquímica y catálisis debido a su importancia en todos los procesos antes mencionados. Además, sus reacciones involucran múltiples intermediarios los cuales interactúan con la superficie del electrodo y, por lo tanto, sus potenciales químicos dependen su medio de reacción. Esto último implica la naturaleza del electrodo, así como también la influencia de adsorbatos y por su tipo

de electrolito. Finalmente, podemos concluir que, debido a su naturaleza altamente irreversible, las reacciones de RRO y REO necesitan el empleo de un catalizador que permita llevarlas a cabo.

### 1.2.1 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

El principal inconveniente que presenta la reducción electrocatalítica del oxígeno es su cinética lenta, la cual es causada por diferentes factores, como son la adsorción del oxígeno molecular en la superficie del electrodo, ruptura del enlace O=O, remoción de óxidos, entre otros, por lo que investigar la cinética de la RRO es de gran interés, pues además lo antes mencionado, esta involucra muchas especies adsorbidas y muestra lo susceptible que es a fenómenos superficiales. Diferentes estudios se han llevado a cabo con la finalidad de estudiar el efecto de diferentes materiales, diferentes orientaciones cristalográficas, modificaciones superficiales y la influencia del electrolito que tiene en la cinética del a RRO [39].

La complejidad de la RRO involucra una fuerte dependencia del pH, fenómenos de solvatación y polaridad del solvente (agua). Teniendo así que la RRO se puede llevar a cabo de maneras distintas en ambientes ácidos o alcalinos

Medio ácido



Medio alcalino



Debido a que en el presente trabajo es acerca de baterías de Zn-Aire en medio alcalino examinaremos a detalle cómo se lleva a cabo la RRO en este pH. En medio básico tenemos que este confiere una reducción en la energía de adsorción de los aniones [40], de acuerdo con la ecuación de Nernst, el potencial de trabajo se desplaza -59 mV equivalente a una adsorción débil de 0.059 eV para un anión monovalente por cada incremento de una unidad en pH. La reacción 1.7 puede de tipo asociativa y disociativa[41]. Teniendo así la asociativa como [42]:





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



En el mecanismo disociativo, la molécula de O<sub>2</sub> se disocia desde un inicio en dos átomos de oxígeno y sigue el mismo proceso desde las reacciones 1.11 y 1.12. Como se comentó inicialmente, la RRO es un proceso altamente sensible a los fenómenos superficiales, es por lo que está fuertemente vinculado a la superficie del electrocatalizador, sin embargo, la naturaleza alcalina del medio permite que se promueva una transferencia electrónica de esfera externa con cierta independencia de la superficie, y esta independencia permite que sea posible usar una gran variedad de metales preciosos y no preciosos. Además, un medio alcalino es menos corrosivo para el uso de metales no nobles sumado a que la cinética de la RRO es más rápida que en medio ácido.

### 1.2.2 Reacción de evolución de oxígeno (REO)

La reacción de evolución de oxígeno es el paso limitante en el proceso de generación molecular de oxígeno mediante reacciones químicas como la oxidación del agua durante la fotosíntesis, electrólisis del agua y la evolución de oxígeno de óxidos y oxácidos [43]. La REO puede considerarse una reacción muy sencilla, ya que esta involucra moléculas pequeñas con estructuras y enlaces bien conocidos, además, con el poder computo actual, esta resulta fácil de modelar teóricamente. Sin embargo, esta simplicidad aparente esconde el hecho que llevar a cabo este proceso es termodinámicamente y mecanísticamente demandante, ya que esta involucra cuatro protones, cuatro electrones y la formación de un enlace O=O [44, 45] la cual puede ser descrita de manera sencilla como



Al igual que la RRO, la REO está fuertemente ligada al pH del medio, ya que los parámetros que controlan el equilibrio de disociación del agua están definidos mayormente por especies presentes en la solución (OH<sup>-</sup> o H<sup>+</sup>). En medio ácido la reacción involucra moléculas de agua generando cuatro protones y una molécula

de oxígeno (1.15), mientras que en medio alcalino los iones hidróxido son oxidados (1.16) [46].



En la práctica para poder llevar a cabo la reacción es necesario aplicar un potencial mayor a los termodinámicos, a este potencial adicional se le conoce como sobrepotencial ( $\eta$ ), el cual varía dependiendo del catalizador que se empleó [47]. Sin embargo, el mecanismo propuesto para todos ellos es el descrito por las reacciones 1.15 y 1.16, y dado que nuestro sistema será en medio alcalino, es preciso detallar un poco más como es que se da la reacción, mostrado a continuación:



Como lo mencionamos en un inicio, la RRO y la REO tienen un papel fundamental sistemas electroquímicos de energía como son las baterías de Zn-Aire y las celdas de combustible reversibles. Estos sistemas son los más promisorios debido a su alta densidad energética, además de sus bajos costos de operación. En este sentido, el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan disminuir los sobrepotenciales necesarios para llevar a cabo las reacciones resulta una parte medular dentro de las limitantes presentadas por estas tecnologías. Tales catalizadores deben ser no tóxicos, amigables con el ambiente, económicamente viables, estables química y mecánicamente, alta actividad electrocatalítica. Es por lo que en la siguiente sección se tratará la catálisis y en específico la implementación de óxidos de metales no nobles, los cuales cumplen mayormente los requerimientos antes mencionados.

### 1.3 Electrocatalizadores para la RRO y REO

Los electrocatalizadores constituyen una de las partes más importantes para que una BZA tenga un desempeño adecuado. A lo largo del desarrollo científico se

han reportados materiales de diferente naturaleza que puedan llevar a cabo dicha tarea. Teniendo así que es posible dividirlos en cuatro grandes grupos: (1) metales nobles y sus aleaciones, (2) óxidos de metales de transición (3) Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos y (4) materiales no metálicos. De los cuales se dará una descripción general con la finalidad de conocer la situación actual del problema.

### 1.3.1 Metales nobles y sus aleaciones

Platino y sus aleaciones: Los materiales base Pt han sido extensamente estudiados como electrocatalizadores de la RRO para celdas de membrana polimérica (PEM por sus siglas en inglés) [48] debido a que este un catalizador muy eficiente para esta reacción, así como para reacción de evolución de hidrógeno (REH), esto en términos de actividad, selectividad y estabilidad en celdas de combustible y electrolizadores alcalinos [49, 50]. Sin embargo, debido a su alto costo y poca disponibilidad, no ha sido posible aplicarlo de manera extensiva en BZAs y celdas de combustible [51]. Estas son las razones principales que han motivado a diferentes investigaciones que permitan disminuir la cantidad de platino utilizado, por ejemplo, mediante el uso de nanopartículas, aleaciones y estructuras tipo core/shell, es posible tener áreas electroactivas superiores con una menor cantidad de Pt, además de incrementar su durabilidad, esto mediante formas, tamaños y microestructuras controladas [49].

Metales nobles económicos y aleaciones para la RRO: Además del Pt, hay otros metales nobles que presentan similar actividad catalítica pero de menor costo, tal es el caso de la plata, paladio y sus aleaciones [52–54]. Particularmente, la plata posee una gran actividad catalítica y excelente durabilidad para la RRO, sumado a que su costo es de apenas el 1% del Pt [55].

Catalizadores base Ir/Ru para la REO: Hasta la actualidad, el IrO<sub>2</sub> y el RuO<sub>2</sub> son los mejores catalizadores para la REO tanto en medio alcalino como ácido, y a diferencia del Pt, estos son menos versátiles en lo que concierne a aleaciones, debido a su estructura cristalina estable de óxidos, pero si son altamente sensibles a la metodología de síntesis [56], aunque generalmente, la actividad electrocatalítica

del  $\text{IrO}_2$  es inferior a la del  $\text{RuO}_2$ , esta se compensa por una mayor estabilidad de este último [57–59].

### 1.3.2 Óxidos de metales de transición:

Óxidos mono metálicos: Una alternativa promisoría para sustituir los metales nobles y sus aleaciones, es mediante el empleo de óxidos de metales de transición (OMTs) los cuales exhiben actividad electrocatalítica moderada en medio alcalino, además de ser económicamente accesibles y abundantes [60]. Por ejemplo, los óxidos de manganeso ( $\text{MnO}_x$ ), y en específico el  $\text{MnO}_2$  fue el primer óxido reportado como electrocatalizador de la RRO, esto a inicio de la década de los setenta [61], sin embargo, recientemente se ha estudiado su capacidad como catalizador bifuncional, empleándolo para la REO [62]. Otros óxidos como los de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presentan actividad catalítica para ambas reacciones, además de poderse emplear en electrolitos no acuosos [63–65].

Mezcla de óxidos de metales de transición (MOMTs): De acuerdo con su estructura cristalina, existen diferentes tipos de mezclas de óxidos de metales de transición, siendo los más importantes, los tipos espinela, perovskita y estructura laminar, de los cuales sólo se abordarán en esta sección los últimos dos, debido a que se presentará una sección enfocada en los primeros.

Los materiales tipo perovskita presentan la fórmula química general  $\text{ABO}_3$ , y son uno de los más estudiados como catalizadores bifuncionales, debido a que su estructura permite la combinación de dos diferentes metales, donde muchas investigaciones concluyen que la actividad bifuncional puede ser mejorada mediante la sustitución de metales del tipo A en los sitios del metal tipo B y viceversa [66, 67]. Los óxidos estructurados de manera laminar incluyen a los hidróxidos y a los oxihidróxidos. Dentro de los hidróxidos, se encuentran los hidróxidos de doble capa (HDC), los cuales presentan actividad electrocatalítica principalmente hacia la REO [68, 69], sin embargo, reportes recientes muestran que al obtener hidróxidos monocapa es posible modificar o crear sitios activos que permitan mejorar su conductividad eléctrica para así incrementar su actividad hacia la RRO. Dentro de los HDC más estudiados se encuentra los de  $\text{NiCo}$  y  $\text{NiFe}$ , los cuales presentan actividad y estabilidad similar a la que tiene el  $\text{IrO}_2$  [70]

### 1.3.3 Catalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos

La baja conductividad eléctrica inherente de los OMTs es la principal causante de su limitada actividad catalítica y su durabilidad, es por eso que una manera de sobreponerse a tal dificultad, es combinando los OMTs materiales orgánicos altamente conductivos, estos puede ser compuestos macrocíclicos, compuestos poliméricos e híbridos de carbón, pues estos permiten hacer uso de la naturaleza multivalente de los metales para hacer modificaciones en su estructura electrónica que permitan mejorar su actividad electrocatalítica o la cinética de la difusión de oxígeno [71, 72].

### 1.3.4 Catalizadores no metálicos.

Tanto los catalizadores metálicos como los híbridos representan costos de manufactura para las BZAs [73, 74], es por eso que una alternativa a este tipo de catalizadores se han desarrollado materiales libres de metales, algunos de este tipo de materiales son los polímeros conductores y materiales base carbón como nanotubos de carbono y grafeno, sin embargo, por sí solos este tipo de materiales no tiene cualidades electrocatalíticas, ese necesario introducir defectos, dopajes[75] o funcionalización mediante diferentes tratamientos térmicos o químicos que les permitan poseer dicha cualidad.

## **1.4 Estructura tipo espinela**

La estructura espinela conocida como  $AB_2X_4$  fue determinada en 1915 por Bragg y Nishikawa [76]. Idealmente esta consiste en un arreglo cúbico de aniones en los cuales una octava parte de los sitios tetraédrico y la mitad de los sitios octaédricos están ocupados por cationes [77]. En una espinela binaria normal, la X corresponde a los aniones (O, S, Se, Te, N, etc), mientras que A y B corresponde a los cationes (A = Li, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Mg, Fe, Ca, Ge, Ba, etc.; B = Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, In, Mo, etc.), los cationes A ocupan los centros de los sitios tetraédricos mientras que los metales B ocupan los centros de los sitios octaédricos y los aniones los vértices de tales poliedros. Normalmente los intersticios tetraédricos son más pequeños que los octaédricos, por lo cual podemos asumir que los cationes que ocupan los sitios tetraédricos son más pequeños que los

cationes que ocupan los sitios octaédricos. En la fórmula general antes mencionada, los aniones normalmente poseen un estado de oxidación de 2<sup>-</sup>, mientras que el catión A puede estar en estados de oxidación 2<sup>+</sup> o 4<sup>+</sup> y el catión B en estados 3<sup>+</sup> o 2<sup>+</sup>, de tal manera que, para expresar estas posibilidades, la fórmula original se puede reescribir como A<sup>2+</sup>B<sub>4</sub><sup>3+</sup>X<sub>4</sub><sup>2-</sup> y A<sup>4+</sup>B<sub>2</sub><sup>2+</sup>X<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La valencia y radio de los iones más comunes que pueden acomodarse en sitios octaédricos y tetraédricos se enlistan en la tabla 1.[78]

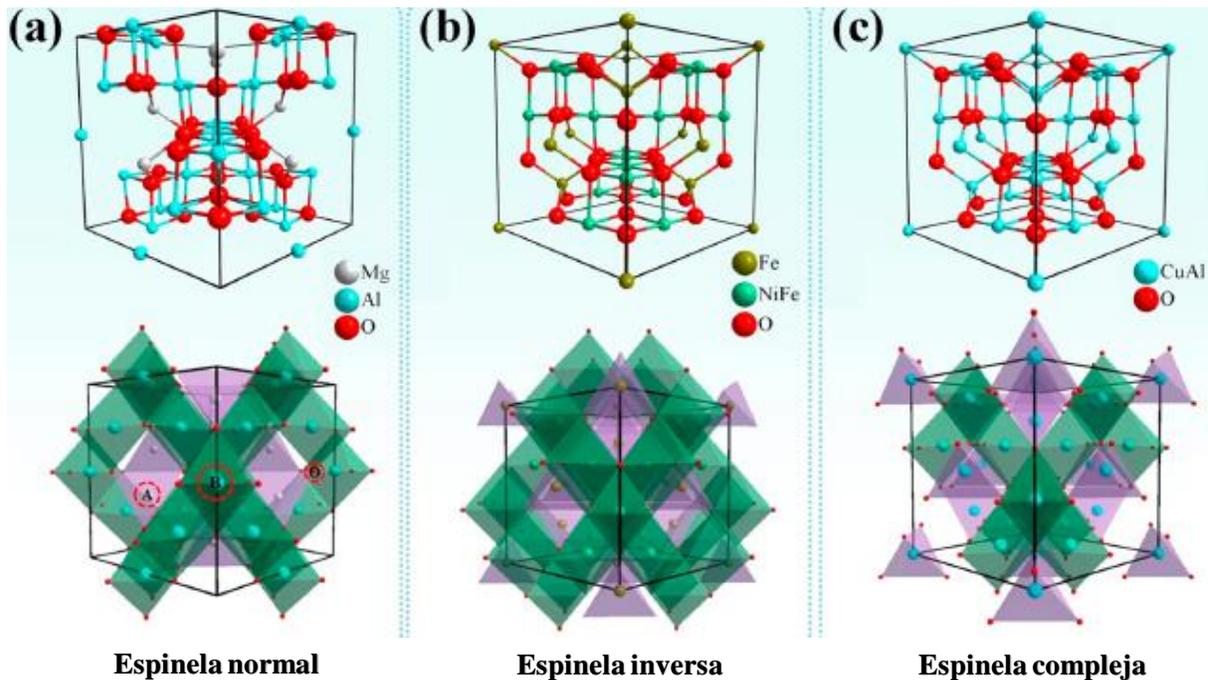
**Tabla 1.** Radio iónico y Valencia de los iones que ocupan los sitios A, B y X de una espinela

Sitios A			Sitios B			Sitios C		
Átomo	Valencia	Radio (A)	Átomo	Valencia	Radio (A)	Átomo	Valencia	Radio (A)
Li (IV)	1 <sup>+</sup>	0.59	Mg (VI)	2 <sup>+</sup>	0.72	F (VI)	1 <sup>-</sup>	1.33
Mg (IV)	2 <sup>+</sup>	0.57	Zn (VI)	2 <sup>+</sup>	0.74	O (VI)	2 <sup>-</sup>	1.40
Ca (VI)	2 <sup>+</sup>	1.00	Al (VI)	3 <sup>+</sup>	0.54	S (VI)	2 <sup>-</sup>	1.84
Ba (VI)	2 <sup>+</sup>	1.35	Cr (VI)	3 <sup>+</sup>	0.62	Se (VI)	2 <sup>-</sup>	1.98
Mn (IV)	2 <sup>+</sup>	0.67 <sup>hp</sup>	Mn (VI)	3 <sup>+</sup>	0.58 <sup>lp</sup> /0.65 <sup>hp</sup>	Te (VI)	2 <sup>-</sup>	2.21
Fe (IV)	2 <sup>+</sup>	0.63 <sup>hp</sup>	Fe (VI)	3 <sup>+</sup>	0.55 <sup>lp</sup> /0.65 <sup>hp</sup>	N (VI)	3 <sup>-</sup>	1.48
Co (IV)	2 <sup>+</sup>	0.58 <sup>hp</sup>	Co (VI)	3 <sup>+</sup>	0.55 <sup>lp</sup> /0.61 <sup>hp</sup>			
Ni (IV)	2 <sup>+</sup>	0.55	Ni (VI)	3 <sup>+</sup>	0.56 <sup>lp</sup> /0.60 <sup>hp</sup>			
Cu (II)	2 <sup>+</sup>	0.46	Ga (VI)	3 <sup>+</sup>	0.62			
Zn (IV)	2 <sup>+</sup>	0.60	In (VI)	3 <sup>+</sup>	0.80			

Los valores fueron obtenidos de la base de datos del grupo de simulaciones atómicas del departamento de materiales de la universidad imperial. lp corresponde a bajo spin y hp para spin alto.

Por otro lado, debido a las diversas formas en que se pueden distribuir los cationes dentro de la estructura cristalina, además de la espinela normal existen otro tipo de espinelas llamados inversas y complejas, para distinguir entre los tres tipos de espinela podemos reescribir la fórmula general de la siguiente manera  $A_{1-\lambda}B_{\lambda}(A_{\lambda}B_{2-\lambda})X_4$ . Los iones fuera del paréntesis corresponden a los cationes ubicados en los sitios tetraédricos, mientras que los iones localizados dentro del paréntesis corresponden a los cationes ubicados en los sitios octaédricos, de tal manera que cuando  $\lambda = 0$  corresponde a una espinela normal (fig. 3a, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), donde el Mg<sup>2+</sup> ocupa el centro de los sitios tetraédricos, mientras que el Al<sup>3+</sup> ocupa

el centro de los sitios octaédricos, cuando  $\lambda = 1$  corresponde a una espinela inversa (fig. 3b,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), de la cual, la mitad de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa los centros de los sitios tetraédricos y la otra mitad sumado a los iones  $\text{Ni}^{2+}$  ocupan los sitios octaédricos, finalmente para  $0 < \lambda < 1$  corresponde a una espinela compleja (fig. 3c,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), donde los dos tipos de iones ocupan ambos sitios [5]. Existen diferentes factores que determinan cómo será la distribución de los iones dentro de la estructura espinela, como son interacciones Coulombicas, entre los cationes, así como efectos de campo cristalino de la preferencia energética de sitios octaédricos de los cationes (OSPE por sus siglas en inglés). De acuerdo con la teoría de campo cristalino, la OSPE es definida como la diferencia de energías de campo cristalino estable entre los sitios octaédricos y tetraédricos. Entre mayor el valor de la OSPE, mayor será preferencia del catión por ocupar sitios octaédricos. Algunos valores de OSPE se encuentran en la tabla 2 [79], donde se puede observar cual será la tendencia de algunos metales.



**Figura 3.** Estructura representativa de (a) una espinela normal ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), (b) una espinela inversa ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), y (c) una espinela compleja ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ).[5].

**Tabla 2.** Número de electrones, energía de campo cristalino estable y energía preferencial de sitios octaédricos de los iones de metales de transición 3d

Ion	Número de electrones 3d	Campo octaédrico (kJ mol <sup>-1</sup> )	Campo tetraédrico (kJ mol <sup>-1</sup> )	OSPE (kJ mol <sup>-1</sup> )
Sc <sup>3+</sup>	0	0	0	0
Ca <sup>2+</sup>	0	0	0	0
Ti <sup>4+</sup>	0	0	0	0
Ti <sup>3+</sup>	1	-87.4	-58.6	-28.8
V <sup>3+</sup>	2	-160.2	-106.7	-53.5
Cr <sup>3+</sup>	3	-224.7	-66.9	-157.8
Cr <sup>2+</sup>	4	-100.4	-29.3	-71.1
Mn <sup>3+</sup>	4	-135.6	-40.2	-95.4
Mn <sup>2+</sup>	5	0	0	0
Fe <sup>3+</sup>	5	0	0	0
Fe <sup>2+</sup>	6	-49.8	-33.1	-16.7
Co <sup>3+</sup>	6	-188.3	-108.8	-79.5
Co <sup>2+</sup>	7	-92.9	-61.9	-31.0
Ni <sup>2+</sup>	8	-122.2	-36.0	-86.2
Cu <sup>2+</sup>	9	-90.4	-26.8	-63.7
Zn <sup>2+</sup>	10	0	0	0
Ga <sup>3+</sup>	10	0	0	0
Ge <sup>3+</sup>	10	0	0	0

#### 1.4.1 Métodos de síntesis de espinelas.

Existen diferentes metodologías para la síntesis de espinelas, en general, cualquier metodología que involucre transformaciones químicas y físicas puede ser empleada. Estas metodologías pueden dividirse en 3 amplias categorías: Métodos en fase sólida, fase líquida y vapor. Los métodos en fase sólida incluyen métodos a alta temperatura, combustión, descomposición de nitratos, láser pulsado. En fase líquida, se encuentran métodos como sol-gel, hidrotermal/solvotermal, precipitación, microemulsión, microondas, electroquímicos y también de alta temperatura. Por último, en fase vapor están *spray pyrolysis*, deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), deposición de capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés),

deposición química de vapor (PVD por sus siglas en inglés) y métodos empleando láseres. Cada uno de estos metodologías confieren diferentes características al material, como son composición, estructura, valencia, defectos, morfologías [5]. Las tablas 3, 4 y 5 enlistan las metodologías antes mencionadas con algunas características que se pueden obtener de cada una.

**Tabla 3.** Resumen de los métodos de síntesis en fase sólida [5]

<b>Métodos</b>	<b>Generalidades</b>	<b>Características del método</b>
Altas temperaturas	Mezclado manual o mecánico y su posterior recocido	Materias primas simples, altas temperatura y tiempos largos
Combustión en fase sólida	Uso de reacciones exotérmicas para acelerar el proceso	Materiales altamente puros, tiempos cortos de reacción y bajas temperaturas
Descomposición térmica	Descomposición de nitratos o combustión de estos	Nanopartículas, bajas temperaturas y espinelas dopadas
Depósitos mediante láser pulsado	Láser de alta energía para poder transportar el material	Tiempos cortos de reacción, materiales en forma de películas delgadas ricas en defectos.

**Tabla 4.** Resumen de los métodos de síntesis en fase líquida [5]

<b>Métodos</b>	<b>Generalidades</b>	<b>Características del método</b>
Sol-gel	Agentes quelantes, formación de un sol, formación de un gel, eliminación del solvente y calcinación	Fácil de obtener nanopartículas con composición definida.
Hidrotermal/Solvotermal	Reactor hidrotérmico, presiones altas y uso de sustratos	Espinelas híbridas con carbón, sustratos metálicos.
Precipitación	La presipitación se puede controlar mediante el pH	Composiciones y morfologías variadas, espinelas ricas en vacancias de oxígeno y fáciles de escalar.
Electroquímicos	Electrodepósitos	Rápido, fácil, baja temperatura, baja cristalinidad
Microondas	Uso de microondas para promover reacciones	Rápido y temperaturas bajas (menor a 100°C)
Microemulsión	Integración de fases acuosas y oleosa mediante surfactantes	Nano estructuras 1 o 2D

**Tabla 5.** Resumen de los métodos de síntesis en fase gaseosa[5]

Métodos	Generalidades	Características del método
CVD	Transformación de la fase gaseosa en fase líquida	Alta pureza y películas delgadas
Spray pyrolysis	Reacción de un coloide en aerosol	Síntesis rápida, materiales poco cristalinos y porosas
PVD	El blanco del metal es bombardeado y depositado en películas	Películas delgas compuestas por nanopartículas
Plasma	Plasma de alta energía y asistida por oxígeno	Síntesis rápidas de películas

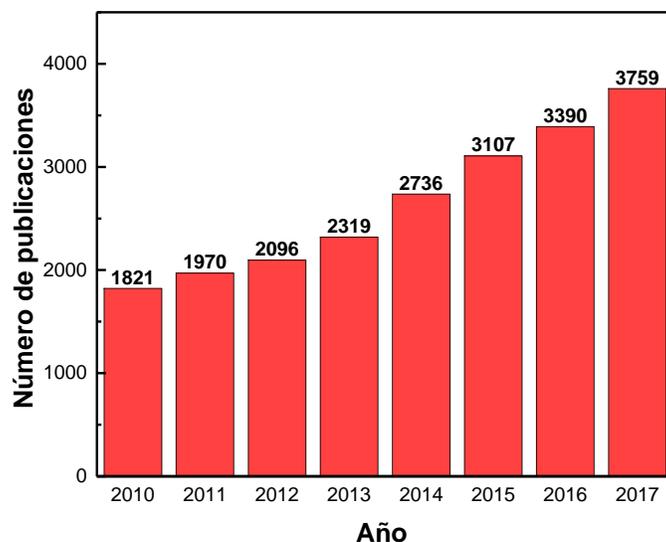
Aunque todas las metodologías poseen características únicas, no todas ellas son capaces de ser empladas en las síntesis de materiales con morfología 3DOM, por lo que, teniendo en cuenta la viabilidad, así como la finalidad de uso, el método idóneo es la descomposición térmica, pues, mediante este método es posible ajustar fácilmente la composición, además de obtener cantidades lo suficientemente grandes para su aplicación en electrocatálisis.

### 1.5 Óxido de cobalto

Los óxidos de cobalto tienen la gran ventaja de ser abundantes en la naturaleza y ser amigables con el medio ambiente, por lo que han sido el objeto de investigaciones en diferentes áreas. Existen cuatro formas típicas de este óxido, las cuales son óxido de cobalto (II, CoO), óxido de cobalto (III, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de cobalto (IV, CoO<sub>2</sub>) y el óxido de cobalto (II,III, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), de los cuales el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el CoO son los más comunes por buena estabilidad térmica y sus excelentes propiedades físicas y químicas [80]. Debido a estas propiedades y otras que se comentaremos posteriormente, los óxidos de cobalto son considerados como uno de los materiales más promisorios para sustituir a los metales nobles en sistemas electroquímicos como BZAs, super capacitores y celdas de combustible, ya que poseen bajo costo, alta relación superficie/volumen, alta capacidad teórica (890 mA h g<sup>-1</sup>)[81] y capacitancia (3000 F g<sup>-1</sup>)[82]. El óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) posee una estructura tipo espinela, donde el Co<sup>2+</sup> y el Co<sup>3+</sup> ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, la presencia de ambos iones es una ventaja, ya que este par redox permite que ocurra la transferencia electrónica [83, 84]. Sin embargo, estos materiales no son estables en medio ácido, por lo que se ven limitados a ser

aplicados únicamente en medio alcalino. Además de no ser estables en medio ácido, los óxidos de cobalto presentan otros inconvenientes que limitan su aplicación, entre los cuales se encuentran su baja conductividad eléctrica, pobre estabilidad, cinética lenta y la expansión volumétrica durante el proceso de carga de las baterías, la cual causa una fatiga local que conduce a la ruptura del electrodo y degradación del electrolito [85]. Por otro lado, volviendo a los sistemas electroquímicos de energía, algunos de estos dispositivos necesitan más de un tipo de catalizador para funcionar, tal es el caso de las celdas de combustible regenerativas (URFCs por sus siglas en inglés) y las BZAs, las cuales llevan a cabo tanto la RRO como la REO, por lo tanto, es necesario un catalizador que de alto desempeño que pueda catalizar ambas reacciones de manera eficiente, y este tipo de óxidos son activos para ambas reacciones, pero para poder ser empleados es necesario solventar las dificultades mencionadas, lo cual se puede lograr mediante mejores materiales, modificando sus estados químicos, propiedades superficiales, composición, estructura cristalina, morfología, dimensiones, entre otros [80].

Debido al alto potencial que poseen y a que es posible llevar a cabo las modificaciones mencionadas, hasta enero 2018 existían en la literatura alrededor de 40,000 trabajos relacionados a los óxidos de cobalto en todas las fases antes mencionadas, de las cuales 38,000 corresponden a sus aplicaciones electroquímicas, y las publicaciones incrementan año con año, como se puede ver en la figura 4, donde el principal tema a investigar son las propiedades electroquímicas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , principalmente su aplicación al área de energía. [80]



**Figura 4.** Análisis estadístico de las publicaciones científicas de óxidos de cobalto de la base de datos de *web of science* (23 de enero del 2018).

## 1.6 Óxidos de manganeso

El manganeso se encuentra en la tabla periódica en el grupo VII y periodo 4, tiene la configuración electrónica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ . Se encuentra en compuestos con estados de oxidación desde +1 hasta +7, siendo los más comunes: +2, +4 y +7. Es uno de los elementos más diversos con 30 estructuras cristalinas diferentes, esto es posible gracias a su estructura octaédrica que permite diferentes combinaciones y formas, las cuales mayormente son laminares o tipo túnel. Este tipo de estructuras permite almacenar agua o algún otro compuesto dentro de sus poros [86]. Tomando en cuenta estos factores, podemos decir que el manganeso ofrece una gran variedad de posibilidades para su estudio como catalizador. Sumado a lo anterior, el manganeso es el décimo elemento más abundante en la tierra lo cual abre la posibilidad de un catalizador económicamente viable.

En general, los MnOx son compuestos que contienen oxígenos de red lábiles en sus estructuras. Sus propiedades catalíticas son atribuidas a la capacidad del manganeso para formar óxidos con variados estados de oxidación ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_5O_8$ , MnO), y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina. Debido a la labilidad de su enlace con el oxígeno, el Mn es capaz de actuar tanto como agente oxidante como reductor. Es por eso que se ha encontrado que los óxidos de manganeso son catalizadores muy activos para la combustión de

algunos compuestos orgánicos, como butanol, ciclohexanol, alcohol bencílico y fenoles a sus respectivas cetonas y quinonas.[87–89] Por otro lado, su uso como electrocatalizador para las reacciones de RRO y REO se ha investigado ampliamente debido a su actividad hacia estas reacciones, sin embargo, aún hay varios retos que superar para lograr la implementación de estos óxidos como principales alternativas a sustituir a los metales nobles, es por eso que al poder cristalizar una estructura espinela, es posible combinar a los óxidos de manganeso con otro tipo de óxidos, como son los de níquel y cobalto, y así complementarse mutuamente para poder lograr una mejor actividad electrocatalítica [5, 90].

### **1.7 Óxidos de Níquel**

Comparado con otros metales de transición, el níquel se encuentra de manera abundante en la corteza terrestre, lo cual lo hace viable para muchas aplicaciones, además de poseer una baja toxicidad, lo cual lo ha hecho ampliamente usado como catalizador para la oxidación de algunas moléculas orgánicas como glucosa, glicina, metanol, etanol, ciclohexano, etc. [91]

Concerniente a sistemas del tipo electrónico de energía, el óxido de níquel (NiO) posee una buena conductividad eléctrica, lo cual lo ha hecho ser un foco de atención por sus propiedades magnéticas, mecánicas, electrónicas y ópticas, lo cual lo ha llevado a emplearse en dispositivos como ventanas inteligentes, supercapacitores, etc. Además de esto, el óxido de níquel posee alta estabilidad electroquímica, excelente durabilidad, electrocromismo anódico, etc. Posee una capacitancia de 2584 F/g originada por ya que este tiene múltiples estados de oxidación.[92] Por otro lado, su uso como catalizador bifuncional para la RRO y REO no es muy común como óxidos de cobalto y manganeso, sin embargo, como ya se ha mencionado, este exhibe propiedades que lo hacen un tema atractivo para estudiar como electrocatalizador. El óxido de níquel es mejor conductor que otros óxidos, como el de manganeso, además, este es capaz de catalizar la REO, y es aquí donde encuentra su aplicación principal como electrocatalizador para sistemas electroquímicos de energía. La REO requiere de potenciales altos para que se lleve a cabo, sin embargo, estos mismos potenciales son los que limitan la cantidad de

catalizadores disponible, debido a la corrosión generada por esta, es aquí donde los óxidos de níquel toman relevancia, pues como se mencionó anteriormente, estos presentan una alta resistencia a la corrosión. En especial, la adición de  $\text{Ni}^{3+}$  a estructuras espinelas influye en la mejora de la conductividad de estas, aunque en lo que concierne a catálisis, son las especies de  $\text{Ni}^{2+}$  las encargadas de llevar a cabo la REO. A pesar de su alta capacidad electrocatalítica, el óxido de níquel también exhibe inconvenientes, por ejemplo, los iones tienden a migrar en la estructura cristalina, esto debido a la reducción de  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$ , lo cual genera segregados de NiO en el material, este cambio en la estructura cristalina ocasiona una baja reversibilidad, lo cual hace que se pierdas las propiedades bifuncionales. Una manera de combatir este problema es incorporar hierro dentro de la estructura, o bien siendo parte de estructuras espinelas como el cobalto.[3]

### **1.8 Desarrollo de nanoestructuras alternativas.**

Las metodologías antes mencionadas explican de manera general como es posible obtener materiales tipo espinela a través de diferentes fases, donde cada una ellas confiere características y propiedades específicas para su aplicación final. Sin embargo, en lo concerniente a electrocatálisis, es necesario encontrar una morfología que permita obtener un material altamente activo, lo cual se puede lograr mediante una mayor exposición de sitios activos. En los últimos años se han desarrollado diferentes materiales nano estructurados que permitan incrementar la disposición de tales sitios, ya que las bajas áreas superficiales que muestran este tipo de óxidos, los limita como potenciales electrocatalizadores, algunos de estos intentos pasan por estructuras porosas (Figura A1a) [93, 94], nanopartículas (Figura A1 b) [83, 95, 96], nano alambres (Figura A1c) [82, 97], nanocubos (figura A1 d) [81, 98], etc. Sin embargo, muchas de estas metodologías están centradas únicamente en incrementar el área de una composición específica, es decir, no precisan en si es posible integrar diferentes metales a los ahí reportados, o si bien, la metodología permite variar la relación de los ahí presentes. Por lo que, encontrar una morfología que, además ser nanoestructurada, altamente porosa y también sea posible ajustar su composición, ya sea incorporando diferentes elementos o en diferentes

proporciones de estos, sigue siendo una oportunidad para la aportar soluciones a las espinelas como electrocatalizadore.

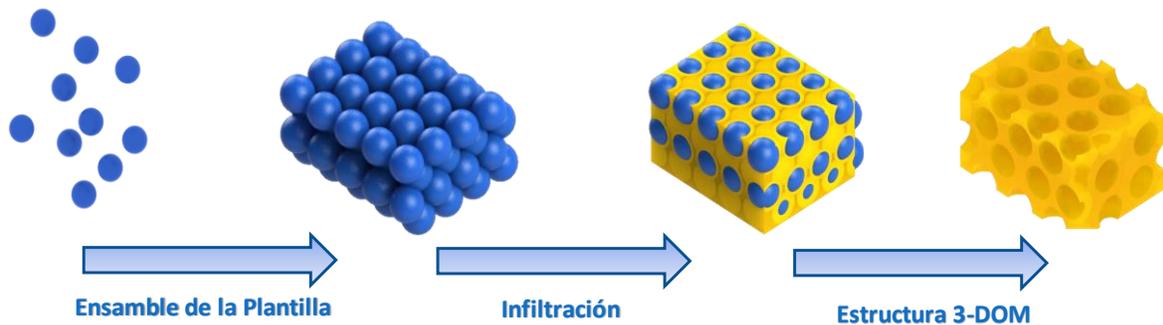
Una posible solución, corresponde a los materiales con morfología 3DOM, los cuales permiten tener un arreglo de poros uniformes, pues, sumado a su buena área superficial, permiten un mejor acceso a los sitios activos para llevar a cabo la REO y RRO, además, su uso en otras áreas de la catálisis ha mostrado buenos resultados, debido a su versatilidad en cuanto a composición, tamaños y distribución de tamaños de poro [99–101]

Como se mencionará más a detalle en la siguiente sección, los materiales 3DOM fueene estar constiuídos de diferentes elementos, esto dependiendo de la aplicación final. Uno de los componentes más estudiados, es de los óxidos de metales de transición, lo cual ha permitido emplearlos como catalizadores de diversas reacciones, sin embargo, a pesar de sus buenos resultodos, el área superficial no se encuentra dentro de las mayores para los óxidos reportados. Algo que podría incrementar dichos valores, es la sustiución de las espeferas empleadas como plantillas, pues en la mayor parte de la literatura se emplean esferas de diámetros superiores a los 250 nm [102, 103], lo cual podría estar limitando alcanzar mayores superiores de área, sin embargo, se tienen reportes de intentos realizados para emplear esferas de tamaños menores, pero a tamaños inferiores a 180 nm se vuelve complicado la síntesis de materiales 3DOM [17, 104], esto mediante el uso de plantillas poliméricas, aunque los estudios sobre esta dificultad es bastante escasa. Es así qué, emplear una plantilla con esferas más pequeñas es algo muy interesante por estudiar, además de que, es posible realizar espinelas de los metales aquí propuestos

### **1.9 Materiales macroporosos tridimensionalmente ordenados (3DOM)**

El uso de una platilla de partículas ordenadas de manera cristalina permite introducir una estructura porosa con una geometría perfectamente bien definida en materiales sólidos. Esta plantilla consiste en un arreglo periódico de partículas coloidales uniformes, las cuales actúan como molde para la estructura porosa final. El espacio entre las partículas es infiltrado con un líquido precursor para posteriormente remover las partículas de la plantilla, produciendo así un sólido

poroso con una estructura que se puede considerar un negativo de la plantilla original (fig. 5) [105].



**Figura 5.** Representación esquemática de la síntesis de un material con morfología 3DOM

El interés en los materiales con morfología 3DOM surge de varias de sus características estructurales, incluyendo su estructura bicontinua (poros totalmente conectados y la red sólida interconectada), la disponibilidad resultante de poros incrementa el área superficial comparado con materiales en bulto, además de su periodicidad en tres dimensiones. Esta periodicidad es de particular interés en aplicaciones ópticas, principalmente cuando el tamaño de poro es del orden de longitudes de onda. Otras aplicaciones se encuentran principalmente si el material 3DOM está constituido por un material reactivo (catálisis, almacenamiento de energía, sensores), donde el hecho de poseer una estructura periódica no representa una importancia significativa, pero si una mejora en las propiedades de transferencia de masa a través de los macroporos, donde la interconectividad es garantizada por la periodicidad. Estas aplicaciones también se benefician de la disminución en las distancias de difusión a través de la red porosa [105].

### 1.9.1 Aspectos estructurales de los materiales 3DOM

Los materiales 3DOM poseen distintas características estructurales según sea la escala que se tenga. Por ejemplo, a escala macroscópica, estos materiales pueden ser monolitos, películas bidimensionales, fibras unidimensionales o polvos particulados. La forma de los monolitos o fibras pueden ser definidas dependiendo del molde donde la plantilla sea ensamblada, o dando la forma deseada al monolito una vez ensamblado. Los polvos nanoparticulados o submilimétricos se típicos de

óxidos tipo 3DOM, los cuales tienden a ser quebradizos. Los materiales de carbón, por otro lado, son más robustos y capaces de formar monolitos, los cuales pueden ser empleados como electrodos auto ensamblados. Es importante tener en mente que, durante la síntesis de estos materiales, estos sufren una contracción, la cual es generada por diversas circunstancias, como son la pérdida de los solventes, reacciones de condensación, sinterizado, entre otras. Lo cual resulta en un espacio entre poros significativamente más pequeño, que va desde un 5 a 30% menor al espacio original.

Otro factor importante es el tamaño de los poros, la estructura periódica depende de las interacciones entre el precursor y la superficie de la plantilla. Una interacción atractiva fuerte resulta en la formación de una de una capa alrededor de la esfera de la plantilla, originando un poro esferoidal después de que se remueve tal esfera. Adicionalmente, se genera un segundo tipo de poro llamado “poro ventana”, los cuales se originan en los puntos de unión entre esferas. Estas ventanas definen las entradas más pequeñas a los macroporos. Si el precursor penetra a las esferas, lo cual puede ser el caso de plantillas poliméricas, se pueden formar estructuras cerradas con pequeños espacios vacíos entre las esferas. Una interacción débil entre el precursor y la plantilla genera una superficie volumétrica, todos los espacios intersticiales se llenan con el precursor, si el proceso de síntesis produce una pérdida de material como resultado de la condensación, sinterizado o pérdida del solvente, se obtiene una estructura de puntales, la cual presenta un tamaño de poro superior.

Finalmente, en lo que concierne a la parte estructural, tenemos la pared del material 3DOM, los cuales tienen una sección transversal de decenas de nanómetros. La estructura de las paredes depende fuertemente de su composición, fase y temperatura de síntesis. Si las paredes son amorfas, como es el caso de un 3DOM de  $\text{SiO}_2$  tienden a formar un continuo o estructura tipo película, por otro lado, si las paredes son cristalinas, estas están compuestas típicamente de nanopartículas interconectadas. Para algunas composiciones, altas temperaturas de síntesis o cuando ocurre un cambio de fase, generan un crecimiento en el

tamaño de grano, lo cual resulta en la pérdida de la estructura porosa ordenada[105].

### 1.9.2 Síntesis de materiales 3DOM

La síntesis de este tipo de materiales contiene varios pasos (cómo se ve en la fig. 5), esta inicia típicamente con la preparación de partículas coloidales monodispersas, seguido de su ensamble un arreglo empaquetado que dará origen a la plantilla, posteriormente, la plantilla es impregnada con un fluido precursor y su posterior conversión en el material final, para finalmente remover la plantilla. Algunos tratamientos posteriores pueden realizarse según la aplicación final del material. Por lo que a continuación se explicara de manera un poco más detallada cada uno de los pasos antes mencionados.

#### 1.9.2.1 Síntesis de las partículas coloidales

Las partículas más usadas para la síntesis de materiales 3DOM son partículas monodispersas de  $\text{SiO}_2$  o del tipo polimérico, como pueden ser el poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), o bien un copolímero, que puede ser una combinación de diferentes tipos de monómeros. Estas partículas pueden estar disponibles de manera comercial o bien pueden ser sintetizadas usando metodologías establecidas. Por ejemplo, es posible obtener partículas de  $\text{SiO}_2$  desde 10 nm hasta varios cientos de nanómetros en diámetro, esto mediante hidrolisis y condensación de alcóxidos de silicio (método Stöber y sus variantes),[106, 107] mientras que partículas poliméricas de PS o PMMA en un rango de 200-500 nm se pueden sintetizar por polimerización por emulsión.[108, 109] Para asegurar una Buena periodicidad en la plantilla es necesario que la variación en el tamaño de partícula esté en un rango de 3-5% o menos.

La elección y tratamiento de la plantilla está en función de material a sintetizar, así como tratamientos térmicos o funcionalización de su superficie con la finalidad de lograr una buena interacción plantilla-precursor. Para lograr la composición final la plantilla impregnada es sometida a altas temperaturas, es aquí donde la elección el tipo de plantilla toma una gran relevancia, pues esta debe mantener su estructura a la temperatura a la que se da la transformación. Por

ejemplo, las partículas de  $\text{SiO}_2$  son usadas típicamente en procesos que requieren temperaturas elevadas y una contracción menor al 10%. Finalmente, el último paso es la eliminación de la plantilla, donde las que son base polimérica tienen la ventaja de que se eliminan en el tratamiento térmico, siempre y cuando este sea a temperaturas superiores a los  $300^\circ\text{C}$  o bien pueden llevarse a cabo mediante extracción por solvente. Por otro lado las partículas de  $\text{SiO}_2$  es necesario eliminarlas mediante ácido fluorhídrico (HF) o alguna solución alcalina.[105]

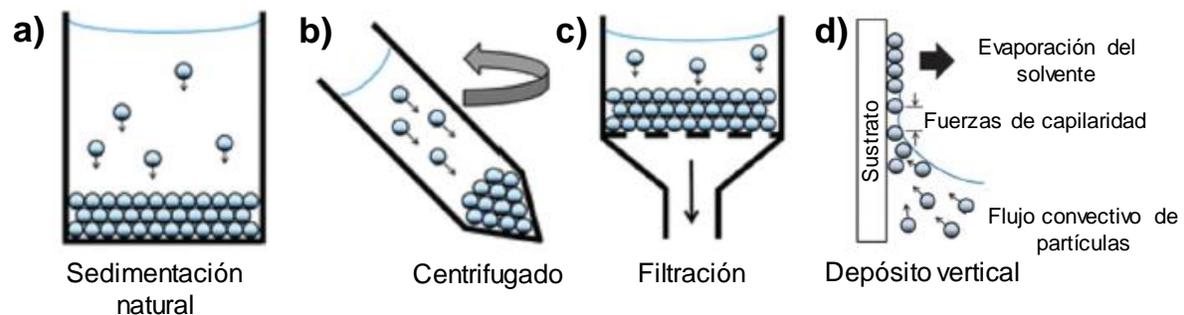
#### 1.9.2.2 Ensamble de la plantilla coloidal

Una vez que se elige la esfera adecuada para la síntesis del material deseado, el siguiente paso es ensamblarlas en un arreglo ordenado que da origen a la plantilla. Esta plantilla normalmente se ordena en un arreglo hexagonal compacto (hcp) en 2D y en un cúbico compacto (ccp) en 3D. En una estructura 3DOM típica la fracción volumétrica teórica de esferas es de 74.05%. Para el empaquetamiento de las esferas existen diferentes técnicas reportadas [110–112], cada una con sus ventajas y limitaciones, es por eso que antes de escoger un método específico, se debe tomar en cuenta factores como la calidad de la plantilla, la escala del experimento y los defectos permitidos.

Los métodos por sedimentación incluyen la sedimentación natural y acelerada por centrifugado o filtración (fig. 5a-c), estos métodos son apropiados para aplicaciones que demandan una gran cantidad del material 3DOM (varios gramos). La plantilla obtenida es en forma de polvo o bien un monolito con dimensiones de milímetros. Para la sedimentación natural, la suspensión se coloca en un matraz para permitir que por gravedad natural las esferas se ordenen, sin embargo, el tiempo necesario para que esto se lleve a cabo, es del orden de semanas, pero es posible obtener una cantidad importante de plantilla. El tiempo de ensamble se puede reducir de manera considerable mediante el uso de centrifugado, sin embargo, se debe tener cuidado con la velocidad de centrifugado, pues una velocidad muy elevada puede causar una alta densificación, lo cual evita que la solución precursora penetre los espacios entre las esferas. Otro método de sedimentación acelerada es mediante filtración, en el cual una membrana o filtro

permite el paso del solvente mientras retiene a las esferas coloidales. Comparado con la sedimentación natural, la plantilla obtenida por una sedimentación acelerada contiene una estructura policristalina con muchos defectos. Por lo que, cuando se necesita una plantilla con cierta orientación y con una cantidad de defectos mínima es posible emplear un sustrato que tenga un patrón u orientación cristalina definida, tal es el caso de las obleas de silicio que contienen cavidades piramidales o tipo V (fig. 6d).

Las plantillas también pueden ser del tipo película, ya sea mono o multi capas, sin embargo, es necesario aplicar otras metodologías de formación, entre las cuales se encuentran *spin-coating*, ensamble asistido por vapor y cristalización con espacios confinados. El *spin-coating* es un proceso escalable, sobre todo cuando se trata de grandes superficies[113], sin embargo, se debe asegurar que las esferas estén lo suficientemente húmedas para lograr una película de buena calidad estructural, además, se hace uso de un solvente con alta viscosidad para evitar una sedimentación prematura, además, la velocidad de rotación debe ser cuidadosamente seleccionada, pues una velocidad baja generará películas multicapa, mientras una velocidad alta producirá una monocapa. Otra manera de obtener películas de alta calidad es mediante el ensamble asistido por evaporación, donde se lleva a cabo un depósito vertical, ensamble convectivo o bien secado controlado.[114, 115] El espesor y calidad de la película es dependiente de muchos factores, como son el tamaño de esfera, fracción volumétrica de esferas coloidales, elección del solvente, ángulo del sustrato, entre otros.

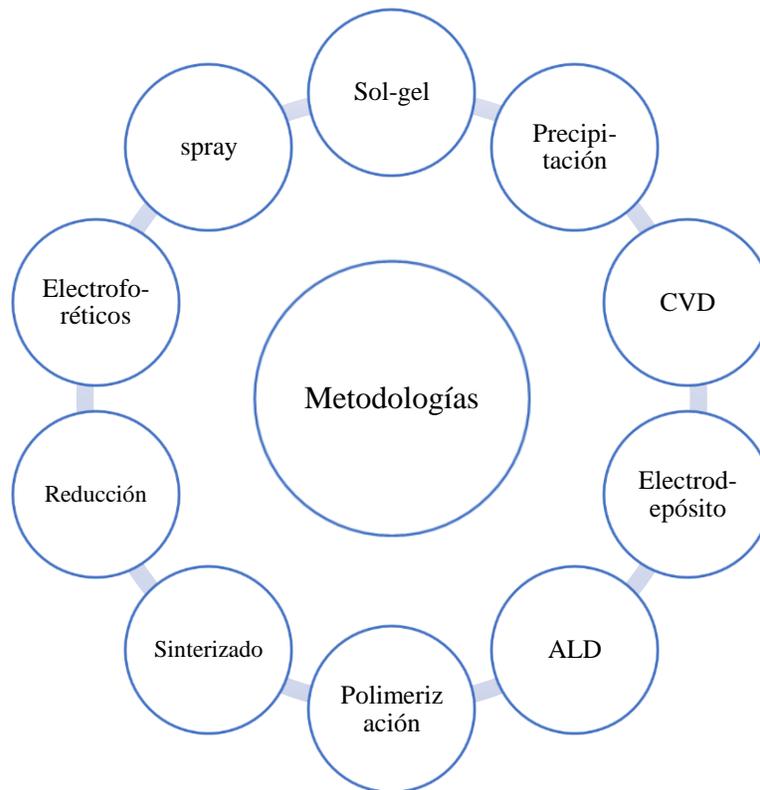


**Figura 6.** Diferentes métodos de ensamblaje de la plantilla a) sedimentación natural, b) centrifugado, c) filtrado y d) vertical mediante sustratos.

### 1.9.2.3 Eliminación de la plantilla y formación del material final.

El siguiente paso involucre la infiltración de la plantilla con el fluido precursor, conversión del precursor y remoción de la plantilla, para producir un material final. El fluido precursor puede ser líquido, gas o sólido. A continuación, se muestran los métodos mayormente usados para llevar a cabo la síntesis de este tipo de materiales.

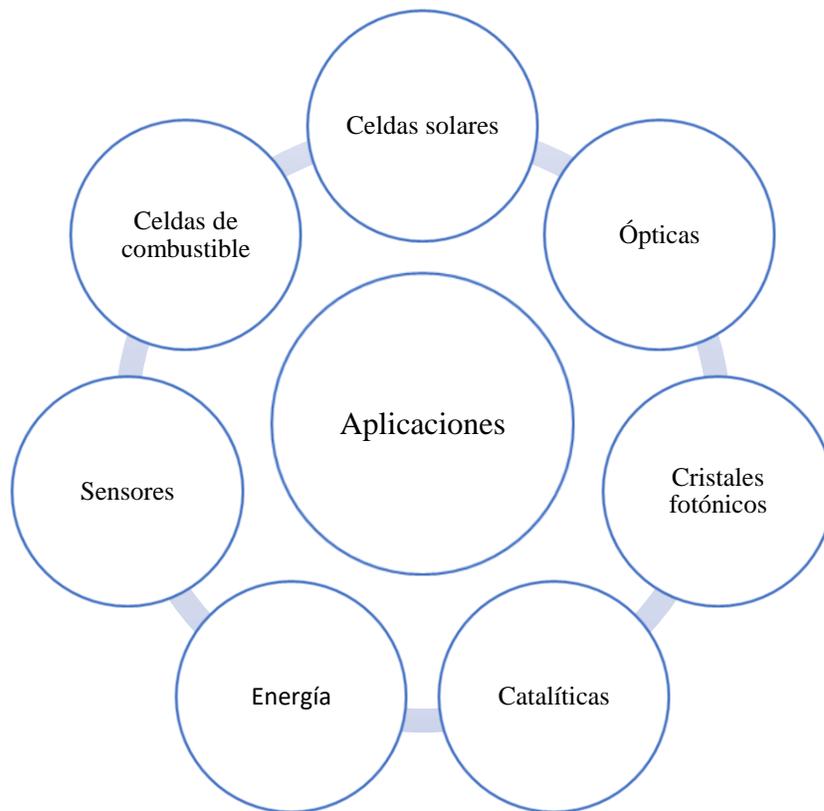
**Esquema 2.** Diferentes metodologías empleadas para la síntesis de materiales 3DOM



#### 1.9.2.4 Aplicaciones de los materiales 3DOM

Debido a su estructura porosa y la capacidad de poder modificar sus propiedades, los materiales 3DOM han sido usados para aplicaciones físicas y químicas, tales como aplicaciones ópticas, catálisis, celdas solares, entre otras, que se mencionan a continuación.

**Esquema 3.** Algunas de las aplicaciones más importantes de los materiales 3DOM



## **1.10 Voltamperometría lineal de disco rotatorio**

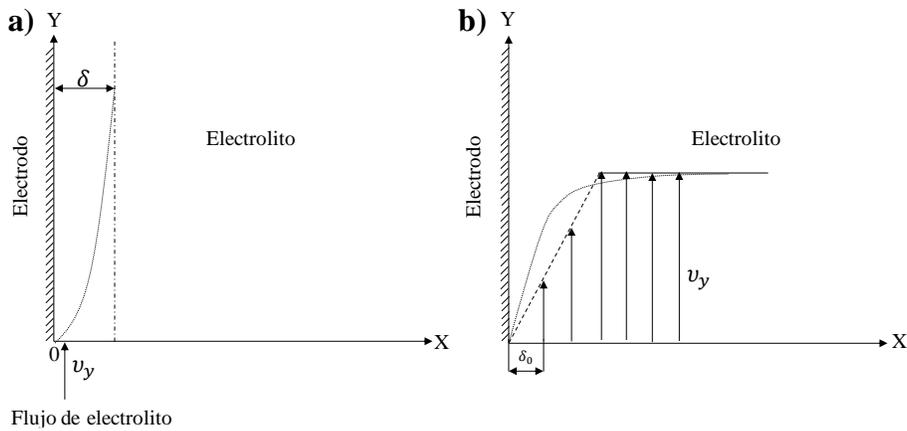
Para estudiar la cinética y mecanismos de la RRO, es necesario emplear técnicas donde sea posible controlar y determinar el transporte del oxígeno hacia la superficie del electrodo, esto con el objetivo de estudiar su efecto en la cinética de transferencia electrónica. Para dicha finalidad se hace uso del electrodo de disco rotatorio (RDE por sus siglas en inglés). Si el transporte convectivo, el espesor de la capa de difusión cerca de la superficie del electrodo comenzará a crecer, lo cual resultaría en una densidad de corriente no estacionaria. Sin embargo, mediante una agitación convectiva vigorosa de la solución por un electrodo rotatorio, es posible mantener un espesor fijo de la capa de difusión, teniendo así una densidad de corriente en estado estacionario, lo cual permite analizar de manera cuantitativa la cinética electroquímica de la RRO [118].

### **1.10.1. Capa de difusión-convección cerca de la superficie del electrodo**

Primeramente, consideremos la reacción electroquímica:



Donde  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción. En electrolito la concentración del oxidante  $[O]$  es  $C_O(x,t)$  y la concentración de agente reductor es  $C_R(x,t)$ . La figura 7a) muestra un esquema del flujo del electrolito del fondo hasta el borde del electrodo con una dirección paralela a la superficie del electrodo. La velocidad de flujo está marcada como  $v_y$  en la figura. La velocidad no es homogénea a lo largo de la dirección  $X$ , es decir, la velocidad de flujo cercana a la superficie del electrodo es menor que aquella que está más lejos de la superficie. La distribución de la velocidad de flujo en la dirección  $Y$  se esquematiza en la figura 7b), donde se puede observar que a una distancia  $\delta_0$ , esta se vuelve constante, esta distancia corresponde al espesor de la capa que llamaremos convección-difusión.[118]



**Figura 7.** a) Representación esquemática del flujo de electrolito hacia la superficie del electrodo y b) Distribución de la velocidad de flujo cerca de la superficie del electrodo en dirección paralela a esta.

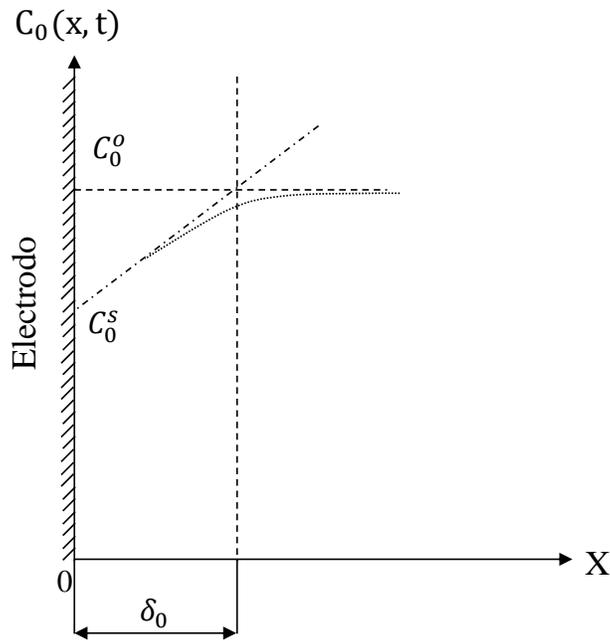
Se debe señalar que  $\delta_0$  (cm) es diferente al espesor de la capa de difusión, debido a que dentro de la capa de difusión no hay fenómenos de convección, pero dentro de la capa de convección-difusión coexisten tanto la difusión como la convección. Con base en la teoría de cinética de convección, el espesor de esta capa se puede expresar como:

$$\delta_0 \approx D_0^{1/3} \nu^{1/6} y^{1/2} \nu_y^{-1/2} \dots\dots\dots 1.22$$

Dónde  $\delta_0$  tiene unidades de cm,  $D_0$  es el coeficiente de difusión del oxidante ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  es la viscosidad cinemática ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ),  $y$  es la distancia en la dirección vertical en la figura 8a) en cm,  $\nu_y$  es la velocidad de flujo del electrolito ( $\text{cm s}^{-1}$ ). Es preciso señalar que  $\delta_0$  está en función tanto de  $\nu_y$  con de  $y$ , así, entre más grande sea  $y$  mayor será  $\delta_0$  y entre más rápido fluya el electrolito, más delgada será  $\delta_0$ .

Podemos asumir que la distribución dentro de la capa de convección-difusión se comporta similar a una capa de difusión normal, y que la distribución de concentración del oxidante cerca de la superficie del electrodo como la figura 8. Así, la densidad de corriente de convección-difusión ( $i_{DC,O}$ ) puede expresarse como:[118]

$$i_{DC,O} = nFD_0 \frac{C_0^o - C_0^s}{\delta_0} \dots\dots\dots 1.23$$



**Figura 8.** Distribución esquemática de la concentración del oxidante cerca de la superficie.

Cuando  $C_0^s$  es cero, el valor de  $i_{DC,O}$  alcanza su máximo  $I_{D,O}$ , la cual es llamada densidad de corriente limite

$$I_{DC,O} = nFD_0 \frac{C_0^o}{\delta_0} \dots\dots\dots 1.24$$

Sustituyendo 1.22 en las ecuaciones 1.23 y 1.24 obtenemos las ecuaciones 1.25 y 1.26

$$i_{DC,O} = nFD_0^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} y^{-\frac{1}{2}} v_y^{\frac{1}{2}} (C_0^o - C_0^s) \dots\dots\dots 1.25$$

$$I_{DC,O} = nFD_0^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} y^{-\frac{1}{2}} v_y^{\frac{1}{2}} C_0^o \dots\dots\dots 1.26$$

Ambas densidades de corriente tienen unidades de  $A\text{ cm}^{-2}$  si la concentración del oxidante tiene concentraciones de  $\text{mol cm}^{-3}$ . Se debe señalar que tanto la ecuación 1.25 como la 1.26 contienen el término  $y$ , lo cual sugiere que la distribución de la densidad de corriente nos homogénea en toda la superficie del electrodo, lo cual no es deseado cuando de estudiar mecanismos de reacción se trata. Esto también nos dice que mediante la agitación de la solución no es la mejor opción para generar una densidad de corriente en estado estacionario. Por lo tanto, la

densidad de corriente es fuertemente dependiente del flujo de la solución, entre más rápido sea el flujo, mayor será la densidad de corriente. Afortunadamente, mediante RDE es posible tener un espesor uniforme de la capa de convección-difusión sobre toda la superficie del electrodo, produciendo una densidad de corriente homogénea [118].

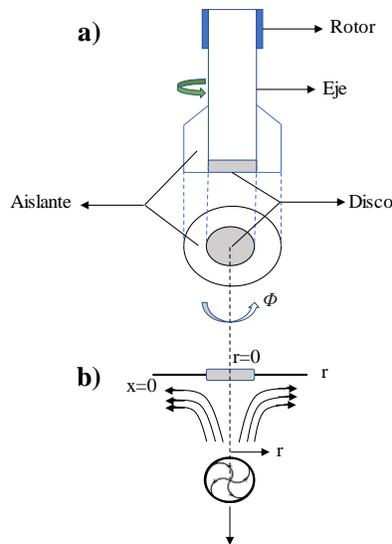
### 1.10.2 Densidad de corriente del RDE

La figura 9 muestra un esquema de la estructura de un RDE. La superficie plana del electrodo está hecha para estar en contacto con el electrolito. Para cubrir el electrón se hace uso de un material aislante térmico, como lo es el teflón, esto con la finalidad de dejar expuesta únicamente la superficie del electrodo. Mediante un rotor se genera el contacto eléctrico entre el electrodo y el potencióstato. Cuando el electrodo comienza a girar, el electrolito fluye del seno de la solución hacia la superficie del electrodo en dirección paralela a esta, como se muestra en la figura 9b). Usando estas tres coordenadas  $r$ ,  $x$  y  $\Phi$ , mostradas en la figura 9 y a través de operaciones matemáticas, es posible expresar la velocidad de flujo de la solución en las direcciones  $x$  y  $r$  como: [118]

$$v_x = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}x^2 \dots\dots\dots 1.27$$

$$v_r = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}rx \dots\dots\dots 1.28$$

Donde  $v_x$  y  $v_r$  son las velocidades del flujo de la solución en las direcciones  $x$  y  $r$  con unidades  $\text{cm s}^{-1}$  respectivamente,  $\omega$  es la velocidad de rotación del electrodo ( $\text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  es la viscosidad cinemática de la solución ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $x$  es la distancia de la superficie del electrodo (cm) y  $r$  es la distancia del centro del disco en dirección paralela a la superficie del electrodo.



**Figura 9.** a) Esquema de un electrodo de disco rotatorio y b) Flujo de solución cerca del electrodo

Con la finalidad de obtener una relación corriente-potencia en el RDE, particularmente mediante la expresión de corriente límites como función de la velocidad de rotación y de la concentración de reactivo, la segunda ley de Fick ha sido usada para dar las ecuaciones para el cambio de la concentración del reactivo en función del tiempo en el estado estacionario. Cuando la concentración del oxidante en la superficie es cero durante la reacción en el estado estacionario, la distribución de concentración de la capa de convección-difusión no cambia con el tiempo, lo que significa que la velocidad de difusión es igual la velocidad de convección. En esta situación, las direcciones mostradas en la figura 10b, se tiene que la concentración del oxidante cambia  $(\frac{\partial C_O}{\partial t})_{Difusión}$  con el tiempo inducido por la difusión, puede ser expresada como la ecuación 1.23 (aquí la concentración del oxidante se expresa con  $C_O$ , sin embargo, esta debe ser expresada en función de  $r$ ,  $x$  y  $\Phi$ : [118]

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial t}\right)_{Difusión} = D_O \left[ \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_O}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial C_O}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial \Phi^2}\right) \right] \dots \dots \dots 1.29$$

La concentración del oxidante cambia  $(\frac{\partial C_O}{\partial t})$  inducida por la convección

$(\frac{\partial C_O}{\partial t})_{Convección}$  y se expresa como

$$\left(\frac{\partial C_O}{\partial t}\right)_{Convección} = - \left[ v_r \left(\frac{\partial C_O}{\partial r}\right) + \frac{v_\Phi}{r} \frac{\partial C_O}{\partial \Phi} + v_x \left(\frac{\partial C_O}{\partial x}\right) \right] \dots \dots \dots 1.30$$

Y en el estado estacionario  $(\frac{\partial C_O}{\partial t})_{\text{Difusión}} - (\frac{\partial C_O}{\partial t})_{\text{Convección}} = 0$ , por lo tanto:

$$D_O \left[ \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_O}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial C_O}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2 C_O}{\partial \Phi^2} \right) \right] = \left[ v_r \left( \frac{\partial C_O}{\partial r} \right) + \frac{v_\Phi}{r} \frac{\partial C_O}{\partial \Phi} + v_x \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right) \right] \dots\dots\dots 1.31$$

Sin embargo, debido a que el origen de las tres coordenadas es el centro del disco, la geometría indica que la concentración no es función de  $\Phi$ , además, de acuerdo con la ecuación 1.27, la concentración del oxidante tampoco es función de  $r$ , por lo tanto, la ecuación puede simplificarse a:

$$D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} = v_x \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right) \dots\dots\dots 1.32$$

Sustituyendo la ecuación 1.27 en la 1.32 se obtiene:

$$\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} = \frac{0.51x^2}{D_O \omega^{-3/2} \nu^{1/2}} \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right) \dots\dots\dots 1.33$$

Nótese que cuando  $x = \infty$ , la concentración del oxidante es igual a la concentración de la solución ( $C_O - C_O^0$ ), y cuando la concentración del oxidante en la superficie es cero ( $C_O^S = 0$  en  $x = 0$ ), se alcanza el suministro límite del oxidante. Resolviendo la ecuación 1.33 se puede obtener la velocidad de flujo del oxidante ( $x=0$ ):

$$\left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} = 1.1193 C_O^0 \left( \frac{3D_O \omega^{-3/2} \nu^{1/2}}{0.51} \right)^{-1/3} \dots\dots\dots 1.34$$

Combinando la ecuación 1.34, es posible obtener la densidad de corriente límite como

$$I_{DC,O} = nFD_O \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} = 0.62nFD_O^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_O^0 \dots\dots\dots 1.35$$

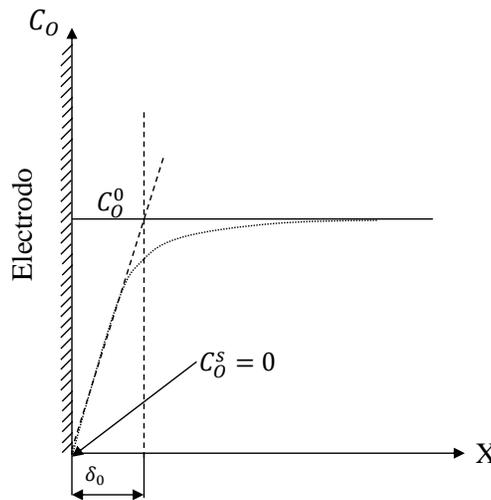
Esta es la conocida ecuación de Levich. Las unidades de los parámetros son:  $I_{DC,O}$  en mA cm<sup>-2</sup>,  $n$  es el número de electrones,  $F$  96487 C mol<sup>-1</sup>,  $D_O$  en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>,  $\nu$  en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>,  $\omega$  en s<sup>-1</sup> y  $C_O^0$  en mol cm<sup>-3</sup>. Si combinamos la ecuación 1.35 con la 1.21 podemos obtener el espesor de la capa de convección-difusión:

$$\delta_0 = 1.611D_O^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \dots\dots\dots 1.36$$

Se puede observar que el espesor de la capa de convección-difusión no es función de la ubicación de la superficie del electrodo, la cual es diferente a la de la ecuación 1.31, y por lo tanto, la densidad de corriente sobre la superficie está distribuida de manera homogénea.

La distribución del oxidante cerca del electrodo se esquematiza en la figura 8. Con respecto al caso en el que la concentración del oxidante en la superficie no es cero, la densidad de corriente se puede expresar como

$$I_{DC,O} = 0.62nFD_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C_0^0 - C_0^s) \dots \dots \dots 1.37$$



**Figura 10.** Distribución esquemática de la concentración del oxidante cerca de la superficie.

Combinando las ecuaciones 1.35. y 1.37, se tiene la siguiente expresión para la densidad de corriente:

$$I_{DC,O} = I_{DC,O} \left( \frac{C_0^0 - C_0^s}{C_0^0} \right) \dots \dots \dots 1.38$$

Similarmente, la densidad de corriente para el reductor se puede expresar como:

$$I_{DC,R} = I_{DC,R} \left( \frac{C_R^0 - C_R^s}{C_R^0} \right) \dots \dots \dots 1.39$$

Donde  $I_{DC,R}$  es la densidad de corriente límite del reductor, la cual se puede expresar como:

$$I_{DC,R} = -0.62nFD_R^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C_R^0 \dots\dots\dots 1.40$$

Cuando la reacción electroquímica es reversible (como la planteada inicialmente) y al inicio de la reacción no hay agente reductor en la solución, el potencial de electrodo de Nernst se puede expresar como:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{2/3} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{DC,O}}{I_{DC,O} - i_{DC,O}}\right) \dots\dots\dots 1.41$$

Cuando  $i_{DC,O} = \frac{1}{2}I_{DC,O}$ , el potencial de electrodo definido por la ecuación 1.41 se llama potencial de media onda  $E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{2/3}$  y la ecuación se puede reescribir como:

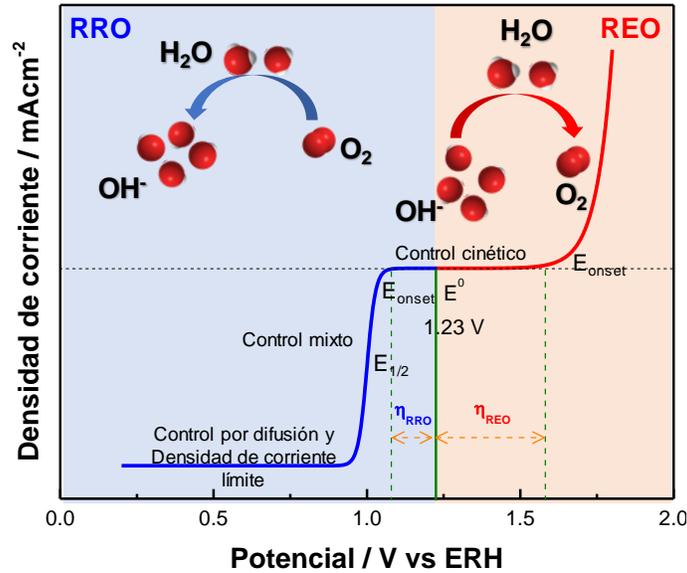
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{DC,O}}{I_{DC,O} - i_{DC,O}}\right) \dots\dots\dots 1.42$$

El potencial de media onda es muy útil para evaluar una reacción electroquímica con base las curvas de corriente-potencial mediante RDE. Nótese que la ecuación 1.42 es para el caso de reacciones reversibles. Como una estimación burda, el potencial de media onda puede ser usado para sistemas pseudoreversibles. Sin embargo, se debe tener cuidado en cómo se usa este potencial de media onda para evaluar que tan irreversible es una reacción electroquímica[118].

### 1.10.3 Voltamperometría Lineal

Las voltamperometrías lineales proveen una evidencia visual para evaluar la RRO y REO. La figura 11 muestra una curva típica de polarización para la RRO/REO obtenidas por RDE, en la cual se muestran algunos indicadores de la cinética electródica. El potencial de inicio ( $E_{onset}$  término en inglés), indica cuando inicial la RRO o la REO. El potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) de la RRO es definido como el potencial al cual la corriente alcanza la mitad de la densidad de corriente límite, el  $E_{onset}$  y  $\eta$  pueden ser usados para evaluar la dificultad con la que ocurre la reacción

de oxígeno. En general, un alto  $E_{\text{onset}}$  y  $E_{1/2}$  o un bajo  $\eta$  facilita la RRO, y unos bajos  $E_{\text{onset}}$  y  $\eta$  favorecen la REO[5].



**Figura 11.** Curvas de polarización típicas de la RRO y REO.

### 1.10.3.1 Curvas de Koutecky-Levich y Tafel

Para reacciones que son controladas tanto por difusión y cinética en el RDE, la densidad de corriente ( $j$ ) de la especie electroactiva está relacionada a la velocidad de rotación del electrodo ( $\omega$ ) mediante la conocida ecuación de Koutecky-Levich (K-L):

$$\frac{i}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_L} = \frac{1}{nFkC_0} + \frac{1}{0.62nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} \dots\dots\dots 1.43$$

Donde  $J_K$  es la densidad de corriente cinética,  $J_L$  es la densidad de corriente límite,  $n$  es el número total de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday,  $k$  es la constante de transferencia electrónica,  $C_0$  es la concentración de  $O_2$  en el electrolito,  $\nu$  es la viscosidad del electrolito y  $\omega$  es la velocidad angular  $\text{rad s}^{-1}$ . La ecuación 1.43 asume que la transferencia electrónica es el paso determinante, la es de primer orden en especies adsorbidas, mientras que la reacción inversa (REO) es despreciable. Además, el proceso de adsorción es más rápido que la transferencia electrónica. Cuando los potenciales son muy negativos la densidad de corriente de la RRO es limitada el transporte convectivo-difusional.

La actividad intrínseca (corriente cinética sin efectos de transferencia de masa) del catalizador es más precisa para evaluar la actividad hacia RRO. A un potencial constante, una mayor densidad de corriente es señal de mejores propiedades para la RRO. La densidad de corriente cinética puede ser obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$J_K = nFkC_O = \frac{J^*J_L}{J_L - J} \dots\dots\dots 1.44$$

Esta ecuación es aplicada cuando las especies tienen baja difusividad con un alto sobrepotencial aplicado. En ese caso, la respuesta catódica corresponde a ese valor limitado por la velocidad máxima de transporte convectivo-difusional. Principalmente, el área electroactiva total debería ser igual al área geométrica de la superficie del disco.

$$J_L = 0.62nFC_O D_O^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \dots\dots\dots 1.45$$

El número de electrones transferidos (n) y la constante de transferencia electrónica se puede calcular de la pendiente y el intercepto de la curva de K-L ( $J^{-1}$  vs  $\omega^{-1/2}$ ) a varias velocidades de rotación respectivamente. Es importante señalar que las ecuaciones de K-L está basada en electrodos con superficie suaves bajo flujo laminar. Por lo tanto, la calidad de la película catalítica impacta de manera importante la precisión de los cálculos cinéticos, pues si está presenta irregularidades o bultos, no es posible aplicar las ecuaciones de K-L.

### 1.10.3.2 Pendiente de Tafel

Consideremos la reacción electroquímica reversible básica:



Las constantes de velocidad de las reacciones son  $v_f$  y  $v_b$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) y se expresan como:

$$v_f = k_f C_O S = \frac{I_f}{nFA} \dots\dots\dots 1.46$$

$$v_b = k_b C_R S = \frac{I_b}{nFA} \dots\dots\dots 1.47$$

Dónde  $k_f$  y  $k_b$  son las constantes de velocidad de las reacciones ( $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) y  $C_O$  y  $C_R$  son las constantes de los reactivos y productos ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) respectivamente, en este modelo  $S$  es introducido dentro de la ecuación como un factor geométrico, el cual está en función de la microestructura de la película de catalizador y es igual al área activa ( $\text{cm}^2$ ).  $I_f$  e  $I_b$  son las contribuciones catódicas y anódicas de la reacción en amperes.  $A$  es el área geométrica ( $\text{cm}^2$ ),  $F$  es la constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) y  $n$  es el número de electrones consumidos en la reacción. La velocidad neta de la reacción es la diferencia entre  $v_f$  y  $v_b$ , es decir:

$$v_{\text{net}} = v_f - v_b = k_b C_R S - k_f C_O S = \frac{I_f}{nFA} - \frac{I_b}{nFA} \dots\dots\dots 1.48$$

Reacomodando:

$$I_{\text{net}} = I_f - I_b = nFAS(k_f C_O - k_b C_R) \dots\dots\dots 1.49$$

Donde  $I_{\text{net}}$  es la corriente neta de la reacción. Si escribimos las constantes de velocidad en función de constante de velocidad estándar ( $k^\circ$ ) y el sobrepotencial de activación ( $\eta = E - E_{eq}$ ):

$$k_f = k^\circ \exp \frac{-\alpha n F \eta}{RT} \dots\dots\dots 1.50$$

$$k_b = k^\circ \exp \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \dots\dots\dots 1.51$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia electrónica y  $E$  es el potencial de celda. Sustituyendo 1.50 y 1.59 en la ecuación 1.49 y asumiendo que no hay efectos de transferencia de masa (buena convección) o que las corrientes se mantengan lo suficientemente bajas de tal forma que no hay diferencias de concentración en la superficie se tiene la ecuación de Butler-Volmer (BV) modificada:

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{\alpha_c n F \eta}{RT} \right) \right] \dots\dots\dots 1.52$$

Donde  $I_0$  es la corriente de intercambio (la corriente en ausencia de electrolisis).  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura absoluta. La ecuación de BV es una de las relaciones fundamentales de la cinética electroquímica. Esta describe la

**Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2017, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2015.**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jelechem](http://www.elsevier.com/locate/jelechem)



## Electrocatalytic evaluation of $\text{Co}_3\text{O}_4$ and $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ rosettes-like hierarchical spinel as bifunctional materials for oxygen evolution (OER) and reduction (ORR) reactions in alkaline media



José Béjar<sup>a</sup>, Lorena Álvarez-Contreras<sup>b</sup>, J. Ledesma-García<sup>c</sup>, Noé Arjona<sup>a,\*</sup>, L.G. Arriaga<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Querétaro C. P. 76703, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chetumal, Chetumal C. P. 31136, Mexico

<sup>c</sup> Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro C. P. 76010, Mexico

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Spinel  
Oxygen evolution  
Oxygen reduction  
Bifunctional catalyst

### ABSTRACT

In this work, we have successfully synthesized  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spheres and  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  rosettes by a simple chemical bath. The Ni incorporation to Co to form the  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  spinel decreased the crystallite size from 32.4 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) to 15.3 nm (for  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ). The  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  spinel displayed a rosette-like hierarchical shape, the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presented a semispherical shape. Additionally,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  material presented 1.7-fold higher BET surface area than  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . These physicochemical changes had a direct impact on the electrocatalytic activity for ORR/OER in alkaline media. The  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  displayed an onset potential of 0.91 V vs. RHE during the ORR, which is 100 mV more positive to that obtained by the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (0.81 V), and 110 mV lower to that displayed by Pt/C as reference material (1.02 V). Additionally, the  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  material showed superior activity for OER in contrast to  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Pt/C displaying a potential difference of 155 mV@10 mA cm<sup>-2</sup>. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) revealed that the improved activity of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  was not only related to surface area differences, but also to the improvement of the electrical properties because  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  displayed a lower charge transfer resistance than the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  material (785.1 vs. 921.5 Ω cm<sup>2</sup>).

### 1. Introduction

In recent years, energy demand and environment pollution have become in two of the most important problems to solve. Thereby, new green energy storage and conversion systems need to be developed to replace or for decreasing the dependence to fossil energy sources [1]. Fuel cells and air batteries are devices that can help to solve such problem; however, the principal challenges are the sluggish kinetics of the oxygen reduction in the cathode, and the oxygen evolution in the anode electrode during the battery charge [2]. For many years, noble metals, such as Pt (for ORR), and iridium oxide and ruthenium oxide (for OER) have been recognized as the most active materials for the oxygen reactions. Nonetheless, their high cost, scarcity, and poor long-term stability in alkaline solution make them unsuitable as catalysts for commercial purposes [3].

Currently, many attempts have been done to decrease the Pt loading. Plenty of them consist in preparing alloys with no-noble metals, such as Ni, Co and Fe as well as synthesizing core-shell structures, where a no-noble metal is used as core and a thin film of noble metal is

used as a shell reducing the Pt content [4–7]. The dependence of these methods to the usage of Pt noble metal as the electroactive material is still an issue to solve due to the high cost and scarcity of Pt. Therefore, a different strategy to develop highly active materials is necessary, and in this sense, transition metal oxides (TMOs) are an excellent alternative. The presence of multiple oxidation states on TMOs improves the electron transfer and thus, the activity for oxygen reactions. In addition, TMOs display ability to mix-well into one material; being this an important characteristic to be as electrocatalysts, because the constant oxidation and reduction that occurs within an electrolytic cell would be better tolerated by a material that can easily shift between oxidation states improving the stability [8,9]. Besides, TMOs can be used as single electrocatalysts or can be mixed with other TMOs for the development of mixed transition metal oxides (MTMOs). These mixtures can present an ordered crystalline structure, such as spinels [10] and perovskites [11]. Spinel has the general form of  $\text{AB}_2\text{X}_4$ . (A = Li, Mn, Zn, Co, Cu, Ni, Mg, Fe, etc.; B = Mn, Fe, Co, Ni, In, Mo, etc.); X = O, S, Se, Te, N, etc.), where metal A occupies the centers of tetrahedrally coordinated positions, metal B occupies the centers of octahedrally coordinated

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [wvelazquez@cideteq.mx](mailto:wvelazquez@cideteq.mx) (N. Arjona), [larraga@cideteq.mx](mailto:larraga@cideteq.mx) (L.G. Arriaga).

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113190>

Received 26 March 2019; Received in revised form 28 May 2019; Accepted 29 May 2019

Available online 01 June 2019

1572-6657/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Full Length Article

Synthesis of a small-size metal oxide mixture based on MoO<sub>x</sub> and NiO with oxygen vacancies as bifunctional electrocatalyst for oxygen reactions

José Béjar<sup>a</sup>, Lorena Álvarez-Contreras<sup>b</sup>, Minerva Guerra-Balcázar<sup>c</sup>, Janet Ledesma-García<sup>c</sup>, Luis Gerardo Arriaga<sup>a,\*</sup>, Noé Arjona<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Sanfandila, Palmir Ecobedo, Querétaro C.P. 76013, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Grupo de Ingeniería Química, Chihuahua C.P. 31136, Mexico

<sup>c</sup> Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Desarrollo, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro C.P. 76010, Mexico

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Mo-Ni  
Bifunctional material  
Oxygen reduction  
Oxygen evolution  
Oxygen vacancies

## ABSTRACT

In this work, a 3d metal (Ni) and a 4d metal (Mo) were mixed using tungstic acid (TA) as particle size/shape controller to develop a MoO<sub>x</sub>-NiO (labelled as Mo-Ni) bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction (ORR) and oxygen evolution (OER) reactions in alkaline medium. The formation of MoO<sub>x</sub>-NiO was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). XPS also revealed that the Mo-Ni material contained oxygen vacancies, while transmission electron microscopy (TEM) indicated that MoO<sub>x</sub>-NiO material had sub < 20 nm particle sizes. EDX mapping analysis performed at different electrochemical cycles revealed that the composition (4:1 Mo to Ni) was kept. The Mo-Ni material presented a similar current density than Pt/C during the ORR, displaying a half-wave overpotential of 110 mV. For OER, the Mo-Ni material required 60 mV more energy than a commercial IrO<sub>2</sub>/C to achieve 10 mA cm<sup>-2</sup>, and 170 mV less energy than Pt/C. Additionally, the Mo-Ni material displayed superior durability for both reactions, keeping 92% of its initial current during the ORR after 8 h of operation, and 100% during the OER, being more stable than commercial Pt/C and IrO<sub>2</sub>/C.

## 1. Introduction

Oxygen reduction is a reaction of great interest for energy conversion/storage applications [1]. Many efforts have been done to find new active materials with activity similar to that displayed by Pt/C in acidic and alkaline medium. These efforts are devoted to replace both, platinum as catalyst and carbon as support due to the scarcity and high cost of platinum, and the corrosion issue of carbon supports. The substitution of carbon as support for oxygen reduction/evolution reactions has generated the development of materials with enhanced electrical, physicochemical and electrochemical properties such as electrical conductive polymers, ceramics and carbon allotropes [2–4]. Whereas, the research for substituting platinum as catalyst can be classified in three major research areas, the first consists in the development of materials that contain ultra-low amounts of Pt [5]. The second area consists in the development of metal-free catalysts [6–8], and the third in the employment of non-noble transition metals and their oxides to carry the oxygen reduction in alkaline conditions [9,10].

The oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium requires the manufacturing of more active, stable and cheaper electrocatalysts using reproducible and scalable procedures. In this sense, it has been

proved that transition metals and their oxides (TMOs) are capable to carry the ORR due to they form chemical bonds with the molecular oxygen via *d*-orbitals [11]. Additionally, raw materials for TMOs are cheap, while TMOs are easier to obtain being commercially attractive. TMOs present another advantage related to their cationic oxidation states, which is related to their capability to shift among their different oxidation states, increasing their durability [12]. TMOs can be used as single electrocatalysts or can be mixed with other TMOs for the development of mixed transition metal oxides (MTMOs). These mixtures can present an ordered crystalline structure such as spinels [13] and perovskites [14], or can be found in form of amorphous mixtures [15].

Cobalt oxides and manganese oxides are the most known bifunctional electrocatalysts for the ORR and the oxygen evolution reaction (OER) [16]. However, their poor conductivity has conducted a complementary research for doping it with carbon allotropes or organic-metallic frameworks [17,18]. Other TMOs such as nickel oxides and iron oxides have been also used for the development of bifunctional electrocatalyst. Nickel is highly resistant to corrosion and it has higher conductivity than manganese. In addition, nickel in form of oxides has been tested for both, ORR and OER, being Ni<sup>2+</sup> the main active contribution on the activity [19]. Nickel oxides have presented excellent

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [lariaga@cideteq.mx](mailto:lariaga@cideteq.mx) (L.G. Arriaga), [wvelazquez@cideteq.mx](mailto:wvelazquez@cideteq.mx) (N. Arjona).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144898>

Received 18 September 2019; Received in revised form 14 November 2019; Accepted 28 November 2019

Available online 02 December 2019

0169-4332/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

## PAPER

View this article on  
8554An advanced three-dimensionally ordered  
macroporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel as a bifunctional  
electrocatalyst for rechargeable Zn–air batteries†José Bejar,<sup>a</sup> Lorena Álvarez-Contreras,<sup>b</sup> Janet Ledesma-García,<sup>c</sup> Noé Arjona<sup>✉</sup>  
and Luis Gerardo Ariaga<sup>\*a</sup>

In this work, highly active NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels with three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) structures were obtained using poly(methyl methacrylate) (PMMA) spheres as a template, in which the high surface area of the 3DOM spinel, the presence of multiple valences of Co and Ni species and the high Ni content improve the activity for the oxygen reactions, presenting a current density value similar to that obtained for benchmark Pt/C. Also, the spinel needs only 10 mV more overpotential compared with benchmark IrO<sub>2</sub>/C to achieve 10 mA cm<sup>-2</sup> during the oxygen evolution reaction (OER). The 3DOM spinel shows superior stability for both reactions, retaining 80.5% for the ORR and 100% for the OER of the initial current after 10 h, respectively. This 3DOM spinel is used as an air electrode in a rechargeable Zn–air battery, enabling an open-circuit potential of 1.44 V, which is similar to that obtained for Pt/C (1.46 V), while also displaying a similar performance (1.09 vs. 1.01 mW cm<sup>-2</sup>). Moreover, because of its excellent activity as a bifunctional electrocatalyst, the 3DOM spinel displays a superior charge–discharge capability after being operated for 21 h, while successfully supplying the energy requirements of a multi-sensor, which is operated for more than 2 h.

Received 21st January 2020  
Accepted 12th April 2020

DOI: 10.1039/d0ta00874e

rsc.li/materials-a

## Introduction

Metal–air batteries are promising next-generation devices with higher performances than those presented by benchmark Li-ion batteries. These electrochemical devices are powered by metal oxidation (using metals like Li, Zn, Mg and Na) and oxygen reduction.<sup>1</sup> Rechargeable Zn–air batteries (RZABs) can provide 5-fold higher energy density than conventional Li-ion batteries,<sup>2</sup> and the lower cost of Zn metal makes their fabrication attractive for commercialization purposes. The abundance of Zn metal in contrast to Li,<sup>3</sup> and the political/social issues recently raised due to the concentration of this latter metal in specific geographic areas make it urgent to overcome the limitations of RZAB components to obtain functional and durable energy storage devices.

RZABs are composed of a Zn anode, an air electrode, a separator/membrane, and an electrolyte.<sup>4</sup> All of these components have their unique challenges to overcome as is

described in several reviews;<sup>5–8</sup> however, the air electrode makes the major contribution to the overpotential losses. The sluggish kinetics of the oxygen reduction/evolution reactions (ORR/OER) plays a major role in the charge/discharge processes in a RZAB and thus in the performance and durability. Therefore, the development of highly active and durable bifunctional materials is essential. So far, plenty of bifunctional electrocatalysts based on noble metals,<sup>9,10</sup> mixtures of transition metal oxides (MTMOs)<sup>11–14</sup> and non-metallic materials<sup>15–17</sup> have been reported. Among them, MTMOs have displayed excellent electrocatalytic properties, and they have the advantage of being abundant, making them economically viable, as well as having excellent stability and durability. In addition, MTMOs can be composed of a mix of different metals, and thus, tuneable electrocatalysts consisting of materials with high activities towards the ORR and OER can be easily synthesized to produce a synergistic effect.<sup>18</sup> One way to develop MTMOs sharing the crystalline network is through the spinel structure, which is described by the general formula AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (A = Li, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Fe, etc.; B = Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, In, Mo, etc.; X = O, S, Se, Te, N, etc.).<sup>19</sup> In this manner, nanomaterials with a spinel structure based on nickel, cobalt, and manganese have been extensively reported as bifunctional electrocatalysts for metal–air batteries,<sup>20–23</sup> for which the NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel has displayed high functionality as an air electrode for RZABs due to its intrinsic high activity, corrosion resistance, and easy availability.<sup>24</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Querétaro, C. P. 76703, México. E-mail: noe.arjona@yjuho.com.mx; l.ariaga@cideteq.mx

<sup>b</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C. P. 31136, México

<sup>c</sup>Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Programa, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, C. P. 76030, México

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ta00874e

## Enviados

### **A flow-through membraneless microfluidic zinc-air cell**

Euth Ortiz-Ortega,<sup>a, 1 ‡</sup> Lucia Diaz-Patiño,<sup>a, ‡</sup> José Bejar,<sup>a</sup> Gabriel Trejo,<sup>a</sup> Minerva Guerra-Balcázar,<sup>b</sup> Lorena Álvarez-Contreras,<sup>c</sup> Luis Gerardo Arriaga,<sup>\*\*</sup> and Noé Arjona<sup>\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Pedro Escobedo, Querétaro, C. P. 76703, México.*

<sup>b</sup> *Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, C. P. 76010, México*

<sup>c</sup> *Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C. P. 31136, México*

Present affiliation: <sup>1</sup>*Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Monterrey, N.L., México*

\* [lariaga@cideteq.mx](mailto:lariaga@cideteq.mx)

\*\* [wvelazquez@cideteq.mx](mailto:wvelazquez@cideteq.mx)

‡Both authors contributed equally.

Y 3 artículos más en proceso

## Referencias

1. Bai Z, Heng J, Zhang Q, et al (2018) Rational Design of Dodecahedral MnCo<sub>2</sub>O<sub>4.5</sub> HOLLOWED-OUT Nanocages as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution. *Adv Energy Mater* 8:2–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802390>
2. Li Y, Dai H (2014) Recent advances in zinc–air batteries. *Chem Soc Rev* 43:. <https://doi.org/10.1039/c4cs00015c>
3. Osgood H, Devaguptapu S V., Xu H, et al (2016) Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today* 11:601–625. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.09.001>
4. Wang Q, Xue Y, Sun S, et al (2019) Facile synthesis of ternary spinel Co–Mn–Ni nanorods as efficient bi-functional oxygen catalysts for rechargeable zinc-air batteries. *J Power Sources* 435:226761. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226761>
5. Zhao Q, Yan Z, Chen C, Chen J (2017) Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. *Chem Rev* 117:10121–10211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>
6. Chen R, Wang H, Miao J, et al (2015) A flexible high-performance oxygen evolution electrode with three-dimensional NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanowires. *Nano Energy* 11:333–340. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.021>
7. Béjar J, Álvarez-Contreras L, Ledesma-García J, et al (2019) Electrocatalytic evaluation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> rosettes-like hierarchical spinel as bifunctional materials for oxygen evolution (OER) and reduction (ORR) reactions in alkaline media. *J Electroanal Chem* 847:113190. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113190>
8. Liu B, Yan P, Xu W, et al (2016) Electrochemically Formed Ultrafine Metal Oxide Nanocatalysts for High-Performance Lithium-Oxygen Batteries. *Nano Lett* 16:4932–4939. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01556>
9. Zhang G, Zhao Z, Xu J, et al (2011) Comparative study on the preparation, characterization and catalytic performances of 3DOM Ce-based materials for the combustion of diesel soot. *Appl Catal B Environ* 107:302–315.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.029>

10. Zhang G, Zhao Z, Liu J, et al (2010) Three dimensionally ordered macroporous Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions for diesel soot combustion. *Chem Commun* 46:457–459. <https://doi.org/10.1039/B915027G>
11. Xie S, Liu Y, Deng J, et al (2016) Three-dimensionally ordered macroporous CeO<sub>2</sub>-supported Pd@Co nanoparticles: Highly active catalysts for methane oxidation. *J Catal* 342:17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.003>
12. Lee BKT, Lytle JC, Ergang NS, et al (2005) Synthesis and Rate Performance of Monolithic Macroporous Carbon Electrodes for Lithium-Ion Secondary Batteries \*\*. *Adv Energy Mater* 15:547–556. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400186>
13. Josephson DP, Miller M, Stein A (2014) Inverse Opal SiO<sub>2</sub> Photonic Crystals as Structurally-Colored Pigments with Additive Primary Colors. *Zeitschrift fur Anorg und Allg Chemie* 640:655–662. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300578>
14. Chen X, Wang Y, Zhou J, et al (2008) Electrochemical impedance immunosensor based on three-dimensionally ordered macroporous gold film. *Anal Chem* 80:2133–2140. <https://doi.org/10.1021/ac7021376>
15. Zalfani M, Hu ZY, Yu WB, et al (2017) BiVO<sub>4</sub>/3DOM TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Effect of BiVO<sub>4</sub> as highly efficient visible light sensitizer for highly improved visible light photocatalytic activity in the degradation of dye pollutants. *Appl Catal B Environ* 205:121–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.019>
16. Li H, Zhang L, Dai H, He H (2009) Facile synthesis and unique physicochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous magnesium oxide, gamma-alumina, and ceria-zirconia solid solutions with crystalline mesoporous walls. *Inorg Chem* 48:4421–4434. <https://doi.org/10.1021/ic900132k>
17. Sadakane M, Takahashi AC, Kato N, et al (2007) Three-Dimensionally Ordered Macroporous (3DOM) Materials of Spinel-Type Mixed Iron Oxides. Synthesis, Structural Characterization, and Formation Mechanism of Inverse Opals with a Skeleton Structure. *Chem Soc Japan BCSJ* 80:677–685. <https://doi.org/10.1246/bcsj.80.677>
18. Linden D (2008) *Handbook of batteries, Fourth*. Mc Graw-Hill

19. Park J, Park M, Nam G, et al (2015) All-Solid-State Cable-Type Flexible Zinc – Air Battery. *Adv Mater* 27:1396–1401. <https://doi.org/10.1002/adma.201404639>
20. Upr CNRS, Pierre U, Cedex P (1992) The Behavior of Zinc Electrode in Alkaline Electrolytes. *J Electrochem Soc* 139:644–654. <https://doi.org/10.1149/1.2069279>
21. Chen FC and J (2012) Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem Soc Rev* 41:2172–2192. <https://doi.org/10.1039/c1cs15228a>
22. Yun Tong, Pengzuo Chen, Tianpei Zhou, Kun Xu, Wangsheng Chu, Changzheng Wu and YX (2017) A Bifunctional Hybrid Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution : Cobalt Oxide Nanoparticles Strongly Coupled to Angewandte. *Angew Chemie - Int Ed* 56:7121–7125. <https://doi.org/10.1002/anie.201702430>
23. Yu T, Cai R, Chen Z (2018) Zn – Air Batteries. In: *Metal–Air Batteries: Fundamentals and Applications*, First edit. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., pp 265–291
24. Banik SJ, Akolkar R (2013) Suppressing Dendrite Growth during Zinc Electrodeposition by PEG-200 Additive. *J Electrochem Soc* 160:519–523. <https://doi.org/10.1149/2.040311jes>
25. Jing Fu, Zachary Paul Cano, Moon Gyu Park, Aiping Yu, Michael Fowler and ZC (2017) Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Adv Mater* 29:1–34. <https://doi.org/10.1002/adma.201604685>
26. Mcbreen J (1972) Zinc Electrode Shape Change in Secondary Cells. *J Electrochem Soc* 119:1620–1628. <https://doi.org/10.1149/1.2404060>
27. Sunu WG, Bennion DN (1980) Transient and Failure Analyses of the Porous Zinc Electrode. *J Electrochem Soc* 127:2007–2016. <https://doi.org/10.1149/1.2130054>
28. Isaacson MJ, Mclarnon FR, Cairns EJ (1990) Current Density and ZnO Precipitation-Dissolution Distributions in Zn-ZnO Porous Electrodes and Their Effect on Material Redistribution: A Two-Dimensional Mathematical Model. *J Electrochem Soc* 137:2014–2021. <https://doi.org/10.1149/1.2086856>
29. Li Y, Gong M, Liang Y, et al (2013) Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts. *Nat Commun* 4:1–7.

<https://doi.org/10.1038/ncomms2812>

30. Li L, Liu C, He G, et al (2015) Hierarchical pore-in-pore and wire-in-wire catalysts for rechargeable Zn– and Li–air batteries with ultra-long cycle life and high cell efficiency. *Energy Environ Sci* 8:3274–3282. <https://doi.org/10.1039/c5ee02616d>
31. Schmidt VM, Drillet J, Holzer F, et al (2001) Influence of CO<sub>2</sub> on the stability of bifunctional oxygen electrodes for rechargeable zinc/air batteries and study of different CO<sub>2</sub> filter materials. *Phys Chem Chem Phys* 3:368–371. <https://doi.org/10.1039/B005523I>
32. Othman R, Basirun WJ, Yahaya AH, Arof AK (2001) Hydroponics gel as a new electrolyte gelling agent for alkaline zinc ± air cells. *J Power Sources* 103:34–41. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00823-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00823-0)
33. Xu M, Ivey DG, Xie Z, Qu W (2015) Rechargeable Zn-air batteries : Progress in electrolyte development and cell configuration advancement. *J Power Sources* 283:358–371. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.114>
34. Wright P V (1975) Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Poly ( ethylene oxide ). *Br Polym J* 7:319–327. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.4980070505>
35. Müller S, Striebel K, Haas O (1994) La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>: a stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes. *Electrochim Acta* 39:1661–1668. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85151-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85151-4)
36. Rahman MA, Wang X, Wenz C (2013) High energy density metal-air batteries: A review. *J Electrochem Soc* 160:A1759–A1771. <https://doi.org/10.1149/2.062310jes>
37. Albu T V., Anderson AB (2001) Studies of model dependence in an ab initio approach to uncatalyzed oxygen reduction and the calculation of transfer coefficients. *Electrochim Acta* 46:3001–3013. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00515-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00515-1)
38. Lee J, Jeong B, Ocon JD (2013) Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies. *Curr Appl Phys* 13:309–321. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.08.008>
39. Nicolas Alonso-Vante CACR, Rosa de Guadalupe González Huerta GRS and AMR (2019) Oxygen Reduction/ Evolution Reaction. In: *Fundamentals of Electrocatalyst*

Materials and Interfacial Characterization: Energy Producing Devices and Environmental Protection. John Wiley & Sons, Inc, pp 143–186

40. Ge X, Sumboja A, Wu D, et al (2015) Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts. *ACS Catal* 5:4643–4667.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00524>
41. Yu L, Pan X, Cao X, et al (2011) Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study. *J Catal* 282:183–190.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.015>
42. Kakaei K, Esrafil MD, Ehsani A (2019) Oxygen Reduction Reaction
43. Ghosh SK, Rahaman H (2019) Noble Metal–Manganese Oxide Hybrid Nanocatalysts. Elsevier Inc.
44. Kärkäs MD, Åkermark B (2016) Water oxidation using earth-abundant transition metal catalysts: Opportunities and challenges. *Dalt Trans* 45:14421–14461.  
<https://doi.org/10.1039/c6dt00809g>
45. Kärkäs MD, Verho O, Johnston E V., Åkermark B (2014) Artificial photosynthesis: Molecular systems for catalytic water oxidation. *Chem Rev* 114:11863–12001.  
<https://doi.org/10.1021/cr400572f>
46. Gonçalves JM, Matias TA, Toledo KCF, Araki K (2019) Electrocatalytic materials design for oxygen evolution reaction. *Adv Inorg Chem* 74:241–303.  
<https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.03.002>
47. Liu Y, Zhu G, Chen S (2020) CoFe-based electrocatalysts for oxygen evolution and reduction reaction. Elsevier Inc.
48. Chen Z, Higgins D, Yu A, Zhang J (2011) A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ Sci* 4:3167–3192.  
<https://doi.org/10.1039/c0ee00558d>
49. Guo S, Zhang S, Sun S, Reaction OR (2013) Tuning Nanoparticle Catalysis for the Oxygen Reduction Reaction. *Angew Chemie Int Ed* 52:2–21.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201207186>
50. Vojislav R. Stamenkovic<sup>1</sup>, Ben Fowler, Bongjin Simon Mun, Guofeng Wang, Philip

- N. Ross, Christopher A. Lucas<sup>3</sup> NMM (2007) Improved Oxygen Reduction Activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science* (80- ) 315:493–497. <https://doi.org/DOI: 10.1126/science.1135941>
51. Chen C, Kang Y, Huo Z, et al (2014) Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces. *Science* (80- ) 343:1339–1343. <https://doi.org/10.1126/science.1249061>
  52. Lima FHB, Sanches CD, Ticianelli EA (2005) Physical characterization and electrochemical activity of bimetallic platinum-silver particles for oxygen reduction in alkaline electrolyte. *J Electrochem Soc* 152:1466–1473. <https://doi.org/10.1149/1.1933514>
  53. Lima FHB, Zhang J, Shao MH, et al (2007) Catalytic activity - d-band center correlation for the O<sub>2</sub> reduction reaction on platinum in alkaline solutions. *J Phys Chem C* 111:404–410. <https://doi.org/10.1021/jp065181r>
  54. Han JJ, Li N, Zhang TY (2009) Ag/C nanoparticles as an cathode catalyst for a zinc-air battery with a flowing alkaline electrolyte. *J Power Sources* 193:885–889. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.082>
  55. Spendelow JS, Wieckowski A (2007) Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys* 9:2654–2675. <https://doi.org/10.1039/b703315j>
  56. Lee Y, Suntivich J, May KJ, et al (2012) Synthesis and activities of rutile IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. *J Phys Chem Lett* 3:399–404. <https://doi.org/10.1021/jz2016507>
  57. Marshall AT, Haverkamp RG (2010) Electrocatalytic activity of IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Electrochim Acta* 55:1978–1984. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.018>
  58. Owe LE, Tsytkin M, Wallwork KS, et al (2012) Iridium-ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity. *Electrochim Acta* 70:158–164. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.041>
  59. Mattos-Costa FI, De Lima-Neto P, Machado SAS, Avaca LA (1998)

Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru<sub>x</sub>Ir<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochim Acta* 44:1515–1523.

[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00275-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00275-8)

60. Yuan C, Wu H Bin, Xie Y, Lou XW (2014) Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications. *Angew Chemie - Int Ed* 53:1488–1504. <https://doi.org/10.1002/anie.201303971>
61. Żółtowski P, Dražić DM, Vorkapić L (1973) Carbon-air electrode with regenerative short time overload capacity: Part 1. Effect of manganese dioxide. *J Appl Electrochem* 3:271–283. <https://doi.org/10.1007/BF00613033>
62. Gorlin Y, Jaramillo TF (2010) A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation. *J Am Chem Soc* 132:13612–13614. <https://doi.org/10.1021/ja104587v>
63. Débart A, Bao J, Armstrong G, Bruce PG (2007) An O<sub>2</sub> cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. *J Power Sources* 174:1177–1182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.180>
64. Cui Y, Wen Z, Sun S, et al (2012) Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with different porosities as catalysts for the lithium-oxygen cell. *Solid State Ionics* 225:598–603. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.01.021>
65. Cui Y, Wen Z, Liu Y (2011) A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries. *Energy Environ Sci* 4:4727–4734. <https://doi.org/10.1039/c1ee02365a>
66. Tanaka H, Misono M (2001) Advances in Designing Perovskite Catalysts. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 5:381–387. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00035-3)
67. Sorption O, Oxides P (1990) Oxygen Sorption and Catalytic Properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> Perovskite-Type Oxides H. *J ca* 121:432–440. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90251-E](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90251-E)
68. Zou X, Goswami A, Asefa T (2013) Efficient Noble Metal-Free (Electro)Catalysis of Water and Alcohol Oxidations by Zinc–Cobalt Layered Double Hydroxide. *J American Chem Soc* 135:17242–17245. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ja407174u>

69. Chen S, Duan J, Jaroniec M, Qiao SZ (2013) Three-Dimensional N-Doped Graphene Hydrogel/NiCo Double Hydroxide Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Evolution. *Angew Chemie - Int Ed* 52:13567–13570. <https://doi.org/10.1002/anie.201306166>
70. Song F, Hu X (2014) Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat Commun* 5:1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms5477>
71. Okamura M, Kondo M, Kuga R, et al (2016) A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation. *Nature* 530:1–4. <https://doi.org/10.1038/nature16529>
72. Yanming Cui, Zhaoyin Wen, Xiao Liang, Yan Lu, Jun Jin MW and XW (2012) A tubular polypyrrole based air electrode with improved O<sub>2</sub> diffusivity for Li–O<sub>2</sub> batteries. *Energy Environ Sci* 5:7893–7897. <https://doi.org/10.1039/c2ee21638h>
73. Suen NT, Hung SF, Quan Q, et al (2017) Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chem Soc Rev* 46:337–365. <https://doi.org/10.1039/c6cs00328a>
74. Higgins D, Zamani P, Yu A, Chen Z (2016) The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: A perspective and review of recent progress. *Energy Environ Sci* 9:357–390. <https://doi.org/10.1039/c5ee02474a>
75. Zhang J, Zhao Z, Xia Z, Dai L (2015) A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Nat Nanotechnol* 10:444–452. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.48>
76. Grimes RW, Anderson AB, Heuerg AH (1989) Predictions of Cation Distributions in AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel from Normalized Ion Energies Robin. *J Am Chem Soc* 111:7–15. <https://doi.org/10.1021/cr00027a001>
77. Hill RJ, Craig JR, Gibbs G V (1979) Systematics of the Spinel Structure Type. *Phys Chem Miner* 4:317–339. <https://doi.org/10.1007/BF00307535>
78. Brik MG, Suchocki A, Kamińska A (2014) Lattice parameters and stability of the spinel compounds in relation to the ionic radii and electronegativities of constituting chemical elements. *Inorg Chem* 53:5088–5099. <https://doi.org/10.1021/ic500200a>
79. Burns RG (1993) *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, 2nd ed. Cambridge University Press

80. Mei J, Liao T, Ayoko GA, et al (2019) Cobalt oxide-based nanoarchitectures for electrochemical energy applications. *Prog Mater Sci* 103:596–677.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.03.001>
81. Shahid MM, Rameshkumar P, Basirun WJ, et al (2017) Cobalt oxide nanocubes interleaved reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochim Acta* 237:61–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.088>
82. Rakhi RB, Chen W, Cha D, Alshareef HN (2012) Substrate dependent self-organization of mesoporous cobalt oxide nanowires with remarkable pseudocapacitance. *Nano Lett* 12:2559–2567. <https://doi.org/10.1021/nl300779a>
83. Zhang T, He C, Sun F, et al (2017) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on nitrogen-doped reduced graphene oxide as a multifunctional catalyst for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction, oxygen reduction and evolution reaction. *Sci Rep* 7:1–11.  
<https://doi.org/10.1038/srep43638>
84. Xiao J, Kuang Q, Yang S, et al (2013) Surface Structure Dependent Electrocatalytic Activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Anchored on Graphene Sheets toward Oxygen Reduction Reaction. *Sci Rep* 3:1–8. <https://doi.org/10.1038/srep02300>
85. Qiu HJ, Liu L, Mu YP, et al (2015) Designed synthesis of cobalt-oxide-based nanomaterials for superior electrochemical energy storage devices. *Nano Res* 8:321–339. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0589-6>
86. Welfare H (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc Natl Acad Sci* 96:3447–3454.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>
87. Krishnan V V, Suib SL (1999) Oxidative Dehydrogenation of 1-Butene over Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves. *J Catal* 184:305–315.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2460>
88. S.B. KANUNGO KMP and BRS (1980) Studies on MnO<sub>2</sub>—II. Relationship between physicochemical properties and electrochemical activity of some synthetic MnO<sub>2</sub> of different crystallographic forms. *Electrochim acta* 26:1147–1156.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85092-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85092-X)

89. Makwana VD, Garces LJ, Liu J, et al (2003) Selective oxidation of alcohols using octahedral molecular sieves : influence of synthesis method and property – activity relations. *Catal Today* 85:225–233. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00390-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00390-0)
90. Osgood H, Devaguptapu S V, Xu H, et al (2016) Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *11:1–25*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.09.001>
91. Miao Y, Ouyang L, Zhou S, et al (2014) Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. *Biosens Bioelectron* 53:428–439. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.10.008>
92. Paulose R, Mohan R, Parihar V (2017) Nanostructured nickel oxide and its electrochemical behaviour — A brief review. *Nano-Structures & Nano-Objects* 11:102–111. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.07.003>
93. Xiao Y, Hu C, Qu L, et al (2013) Three-Dimensional Macroporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Sheets as a Non-Noble Catalyst for Efficient Oxygen Reduction Reactions. *Chem a Eur J* 1–9. <https://doi.org/10.1002/chem.201302193>
94. Zeng J, Francia C, Amici J, et al (2014) Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals as an effective electro-catalyst for highly reversible Li-O<sub>2</sub> batteries. *J Power Sources* 272:1003–1009. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.055>
95. Pendashteh A, Palma J, Anderson M, Marcilla R (2017) NiCoMnO<sub>4</sub> nanoparticles on N-doped graphene: Highly efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction/evolution reactions. *Appl Catal B Environ* 201:241–252. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.044>
96. Xu C, Lu M, Zhan Y, Lee JY (2014) A bifunctional oxygen electrocatalyst from monodisperse MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on nitrogen enriched carbon nanofibers. *RSC Adv* 4:25089–25092. <https://doi.org/10.1039/c4ra01037j>
97. Kim JG, Kim Y, Noh Y, Kim WB (2015) MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires anchored on reduced graphene oxide sheets as effective bifunctional catalysts for Li-O<sub>2</sub> battery cathodes. *ChemSusChem* 8:1752–1760. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500123>
98. Singh SK, Dhavale VM, Kurungot S (2015) Low Surface Energy Plane Exposed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocubes Supported on Nitrogen-Doped Graphene as an Electrocatalyst

for Efficient Water Oxidation. *Appl Mater Interfaces* 7:442–451.

<https://doi.org/10.1021/am506450c>

99. Wu Z, Deng J, Xie S, et al (2016) Mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Au-Pd nanoparticles: High-performance catalysts for the oxidation of toluene. *Microporous Mesoporous Mater* 224:311–322. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.061>
100. Wei Y, Liu J, Zhao Z, et al (2011) Three-dimensionally ordered macroporous Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-supported gold nanoparticles: synthesis with controllable size and super-catalytic performance for soot oxidation. *Energy Environ Sci* 4:2959–2970. <https://doi.org/10.1039/C0EE00813C>
101. Alcalde-Santiago V, Bailón-García E, Davó-Quiñonero A, et al (2019) Three-dimensionally ordered macroporous PrOx: An improved alternative to ceria catalysts for soot combustion. *Appl Catal B Environ* 248:567–572. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.049>
102. Li Z, Huang X, Hu J, et al (2017) Synthesis and electrochemical performance of three-dimensionally ordered macroporous CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an anode material for lithium ion batteries. *Electrochim Acta* 247:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.013>
103. Jin B, Wei Y, Zhao Z, et al (2017) Three - dimensionally ordered macroporous CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - supported Au nanoparticle catalysts : Effects of CeO<sub>2</sub> nanolayers on catalytic activity in soot oxidation. *Chinese J Catal* 38:1629–1641. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62798-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62798-0)
104. Sadakane M, Horiuchi T, Kato N, et al (2007) Facile Preparation of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Alumina , Iron Oxide , Chromium Oxide , Manganese Oxide , and Their Mixed-Metal Oxides with High Porosity. *Chem Mater* 19:5779–5785. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm071823r>
105. Stein JH and A (2017) Macroporous Materials Synthesized by Colloidal Crystal Templating. In: *Handbook of Solid State Chemistry*. pp 243–274
106. Stöber W, Fink A, Bohn E (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci* 26:62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)

107. Yokoi T, Sakamoto Y, Terasaki O, et al (2006) Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids. 13664–13665.  
<https://doi.org/10.1021/ja065071y>
108. Holland BT, Blanford CF, Do T, Stein A (1999) Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. *Chem Mater* 11:795.  
<https://doi.org/10.1021/cm980666g>
109. Schrodin RC, Al-Daous M, Blanford CF, Stein A (2002) Optical properties of inverse opal photonic crystals. *Chem Mater* 14:3305–3315.  
<https://doi.org/10.1021/cm020100z>
110. Dziomkina N V, Vancso GJ (2005) Colloidal crystal assembly on topologically patterned templates. 265–279. <https://doi.org/10.1039/b503145c>
111. Li F, Josephson DP, Stein A (2011) Colloidal assembly: The road from particles to colloidal molecules and crystals. *Angew Chemie - Int Ed* 50:360–388.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201001451>
112. Vogel N, Retsch M, Fustin CA, et al (2015) Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions. *Chem Rev* 115:6265–6311. <https://doi.org/10.1021/cr400081d>
113. Jiang P, McFarland MJ (2004) Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *J Am Chem Soc* 126:13778–13786. <https://doi.org/10.1021/ja0470923>
114. Wong S, Kitaev V, Ozin GA (2003) Colloidal Crystal Films: Advances in Universality and Perfection. *J Am Chem Soc* 125:15589–15598.  
<https://doi.org/10.1021/ja0379969>
115. Denkov ND, Velev OD, Kralchevsky PA, et al (1993) Two-dimensional crystallization [6]. *Nature* 361:26
116. D Distler WN and FM (2017) Emulsion Polymerization. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (Second Ed. 1–14
117. Wei Y, Zhao Z, Li T, et al (2014) The novel catalysts of truncated polyhedron Pt nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous oxides (Mn,

- Fe, Co, Ni, Cu) with nanoporous walls for soot combustion. *Appl Catal B Environ* 146:57–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.019>
118. Du C, Tan Q, Yin G, Zhang J (2014) ROTATING DISK ELECTRODE METHOD. In: *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*. Elsevier B.V., pp 171–198
  119. Jian G, Xu Y, Lai LC, et al (2014) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres for lithium-ion batteries with high rate and capacity. *J Mater Chem A* 2:4627–4632. <https://doi.org/10.1039/c4ta00207e>
  120. Li BY, Hasin P, Wu Y (2010) Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Adv Mater* 22:1926–1929. <https://doi.org/10.1002/adma.200903896>
  121. Lambert TN, Vigil JA, White SE, et al (2015) Electrodeposited Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanostructured films as bifunctional oxygen electrocatalysts. *Chem Commun* 51:9511–9514. <https://doi.org/10.1039/c5cc02262b>
  122. Kazazi M, Karami R (2017) Hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of mesoporous Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) nanorods as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors. *Solid State Ionics* 308:8–15. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2017.05.012>
  123. Lu B, Cao D, Wang P, et al (2011) Oxygen evolution reaction on Ni-substituted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire array electrodes. *Int J Hydrogen Energy* 36:72–78. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.056>
  124. Anandha Babu G, Ravi G, Hayakawa Y (2015) Microwave synthesis and effect of CTAB on ferromagnetic properties of NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures. *Appl Phys A Mater Sci Process* 119:219–232. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8951-9>
  125. (2019) Low-cost Synthesis of cubic spinel structured high efficient NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nanocomposite for Supercapacitor application *To. Mater Res Express* 6:1–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae8ee>
  126. Xu J, Liu J, Zhao Z, et al (2010) Three-dimensionally ordered macroporous LaCo<sub>x</sub>

- Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> perovskite-type complex oxide catalysts for diesel soot combustion. *Catal Today* 153:136–142. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.063>
127. Xu J, Liu J, Zhao Z, et al (2011) Easy synthesis of three-dimensionally ordered macroporous La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> catalysts and their high activities for the catalytic combustion of soot. *J Catal* 282:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.024>
  128. Alothman ZA (2012) A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials (Basel)* 5:2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
  129. Park MG, Lee DU, Seo MH, et al (2016) 3D Ordered Mesoporous Bifunctional Oxygen Catalyst for Electrically Rechargeable Zinc – Air Batteries. *Small* 12:2707–2714. <https://doi.org/10.1002/sml.201600051>
  130. Ji-Jing Xu, Zhong-Li Wang, Dan Xu F-ZM and X-BZ (2014) 3D ordered macroporous LaFeO<sub>3</sub> as efficient electrocatalyst for Li–O<sub>2</sub> batteries with enhanced rate capability and cyclic performance. *Energy Environ Sci* 7:2213–2219. <https://doi.org/10.1039/c3ee42934b>
  131. Lin H, Wang S, Zhang Z, et al (2019) A highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction : Three- dimensionally ordered macroporous perovskite LaMnO<sub>3</sub>. *J Power Sources* 412:701–709. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.005>
  132. Zhong JH, Wang AL, Li GR, et al (2012) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> composite mesoporous nanosheet networks as a promising electrode for supercapacitor applications. *J Mater Chem* 22:5656–5665. <https://doi.org/10.1039/c2jm15863a>
  133. Nico O, Gracia M, Gautier L, et al (2001) Cation distribution and magnetic structure of the ferrimagnetic spinel NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J Mater Chem* 11:3087–3093. <https://doi.org/10.1039/b103135j>
  134. Marco JF, Gancedo JR, Ortiz J, Gautier JL (2004) Characterization of the spinel-related oxides Ni<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> ( x= 0.3, 1.3, 1.8) prepared by spray pyrolysis at 350 °C. *Appl Surf Sci* 227:175–186. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.11.065>
  135. E. Ríos, H. Nguyen-Cong, J.F. Marco, J.R. Gancedo PCJLG (2000) Indirect oxidation of ethylene glycol by peroxide ions at Ni<sub>0.3</sub>Co<sub>2.7</sub>O<sub>4</sub> spinel oxide thin film electrodes. *Electrochim Acta* 45:4431–4440.

[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00498-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00498-9)

136. Bao J, Zhang X, Fan B, et al (2015) Ultrathin Spinel-Structured Nanosheets Rich in Oxygen Deficiencies for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation. *Angew Chemie - Int Ed* 54:7399–7404. <https://doi.org/10.1002/anie.201502226>
137. Dupin J, Gonbeau D, Levasseur A, et al (2000) Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Phys Chem Chem Phys* 2:1319–1324. <https://doi.org/10.1039/a908800h>
138. Salimi A, Mamkhezri H, Hallaj R, Soltanian S (2008) Electrochemical detection of trace amount of arsenic ( III ) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem* 129:246–254. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.017>
139. Li S, Du J, Zhang J (2014) A glassy carbon electrode modified with a film composed of cobalt oxide nanoparticles and graphene for electrochemical sensing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Microchim Acta* 181:631–638. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1164-2>
140. Wang J, Qiu T, Chen X, et al (2014) Hierarchical hollow urchin-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *J Power Sources* 268:341–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.034>
141. Gupta V, Gupta S, Miura N (2010) Electrochemically synthesized nanocrystalline spinel thin film for high performance supercapacitor. *J Power Sources* 195:3757–3760. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.059>
142. Castro EB, Gervasi CA (2000) Electrodeposited Ni–Co-oxide electrodes: characterization and kinetics of the oxygen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* 25:1163–1170. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00033-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00033-1)
143. Wang H, Hung S, Chen H, et al (2016) In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 4:8–11. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10525>
144. Lyons M, Brandon M (2008) The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Alkaline Solution. Part II - Cobalt. *Int J Electrochem Sci* 3:1425–1462

145. Lyons MEG, Brandon MP (2008) Nickel The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in aqueous alkaline solution. Part 1- Nickel. *Int J Electrochem Sci* 3:1386–1424
146. Liu W, Bao J, Xu L, et al (2019) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrathin nanosheets with oxygen vacancies as bifunctional electrocatalysts for Zn-air battery. *Appl Surf Sci* 478:552–559. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.243>
147. Li Y, Zhou Z, Cheng G, et al (2020) Acta Flower-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CN as efficient bifunctional electrocatalyst for Zn-Air battery. *Electrochim Acta* 341:135997. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135997>
148. Wang J, Wu Z, Han L, et al (2016) Hollow-Structured Carbon-Supported Nickel Cobaltite Nanoparticles as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *ChemCatChem* 8:736–742. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501058>
149. Ma N, Jia Y, Yang X, et al (2016) Seaweed biomass derived (Ni,Co)/CNT nanoaerogels: Efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and reduction reactions. *J Mater Chem A* 4:6376–6384. <https://doi.org/10.1039/c6ta00591h>
150. Chao Jin, Fanliang Lu, Xuecheng Cao ZY and RY (2013) Facile synthesis and excellent electrochemical properties of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanowire arrays as a bifunctional catalyst for the oxygen reduction and evolution reaction. *J Mater Chem A* 1:12170–12177. <https://doi.org/10.1039/c3ta12118f>
151. Lee DU, Kim BJ, Chen Z (2013) One-pot synthesis of a mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplatelet and graphene hybrid and its oxygen reduction and evolution activities as an efficient bi-functional electrocatalyst. *J Mater Chem A* 1:4754–4762. <https://doi.org/10.1039/c3ta01402a>
152. Prabu M, Ketpang K, Shanmugam S (2014) Hierarchical nanostructured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc-air batteries. *Nanoscale* 6:3173–3181. <https://doi.org/10.1039/c3nr05835b>
153. Xiao X, Li X, Wang J, et al (2020) Robust assembly of urchin-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNTs architecture as bifunctional electrocatalyst in Zn-Air batteries. *Ceram Int* 46:6262–

6269. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.096>

154. Ge H, Li G, Zheng T, et al (2019) Electrochimica Acta Hollow NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres supported on N-doped carbon nanowebs as efficient bifunctional catalyst for rechargeable and flexible Zn-air batteries. *Electrochim Acta* 319:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.121>
155. Yang H, Hu F, Zhang Y, et al (2016) Controlled synthesis of porous spinel cobalt manganese oxides as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts. *Nano Res* 9:207–213. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-0982-4>
156. Li J, Zhou N, Wang H, et al (2015) Three-Dimensional MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> .5 Mesoporous Networks as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *J of The Electrochem Soc* 162:2302–2307. <https://doi.org/10.1149/2.0471512jes>
157. Comn O, Mno C (2015) Electrochemical and magnetic properties of nanostructured CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>. *RSC Adv* 5:84988–84998. <https://doi.org/10.1039/c5ra16937b>
158. Liu Y, Li J, Li W, et al (2015) Nitrogen-doped graphene aerogel-supported spinel CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *J Power Sources* 299:492–500. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.042>
159. Chen X, Li R, Wang J, et al (2016) Spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N,S-doped Carbon Nanotubes as an Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst. *Chem Sel* 210094:2159–2162. <https://doi.org/10.1002/slct.201600401>
160. Fu G, Liu Z, Zhang J, et al (2016) Spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles cross-linked with two-dimensional porous carbon nanosheets as a high-efficiency oxygen reduction electrocatalyst. *Nano Res* 9:2110–2122. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1101-2>
161. Goodenough JB (1998) Jahn-Teller Phenomena in solids. *Annu Rev Mater Res* 28:1–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.1>
162. Vila E, Rojas RM, Martí L (1996) Structural and Thermal Properties of the Tetragonal Cobalt Manganese Spinels Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (1.4<x<2.0). *Chem Mater* 4:1078–1083. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm950503h>
163. Ge X, Liu Y, Goh FWT, et al (2014) Dual-phase spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nanocarbon hybrids for electrocatalytic oxygen reduction and evolution.

- ACS Appl Mater Interfaces 6:12684–12691. <https://doi.org/10.1021/am502675c>
164. Kang Y, Zou D, Zhang J, et al (2017) Dual-phase Spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals with Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide as Potential Catalyst for Hybrid Na–Air Batteries. *Electrochim Acta* 244:222–229. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.100>
  165. Menezes PW, Indra A, Sahraie NR, et al (2015) Cobalt-manganese-based spinels as multifunctional materials that unify catalytic water oxidation and oxygen reduction reactions. *ChemSusChem* 8:164–167. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402699>
  166. Xu Y, Wang X, An C, et al (2014) Facile synthesis route of porous MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitors. *J Mater Chem A* 2:16480–16488. <https://doi.org/10.1039/c4ta03123g>
  167. Hu P, Song Y, Chen L, Chen S (2015) Electrocatalytic activity of alkyne-functionalized AgAu alloy nanoparticles for oxygen reduction in alkaline media. *Nanoscale* 7:9627–9636. <https://doi.org/10.1039/c5nr01376c>
  168. Fu W, Wang XL, Yang XX, He XQ (2018) MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Anchored on Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *ChemistrySelect* 3:4228–4236. <https://doi.org/10.1002/slct.201703082>
  169. Shi J, Lei K, Sun W, et al (2017) Synthesis of size-controlled CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quantum dots supported on carbon nanotubes for electrocatalytic oxygen reduction/evolution. *Nano Res* 10:3836–3847. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1597-0>
  170. Yang H, Zhu M, Guo X, et al (2019) Anchoring MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanorods from Bimetal-Organic Framework on rGO for High-Performance Oxygen Evolution and Reduction Reaction. *ACS Omega* 4:22325–22331. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02362>
  171. Yan X, Jia Y, Chen J, et al (2016) Defective-Activated-Carbon-Supported Mn – Co Nanoparticles as a Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction. 8771–8778. <https://doi.org/10.1002/adma.201601651>
  172. Du J, Chen C, Cheng F, Chen J (2015) Rapid synthesis and efficient electrocatalytic oxygen reduction/evolution reaction of CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanodots supported on graphene. *Inorg Chem* 54:5467–5474.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00518>

173. Prabu M, Ramakrishnan P, Shanmugam S (2014) CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles anchored on nitrogen-doped graphene nanosheets as bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air battery. *Electrochem Commun* 41:59–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.027>
174. Sun L, Cong L, Gao X, et al (2013) Multiporous MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Microspheres as an Efficient Bifunctional Catalyst for Nonaqueous Li – O<sub>2</sub> Batteries. *J Phys Chem C* 117:25890–25897. <https://doi.org/10.1021/jp407576q>
175. Koninck M De (2008) Mn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium. *Electrochim Acta* 53:7012–7021.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.002>
176. Li C, Han X, Cheng F, et al (2015) Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. *Nat Commun* 6:4–11. <https://doi.org/10.1038/ncomms8345>
177. Lu YT, Chien YJ, Liu CF, et al (2017) Active site-engineered bifunctional electrocatalysts of ternary spinel oxides, M<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M: Mn, Fe, Cu, Zn) for the air electrode of rechargeable zinc-air batteries. *J Mater Chem A* 5:21016–21026. <https://doi.org/10.1039/c7ta06302d>
178. Zhang X, Liu Y, Deng J, et al (2019) Three-dimensionally ordered macroporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>: High-performance catalysts for the oxidative removal of trichloroethylene. *Catal Today* 339:200–209.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.071>
179. Zhang X, Liu Y, Deng J, et al (2019) Alloying of gold with palladium: An effective strategy to improve catalytic stability and chlorine-tolerance of the 3DOM CeO<sub>2</sub>-supported catalysts in trichloroethylene combustion. *Appl Catal B Environ* 257:117879. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117879>
180. Oh D, Qi J, Han B, et al (2014) M13 virus-directed synthesis of nanostructured metal oxides for lithium-oxygen batteries. *Nano Lett* 14:4837–4845.  
<https://doi.org/10.1021/nl502078m>
181. Shenghai C, Liping S, Fanhao K, et al (2019) Carbon-coated MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire

as bifunctional oxygen catalysts for rechargeable Zn-air batteries. *J Power Sources* 430:25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.029>

182. Yan S, Xue Y, Li S, et al (2019) Enhanced Bifunctional Catalytic Activity of Manganese Oxide/Perovskite Hierarchical Core–Shell Materials by Adjusting the Interface for Metal–Air Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 11:25870–25881. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06141>
183. Wei L, Qiu L, Liu Y, et al (2019) Mn-Doped Co–N–C Dodecahedron as a Bifunctional Electrocatalyst for Highly Efficient Zn–Air Batteries. *ACS Sustain Chem Eng* 7:14180–14188. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02884>
184. Retuerto M, Calle-Vallejo F, Pascual L, et al (2019) La<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>NiMn<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub> Double Perovskite with Enhanced ORR/OER Bifunctional Catalytic Activity. *ACS Appl Mater Interfaces* 11:21454–21464. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02077>
185. Huang Z, Qin X, Li G, et al (2019) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Anchored on Nitrogen-Doped Partially Exfoliated Multiwall Carbon Nanotubes as an Enhanced Oxygen Electrocatalyst for the Rechargeable and Flexible Solid-State Zn–Air Battery. *ACS Appl Energy Mater* 2:4428–4438. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00675>
186. Lu XF, Chen Y, Wang S, et al (2019) Interfacing Manganese Oxide and Cobalt in Porous Graphitic Carbon Polyhedrons Boosts Oxygen Electrocatalysis for Zn–Air Batteries. *Adv Mater* 31:1970275. <https://doi.org/10.1002/adma.201970275>