



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“Desarrollo de nanomateriales basados en
hidróxidos dobles laminares a través de ingeniería
de defectos para baterías recargables Zn-aire”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. OSCAR MIGUEL AMBRIZ PELAEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

ENERO, 2023

**Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica**

REALIZADO POR:

M. en EQ. OSCAR MIGUEL AMBRIZ PELÁEZ

DIRIGIDA POR

**DR. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA / DRA. LORENA ÁLVAREZ
CONTRERAS (CO-DIRECTORA)**

SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Presidente

Firma

Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez

Secretario

Firma

Dr. Jesús Adrián Díaz Real

Vocal

Firma

Dr. Anabel de la Cruz Delgado

Vocal

Firma

Dra. Minerva Guerra Balcázar

Vocal

Firma

RESUMEN

Las baterías de Zinc-aire han atraído mucho la atención porque poseen una alta densidad de energía, siendo uno de los sistemas energéticos más prometedores para aplicaciones portátiles. Sin embargo, hay algunos problemas a resolver antes de su utilización relacionada principalmente con las reacciones de reducción y evolución de oxígeno que tienen lugar en el lado catódico (ORR/OER). Uno de estos problemas es el alto sobrepotencial para llevar a cabo ambas reacciones y la lenta cinética. Los hidróxidos dobles laminares (LDH) son materiales activos para la OER, pero tienen una baja conductividad y un número limitado de sitios activos para la ORR. Una forma para mejorar su actividad es mediante la modulación de la estructura superficial y la optimización de la energía de adsorción de las especies intermedias a través de la ingeniería de defectos e interfaz para mejorar su rendimiento catalítico.

En la presente tesis doctoral, se sintetizaron LDH de NiFe y NiMn variando su composición, posteriormente se realizaron modificaciones superficiales mediante la ingeniería de defectos e ingeniería de interface para potenciar la bifuncionalidad de los materiales para las baterías recargables de Zn-aire. Estos materiales fueron caracterizados por diversas técnicas fisicoquímicas como IR, XRD, EDS, BET, FESEM, HRTEM y XPS. Con el análisis de IR y XRD nos permitió determinar la obtención de la estructura de LDH. Mientras que, con ayuda del EDS se determinaron las composiciones obtenidas en los materiales (1:1, 2:1 y 3:1). Además, el análisis BET mostró que uno de los materiales obtuvo un área superficial de $262.34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, siendo mayor a los reportados en la literatura. Con ayuda de los análisis de FESEM y HRTEM se analizó la morfología de los materiales, observándose la presencia de partículas 2D características de estos materiales. Por último, con XPS, observar los estados de oxidación de los metales y verificar si hay presencia de vacancias de oxígeno. En la evaluación electroquímica se estudió por electrodo de disco rotatorio, primero se analizó el efecto de la variación de la composición, encontrándose que, la mejor composición fue la 3:1 en ambos casos (NiFe y NiMn) presentando alta densidad de corriente para la OER. Se empleó la ingeniería de defectos en estos materiales para disminuir los sobrepotenciales para la OER, donde el material NiFeLDH EG presentó una densidad de corriente de 319 mA cm^{-2} y un potencial de inicio de 1.43 V vs. RHE , siendo una mayor actividad que el IrO₂/C ($117.60 \text{ mA cm}^{-2}$) en la OER. La mejora de la actividad se atribuyó a los defectos superficiales que mejoran la conductividad eléctrica observada por la disminución de la resistencia a la transferencia de carga (2.55Ω). Pero, para la ORR, en ambos casos (composiciones y defectos) no se observó una actividad mejorada significativa. Por tal motivo, se usó ingeniería de interface empleado un soporte de carbono dopado con nitrógeno (LDH/C-CNTG), donde el NiFeLDHEG/C-CNTG obtuvo una densidad de corriente de similar a la referencia (Pt/C), con una diferencia de potencial de 95 mV y una actividad para la OER ($1.46 \text{ V @ } 10 \text{ mA cm}^{-2}$). En la ZAB se alcanzó un voltaje de 1.44 V con una densidad de potencia cercana a los 36 mW cm^{-2} , siendo esta potencia similar a la del Pt/C.

ABSTRACT

Zinc-air batteries have attracted a lot of attention because they have a high energy density, being one of the most promising energy systems for portable applications. However, there are some problems to be solved before their use, mainly related to the oxygen reactions taking place on the cathodic side (ORR/OER). One of these problems is the high overpotential to carry out both reactions and the slow kinetics. Double hydroxides layered (LDH) are active materials for OER but have low conductivity and a limited number of active sites for ORR. One way to improve their activity is by modulating the surface structure and optimizing the adsorption energy of intermediate species through defect and interface engineering to improve their catalytic performance.

In the present PhD thesis, NiFe and NiMn LDHs were synthesized by varying their composition, then surface modifications were performed through defect engineering and interface engineering to enhance the bifunctionality of the materials for Zn-air rechargeable batteries. These materials were characterized by various physicochemical techniques such as IR, XRD, EDS, BET, FESEM, HRTEM and XPS. IR and XRD analysis allowed us to determine the LDH structure. While, with the help of EDS we determined the compositions obtained in the materials (1:1, 2:1 and 3:1). In addition, the BET analysis showed that one of the materials obtained a surface area of $262.34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, being higher than those reported in the literature. With the help of FESEM and HRTEM analysis, the morphology of the materials was analyzed, observing the presence of 2D particles characteristic of these materials. Finally, with XPS, we observed the oxidation states of the metals and verified the presence of oxygen vacancies. In the electrochemical evaluation was studied with the rotating disk electrode technique, first the variation of the compositions of the materials was verified. Showing that the best composition was the 3:1 in both cases (NiFe and NiMn). With an activity of 315.20 and $100.20 \text{ mA cm}^{-2}$ respectively for the OER. Subsequently observing the high activity if this composition (3:1), defect engineering was used in these materials. The results showed that the NiFeLDH EG presented a current density of 319 mA cm^{-2} and an onset potential of 1.43 V vs. RHE , being a higher activity than IrO_2/C ($117.60 \text{ mA cm}^{-2}$) in the OER. The improved activity was attributed to the surface defects improving the electrical conductivity observed by the decrease in charge transfer resistance (2.55Ω). But for ORR in both cases (compositions and defects) it does not present such significant activity. For such a reason, a nitrogen doped carbon support (LDH/C-CNTG) was used. Where NiFeLDHEG/C-CNTG obtained a current density of like the reference (Pt/C), with a potential difference of 95 mV and an activity for the OER ($1.46 \text{ V @ } 10 \text{ mA cm}^{-2}$). A voltage of 1.44 V was reached in the ZAB with a power density close to 36 mW cm^{-2} , being this power similar to that of Pt/C.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETE Q), bajo la dirección del Dr. Walter Noé Velázquez Arjona y la co-dirección de la Dra. Lorena Álvarez Contreras (CIMAV) con financiamiento del proyecto CONACYT-Ciencia de Frontera #39569

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi asesor el Dr. Walter por todo el apoyo y paciencia que ha tenido conmigo desde que lo conozco, también por el tiempo dedicado para poder llegar hasta este punto y los conocimientos que me ha impartido.

Le agradezco a mis sinodales, por darme sus críticas constructivas y consejos para poder realizar y terminar mi tesis en tiempo.

Le agradezco a la Dra. Lorena por haberme aceptado y recibido en el CIMAV, por su ayuda, motivación y contribución para la culminación de este trabajo.

Le agradezco a mis compañeros de laboratorio de CIDETEQ y CIMAV; Ana, Victoria, César, Adrián, Dra. Anabel, Dr. Eduardo, Dr. Luis, Dr. Isaac, JanCarlo, Carlos y Ángel por sus consejos que me han dado y por hacer ameno el tiempo en el laboratorio.

Quiero agradecer profundamente a mi esposa por acompañarme en todo este proceso, no dejar que me rinda, brindarme sus consejos y apoyo incondicional, estar en las buenas y en las malas, confiar en mí, soportar los desvelos y frustraciones que he tenido.

Le agradezco profundamente a mis padres por el apoyo incondicional que me han brindado desde que inicie mis estudios en el posgrado, que han creído en mí.

Muchas gracias a todos.

Índice General

Índice de Tablas	III
Índice de Figuras	IV
Introducción	7
Justificación	9
Hipótesis	10
Objetivo	11
General	11
Antecedentes.....	12
Baterías (sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía)	12
Batería metal-aire.....	13
Baterías Zn-aire (ZAB)	14
Reacciones de oxígeno.....	17
Materiales para la ORR y OER.....	19
Hidróxidos dobles laminares	21
Ingeniería de defectos.....	26
Materiales dopados con nitrógeno.....	28
Metodología.....	32
Síntesis de hidróxidos dobles laminares (LDH)	32
Síntesis de hidróxido doble laminar con defectos.....	33
Síntesis de hidróxido doble laminar mecánica.....	34
Caracterización fisicoquímica.....	35
Caracterización electroquímica	36
Pruebas de la batería de zinc-aire.....	37
Caracterización fisicoquímica/electroquímica de LDHs con diferente composición (sin modificaciones por ingeniería de defectos/interface)	40
Caracterización fisicoquímica.....	41
Caracterización electroquímica	52

Caracterización fisicoquímica/electroquímica de LDHs modificados a través de ingeniería de defectos	57
Caracterización fisicoquímica.....	58
Caracterización electroquímica	60
Caracterización fisicoquímica/electroquímica de LDHs modificados a través de ingeniería de interface	65
Caracterización fisicoquímica.....	66
Caracterización electroquímica	67
Evaluación de los electrocatalizadores bifuncionales basados en LDH modificados por ingeniería de interface en las baterías recargables de Zn-aire.....	71
Evaluación electrocatalítica en una batería recargable de Zn-aire.....	72
Conclusiones generales.....	76
Referencias	77
Anexos	87

Índice de Tablas

Tabla 1. Tamaño del cristalito calculado por la ecuación de Scherrer para los LDHs.....	43
Tabla 2. Composición atómica de los materiales NiFeLDH sintetizados por un método de coprecipitación.....	44
Tabla 3. Composición atómica de los materiales NiMnLDH sintetizados por un método de coprecipitación.....	44
Tabla 4. Comparación de áreas superficiales BET de los materiales NiFeLDH y NiMnLDH con algunos reportados en literatura.....	46
Tabla 5. Materiales basados en LDH reportados para la OER en medio alcalino (1 M KOH).	53
Tabla 6. Comparación de la actividad electrocatalítica de la OER entre NiFeLDH 3:1 y NiMnLDH 3:1.	55
Tabla 7. Materiales óxidos/hidróxidos metálicos reportados como electrocatalizadores bifuncionales de oxígeno en medio alcalino (OER 1 M KOH/ ORR 0.1 M KOH).	73

Índice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática de una batería de Zn-aire recargable ^[21]	15
Figura 2. Mecanismo de reacción de a) OER y b) ORR en medio alcalino, donde M es el sitio activo ^[27, 28]	18
Figura 3. Representación esquemática de la explotación de electrocatalizadores a base de Ni ^[33]	20
Figura 4. Materiales para las reacciones de oxígeno ^[23, 32, 38]	21
Figura 5. Representación esquemática de la estructura de un LDH ^[41]	23
Figura 6. Parámetros que tienen efecto en la formación de los LDHs ^[43]	24
Figura 7. Esquema ilustrativo de varios defectos y sus respectivas características en cristales con múltiples dimensiones ^[51]	27
Figura 8. Imagen ilustrativa del grafeno dopado con nitrógeno ^[63]	29
Figura 9. Esquema de la síntesis de hidróxidos dobles laminares.....	32
Figura 10. Esquema de la síntesis de hidróxidos dobles laminares con defectos.....	33
Figura 11. Esquema de la síntesis de LDH mecánica.....	34
Figura 12. a) Componentes de la batería Zn-aire, b) orificio donde se introduce el electrolito, c) ventilación del lado catódico y d) lado anódico.....	37
Figura 13. Espectro de infrarrojo de a) NiFeLDH y b) NiMnLDH.....	41
Figura 14. Difractogramas de XRD de los materiales de a) NiFeLDH y b) NiMnLDH.....	43
Figura 15. Isotermas de adsorción / desorción de N ₂ de a) NiFeLDH y c) NiMnLDH y distribución de tamaño de poro de b) NiFeLDH d) NiMnLDH.....	45
Figura 16. Micrografías de FESEM de los materiales NiFeLDH.....	47
Figura 17. Micrografías de FESEM de los materiales NiMnLDH.....	47
Figura 18. Micrografías de HRTEM de las composiciones de NiFeLDH a) 1:1, b) 2:1 y c) 3:1.....	48
Figura 19. Micrografías de HRTEM de las composiciones de NiMnLDH a) 1:1, b) 2:1 y c) 3:1.....	49
Figura 20. Espectros XPS deconvolucionados de a) los niveles de Ni 2p y b) Fe 2p del núcleo para NiFeLDHs sin soporte con diferentes composiciones.....	50
Figura 21. Espectros XPS deconvolucionados de Mn 2p del núcleo para NiMnLDHs sin soporte con diferentes composiciones.....	51
Figura 22. Espectros XPS deconvolucionados de O 1s a) NiFeLDH y b) NiMnLDH sin soporte con diferentes composiciones.....	52
Figura 23. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para NiFeLDH (velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹). b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm ⁻² durante la OER. c) Diagrama de Tafel y d) Diagrama de Nyquist para la OER. El circuito equivalente y las resistencias resultantes a la transferencia de carga aparecen en el recuadro para los NiFeLDH con diferentes composiciones.....	53
Figura 24. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para NiMnLDH (velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹). b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm ⁻² durante la OER. c) Diagrama de Tafel y d) Diagrama de Nyquist para la OER. El circuito equivalente y las resistencias resultantes a la	

transferencia de carga aparecen en el recuadro para los NiMnLDH con diferentes composiciones.....	54
Figura 25. Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno en 0.1 M KOH a 1600 rpm para a) NiFeLDH y b) NiMnLDH (diferentes composiciones) (velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹).....	56
Figura 26. Difractogramas de XRD de los materiales de a) NiFeLDH EG y b) NiMnLDH EG sin soporte.	58
Figura 27. Isotermas de adsorción / desorción de N ₂ de a) NiFeLDH EG y c) NiMnLDH EG y distribución de tamaño de poro de b) NiFeLDH EG d) NiMnLDH EG sin soporte.	59
Figura 28. Espectro XPS deconvolucionado de O 1s del material a) NiFeLDH EG comparándolo con el b) NiFeLDH 3:1.	60
Figura 29. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para NiFeLDH EG (velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹), b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm ⁻² durante la OER, c) Diagrama de Tafel, d) Diagrama de Nyquist para la OER y e) Prueba de estabilidad para la OER realizada a los potenciales necesarios para alcanzar 10 mA cm ⁻²	61
Figura 30. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para NiMnLDH EG (velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹), b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm ⁻² durante la OER, c) Diagrama de Tafel, d) Diagrama de Nyquist para la OER y e) Prueba de estabilidad para la OER realizada a los potenciales necesarios para alcanzar 10 mA cm ⁻²	63
Figura 31. Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno en 0.1 M KOH a 1600 rpm para a) NiFeLDH y b) NiMnLDH (velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹).....	64
Figura 32. a) Micrografías TEM de N-CNTG, b) Espectros XPS deconvolucionados de N 1s de N-CNTG y c) Micrografías TEM de NiFeLDHEG/N-CNTG y NiMnLDHEG/N-CNTG. ...	66
Figura 33. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para LDHEG/N-CNTG (velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹), b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm ⁻² durante la OER, c) Diagrama de Tafel, d) Diagrama de Nyquist para la OER y e) Prueba de estabilidad para la OER realizada a los potenciales necesarios para alcanzar 10 mA cm ⁻²	68
Figura 34. a) Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno en 0.1 M KOH a 1600 rpm para LDHEG/N-CNTG (velocidad de barrido: 5 mV s ⁻¹), b) Diagrama de Tafel. c) Diagrama de Nyquist para la OER y d). Prueba de estabilidad para la ORR realizada a los potenciales E _{1/2}	69
Figura 35. Diagrama de Koutecky-Levich para la determinación del número de electrones transferidos durante la ORR.	70
Figura 36. a) Curva de polarización del NiFeLDHEG/N-CNTG, y b) Prueba de estabilidad a diferentes densidades de corriente de descarga, variando la carga de masa de 1 a 3 mg. c) Curva de polarización del NiFeLDHEG/N-CNTG, NiMnLDHEG/ N-CNTG, y d) Prueba de estabilidad a diferentes densidades de corriente de descarga comparándolos con Pt/C.	73
Figura 37. a) Curva de carga/descarga. b) Fotografía de la ZAB operada con el NiFeLDHEG/N-CNTG proporcionando energía a un teléfono móvil. c) Fotografía de la ZAB operada con el NiFeLDHEG/N-CNTG proporcionando energía a LED.	75

Introducción

Introducción

A lo largo de los años, los combustibles fósiles han sido los responsables de satisfacer la demanda energética mundial ^[1]; sin embargo, esta ha promovido el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero, que a su vez son los principales promotores del calentamiento global ^[2]. Por ello, el uso de fuentes de energía renovables se ha considerado una solución interesante para reducir el consumo de combustible fósiles ^[3]. La naturaleza de estos recursos energéticos renovables supone un gran reto para su utilización efectiva ^[4]. La conversión/almacenamiento de la energía renovable a través de procesos electroquímicos de oxidación/reducción como la reacción de evolución de oxígeno (OER) y la reducción del oxígeno (ORR) se consideran soluciones limpias y económicamente viables para superar estos problemas ^[4]. Los catalizadores más activos para la ORR son los basados en Pt, mientras que el IrO₂ y el RuO₂ son los más eficientes para la OER ^[5], pero su alto costo y escasez promueve la exploración de electrocatalizadores baratos y de alta eficiencia de metales no nobles ^[6]. Existe una gran variedad de electrocatalizadores basados en metales de transición para la OER incluyendo óxidos metálicos simples, sulfuros, seleniuros, fosfuros, nitruros, óxidos de espinela, óxidos de perovskita e hidróxidos dobles laminares ^[6, 7]. Entre ellos, los hidróxidos dobles laminares (LDH) son compuestos de una gran familia de arcillas aniónicas bidimensionales (2D). Los LDH han ganado atención en varias aplicaciones debido a su estructura única, resultando en un buen rendimiento electrocatalítico para OER ganando atención desde 2013 ^[8, 9]. Sin embargo, la actividad para la ORR es limitada por una baja conductividad y por la insuficiencia de sitios activos en los bordes, especialmente para la forma masiva de los LDH ^[9]. Para resolver este inconveniente, se han desarrollado varias estrategias para mejorar la actividad electrocatalítica de los LDH, incluyendo la nano-estructuración para formar LDH híbridos con materiales conductores, la sustitución parcial de cationes, la sustitución de aniones entre capas, la creación de vacancias, el control de la morfología y la microestructura, el dopaje catiónico, el ajuste del anión y el espaciado en la intercapa y la exfoliación entre otros ^[9, 10]. Otra forma que se ha utilizado para mejorar la actividad es mediante la modulación de la estructura superficial del electrocatalizador y la optimización de la energía de adsorción de las especies intermedias mediante la ingeniería de defectos para mejorar su rendimiento

catalítico ^[11]. Con la introducción de defectos en las estructuras, así como mediante vacancias de átomos y el dopaje de heteroátomos se modula la configuración electrónica del electrocatalizador para favorecer la adsorción/desorción en las reacciones electroquímicas ^[12].

En la presente tesis de doctorado, se realizó la síntesis y caracterización de electrocatalizadores bifuncionales con estructura LDH basados en metales no nobles empleando combinaciones NiFe y NiMn para la ORR y OER. Primeramente, se estudió el efecto electrocatalítico de la composición y la sustitución del co-metal en las reacciones de oxígeno. Posteriormente, se aplicó ingeniería de defectos promoviendo vacancias de oxígeno en las estructuras LDH y, por ende, mejorías en las actividades hacia las reacciones de oxígeno. Sin embargo, derivado a la cinética lenta para la ORR, se procedió a aplicar ingeniería de interface acoplado un soporte carbonoso dopado con heteroátomos de Nitrógeno, alcanzando así la bifuncionalidad. Asimismo, se evaluaron los electrocatalizadores bifuncionales en un prototipo de batería Zinc-aire.

Justificación

Las baterías de Zinc-aire son dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía bastante atractivo debido a la abundancia de Zinc, benignidad, y seguridad de empleo. Asimismo, el uso de aire permite disminuir el volumen y peso de la batería. Sin embargo, la cinética lenta de las reacciones de oxígeno (ORR/OER) limita su aplicabilidad a gran escala. Recientemente, la modificación de la estructura superficial en electrocatalizadores ha atraído atención para mejorar la actividad electrocatalítica hacia las reacciones ORR/OER derivado a modificaciones electrónicas implicando cambios en las energías de adsorción de especies y transferencias electrónicas.

Estas modificaciones estructurales se pueden implementar en materiales interesantes como los hidróxidos dobles laminares (LDHs), los cuales representan una alternativa atractiva para la sustitución de metales nobles. Los LDHs han sido ampliamente utilizados para la OER, siendo de los materiales con más alta actividad. Sin embargo, estos también se caracterizan por su baja actividad hacia la ORR. En este sentido, con el propósito de desarrollar baterías recargables Zn-aire, es que, en la presente tesis doctoral se emplea ingeniería de defectos e interface en LDHs de NiFe y NiMn con el objetivo de incrementar su bifuncionalidad hacia las reacciones de oxígeno.

Hipótesis

La aplicación de ingeniería de defectos en conjunto con el desarrollo de un electrocatalizador con estructura tipo hidróxidos dobles laminares basados en Níquel con el empleo de Fe y Mn como co-metales, permitirá desarrollar materiales bifuncionales altamente activos hacia las reacciones de reducción y evolución de oxígeno al promover una cinética más rápida por efecto de una transferencia electrónica más favorable en comparación a las referencias de estas reacciones.

Objetivo

General

Desarrollar electrocatalizadores bifuncionales basado en hidróxidos dobles laminares de NiFe y NiMn aplicando ingeniería de defectos/interface para su empleo en baterías recargables de Zn-aire.

Específicos

Establecer una ruta óptima para la síntesis de un hidróxido doble laminar, para poder obtener una alta área superficial ($> 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) por el método de coprecipitación.

Estudiar el efecto de la composición de NiFeLDH y NiMnLDH. Así como la posterior aplicación de ingeniería de defectos.

Estudiar el efecto de aplicar ingeniería de interface empleando un material carbonoso dopado con Nitrógeno en la bifuncionalidad para las reacciones ORR/OER.

Evaluar el efecto de los electrocatalizadores bifuncionales basados en LDHs en baterías recargables Zn-aire.

Antecedentes

Baterías (sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía)

Con el paso del tiempo, la necesidad de energía ha ido en aumento y con ello la combustión de combustibles fósiles, cuyos principales subproductos contaminantes son CO₂, NO_x y SO_x [13]. Por tal motivo, el uso de estos combustibles causa un grave problema ambiental siendo la causa principal por el cual se necesitan nuevas formas de producción de energía que sean seguras, renovables y sostenibles para satisfacer la demanda energética [13]. Una forma de energía renovable sería los sistemas de almacenamiento de energía, donde su funcionamiento consiste en transformar un tipo de energía en otro tipo, cuando sea necesario, devolver la energía almacenada de forma eficiente, rentable y fiable [14]. Estos sistemas ofrecen un conjunto de ventajas, desventajas y retos, dado que no existe una tecnología que pueda satisfacer la amplia gama de requisitos, uno de los principales motivos es el capital inicial y el coste del funcionamiento del sistema [15]. Otro sería que no tenga un impacto negativo con el medio ambiente [15]. Estos sistemas se pueden clasificar como sistemas de almacenamiento mecánico, electroquímicos, químicos y térmicos [15]. Los sistemas electroquímicos de almacenamiento funcionan mediante reacciones electroquímicas reversibles para convertir y almacenar energía mediante el flujo simultáneo de electrones y iones [16]. Para mantener un rendimiento óptimo los factores que se deben considerar son la termodinámica y la cinética electroquímica [16]. Estos sistemas se pueden dividir en: capacitores, supercapacitores, almacenamiento de energía magnética superconductora y baterías [15].

Estas últimas se han utilizado como uno de los dispositivos de almacenamiento de energía más común en todo el mundo. El almacenamiento de energía se realiza de forma electroquímica, que consiste en múltiples celdas [15], unidas en serie o paralelo para generar un voltaje y una capacidad deseados. Están formadas por dos electrodos conductores y un electrolito, unidos a un contenedor sellado y conectados a una fuente o carga externa [15]. La reacción química implica la transferencia de electrones entre dos electrodos entre sí, y todos los electrones se mueven a través de un circuito eléctrico externo [15]. Las baterías en general ofrecen soluciones deseables para un almacenamiento rentable y compacto, un funcionamiento libre de contaminación, se usan

en varios dispositivos móviles y estacionarios y una vida útil suficiente considerable. Se han fabricado diferentes tecnologías de baterías para diferentes propósitos. Todas estas pueden clasificarse como primarias (no recargables) y secundarias (recargables) [14]. Algunos de estos tipos de baterías son; batería de plomo-ácido, de níquel-cadmio, sodio-azufre, las más utilizadas actualmente en el mercado las baterías de ion Litio y batería de metal aire [14].

Batería metal-aire

Las baterías de metal aire (MAB) es un dispositivo electroquímico alimentado por la oxidación de metal y la reducción de oxígeno, que presentan una gran ventaja en cuanto a la densidad energética teórica, que es entre 3 y 30 veces mayor que la de las baterías comerciales de ion-Litio [17]. Recientemente estos dispositivos han atraído gran atención, ya que pueden funcionar en una atmosfera abierta. Están compuestos por un ánodo metálico y un cátodo de aire. El cátodo utiliza el oxígeno del aire, lo que permite reducir considerablemente el peso de la batería, esto supone una ventaja sin precedentes para muchas aplicaciones [18]. En comparación con otras baterías, las baterías metal aire son baratas por la fuente del cátodo (oxígeno del aire) es abundante y el ánodo se puede fabricar con metales de bajo costo [18].

En las baterías, desde el punto de vista operativo, todos estos sistemas pueden agruparse en batería primarias (no recargables) y baterías secundarias (recargables) [14]. El principio de funcionamiento de las baterías metal aire difiere del de las baterías iónicas tradicionales, estas implican la transformación de iones metálicos del ánodo al cátodo [18]. Mientras que las MAB, los metales se transforman en iones en el electrodo metálico y el oxígeno se transforma en iones de hidróxido en el electrodo de aire [19]. Los metales liberan electrones, se transforman en iones metálicos y se disuelven en el electrolito. Estos procesos serán reversibles durante el proceso de carga de una MAB recargable [18]. En estas baterías como su nombre lo indica, el material del ánodo de estas baterías está compuesto por metales como Li, Na, Fe, Zn y otros elementos. Hay varios electrolitos que se pueden usar para este tipo de baterías, pero los más comunes son; acuosos y no acuosos [18].

Baterías Zn-aire (ZAB)

Hasta la fecha, las baterías de ion Litio se consideraban la tecnología de baterías más utilizada, por su amplio consumo en una gran variedad de dispositivos electrónicos portátiles entre otros. Sin embargo, debido a su alto costo, la insatisfactoria densidad energética y la toxicidad de Litio en estas baterías, los investigadores han buscado una alternativa ^[20]. Las baterías Zn-aire han surgido como un candidato prometedor, ya que este metal es más abundante en la tierra, posee un bajo costo y amigable con el medio ambiente y la sección del cátodo es abierta, ya que usa el aire del medio ambiente haciendo que sean más compactas que las convencionales. Estas baterías poseen una densidad energética teórica de 1218 Wh Kg^{-1} y 6123 Wh L^{-1} ^[20]. En cuanto a las aplicaciones recargables, el Zn tiene una baja actividad que lo hace relativamente estable en los electrolitos acuosos, lo cual lo hace prometedor para el funcionamiento cíclico a largo plazo. Incluso se propusieron como la fuente de energía más adecuada para los vehículos eléctricos mucho antes del dominio de las baterías de iones de litio ^[20].

El funcionamiento de una batería de Zn aire recargable se presenta en la Fig. 1 ^[20]. Cuando esta batería se descarga, se forman iones de zincato (Zn(OH)_4^{2-}) en el electrolito alcalino a través de la reacción de oxidación del Zn, mientras que los iones hidroxilo (OH^-) se generan a través de la reacción de reducción del oxígeno. Cuando la deposición de Zn(OH)_4^{2-} supera el límite de saturación, se descompone en ZnO insoluble y se deposita en la superficie del ánodo ^[20]. Sin embargo, la capa de pasivación de ZnO se volvería cada vez más compacta después de ciclos repetidos, aumentando gradualmente la resistencia interna y reduciendo la conductividad eléctrica del ánodo ^[20]. Finalmente, la pasivación de la superficie podría bloquear completamente el acceso iónico, afectando así negativamente la utilización y reversibilidad del Zn. Tras la recarga electroquímica, el ZnO se reducirá de nuevo a Zn, y la reacción de evolución de oxígeno tendrá lugar en el cátodo ^[20]. Debido a la distribución no uniforme de las densidades de corriente, la deposición de Zn es a menudo desigual, lo que densificaría ciertas regiones del ánodo y conduciría a un cambio de forma significativo. La acumulación de Zn en las heterogeneidades superficiales elevadas generaría dendritas. Estas dendritas de Zn pueden fracturar el ánodo, reducir la capacidad de la batería y crear un cortocircuito ^[20].

La deformación del ánodo y la formación de dendritas tiene efectos perjudiciales en la recargabilidad de la batería, lo que ha atraído muchos estudios de investigación [20].

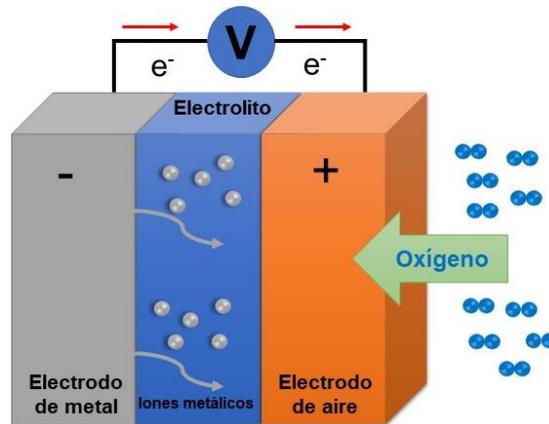
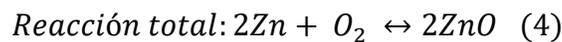
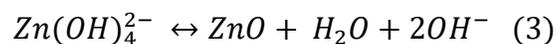
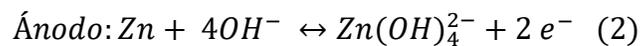
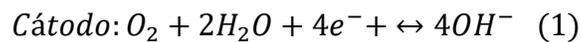


Figura 1. Representación esquemática de una batería de Zn-aire recargable [21].

Posteriormente, se muestra las ecuaciones (1-4) del funcionamiento de la batería Zn-aire en medio alcalino [21] el potencial estándar es de 1.65 V. Se usan normalmente en KOH y NaOH, para conseguir una mayor actividad tanto del electrodo de Zn como del electrodo de aire, usualmente se prefiere el KOH por su mejor conductividad iónica, su mayor coeficiente de difusión de oxígeno y su menor viscosidad [21].



Aunque este tipo de baterías se ha investigado durante la última década, tiene dificultades técnicas que superar como toda tecnología. Estas dificultades se encuentran en el electrodo metálico, el electrodo de aire y en el electrolito.

Uno de los problemas críticos a los que se enfrentan estas baterías son la corrosión, la pasivación y la formación dendrítica en el ánodo (electrodo metálico). La corrosión es una de las reacciones secundarias más cruciales entre un metal y un electrolito [19].

La evolución de hidrógeno se ve naturalmente favorecida en casi todas las baterías de metal-aire por el potencial estándar de M/MO. Esta reacción puede disminuir la eficiencia coulombica de electrodo metálico [19].

La pasivación es el desarrollo de una capa aislante en la superficie del electrodo, que impide que el producto de la descarga se desplace ^[19]. Este proceso puede suceder en las baterías metal-aire de Litio, Aluminio y Zinc, entre otras. Dependiendo del sistema, la capa de pasivación puede ser LiOH, Al₂O₃ y ZnO, respectivamente ^[19]. La formación de dendritas y la deformación hacen que la forma del electrodo metálico cambie gradualmente, lo que significa que la rugosidad de la superficie se vuelva irregular a medida que se forman las dendritas. Esto sucede por la acumulación de iones metálicos en medio alcalino. Esto puede dar lugar a un sistema de batería inestable, o provocar un cortocircuito ^[19].

El electrolito utilizado en las MAB también puede tener dificultades, una de estas puede ser la disolución de CO₂ del aire en el electrolito acuoso, el cual representa un reto para algunas de estas baterías. Lo anterior ocurre porque el CO₂ reacciona con el OH y se forman carbonatos, reduciendo así la conductividad del electrolito y ralentizando la reacción en la batería. El uso de un filtro de CO₂ podría resolver este problema, pero aumentaría la complejidad y el costo del sistema ^[19]. Cuando se usa un electrolito, la deposición de subproductos insolubles en la superficie de ambos electrodos durante los ciclos de carga y descarga es un reto que debe tenerse en cuenta. Estos subproductos reducen el rendimiento de la batería debido al bloqueo de los poros del electrodo, limitando la difusión del aire ^[19].

Tanto la absorción de humedad del entorno como la evaporación de los electrolitos contribuyen a acortar la vida de estas baterías. El resultado de la acumulación de agua puede producir una inundación del electrodo de aire, lo que puede perjudicar el suministro de oxígeno a las zonas activas del catalizador. Sin embargo, la pérdida de agua eleva la concentración del electrolito en la batería, lo que tiene un impacto perjudicial en la respuesta de descarga ^[19]. Además, si el electrolito se diluye, la conductividad iónica disminuirá, lo que dará lugar a mayores resistencias internas en el sistema. Al diseñar la batería, es posible optimizar el equilibrio interno del agua teniendo en cuenta la cantidad de metal utilizado, la composición y el volumen del electrolito, y el grado de difusión del gas ^[19].

Otra dificultad que se puede encontrar es en el electrodo de aire, donde la precipitación de productos sólidos como el Li₂O₂ en el cátodo da lugar a una capa gruesa que inhibe

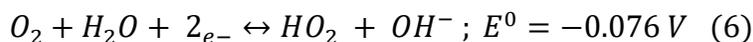
el transporte de electrones y puede incluso provocar el bloqueo de los poros del cátodo, reduciendo la capacidad global de la batería. La transferencia de oxígeno es un problema para ciertos tipos de baterías metal aire cuando operan a altas densidades de corriente [19]. Por último, el desarrollo de un electrocatalizador bifuncional que sea activo, estable y barato es necesario para poder llevar a cabo de una forma óptima las reacciones de oxígeno [22].

Reacciones de oxígeno

Las baterías recargables de metal-aire funcionan sobre la base de dos reacciones electroquímicas fundamentales, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER), correspondientes a los procesos de descarga y carga, respectivamente, ofreciendo una densidad energética muy alta y una tensión de descarga estable [23]. La ORR se lleva a cabo en el cátodo en la media celda, en soluciones acuosas es altamente irreversible y consiste en múltiples etapas de adsorción/desorción y reacciones que involucran especies que contienen oxígeno [24]. En medio alcalino existe una baja energía de adsorción de aniones. Según la ecuación de Nernst, el potencial de trabajo de los procesos electroquímicos en medios acuosos se desplaza en -59 mV, equivalente a una disminución de la energía de adsorción de 0.059 eV por un anión monovalente, por cada aumento de 1 unidad de pH [24]. Por esto el potencial de reducción estándar (E^0) de O_2 a OH^- en medio alcalino es 0.401 V *versus* el electrodo de Hidrógeno estándar (SHE) por la ruta directa de cuatro electrones [24], en la siguiente ecuación (5).

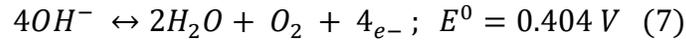


En una vía alternativa dos electrones, el O_2 se reduce a peróxido [24], en la siguiente ecuación (6).



La OER, el oxígeno molecular se produce a través de varios procedimientos acoplados protón/electrón y se lleva a cabo en el ánodo en la media celda. La reacción depende del pH, en condiciones acidas o neutras dos moléculas de agua se oxidan en cuatro protones y una molécula de oxígeno. Mientras que los grupos hidroxilo se oxidan y se transforman

en agua y oxígeno molecular en medio básico como se muestra en la siguiente ecuación (7) [25].



En realidad, la OER y la ORR (Fig. 2) procede entonces a través de una serie de intermedios los cuales llegan a ser un paso limitante en la reacción, por lo tanto, requieren diferentes sitios activos para una configuración óptima. Un solo sitio activo difícilmente puede satisfacer a ambas reacciones simultáneamente [26].

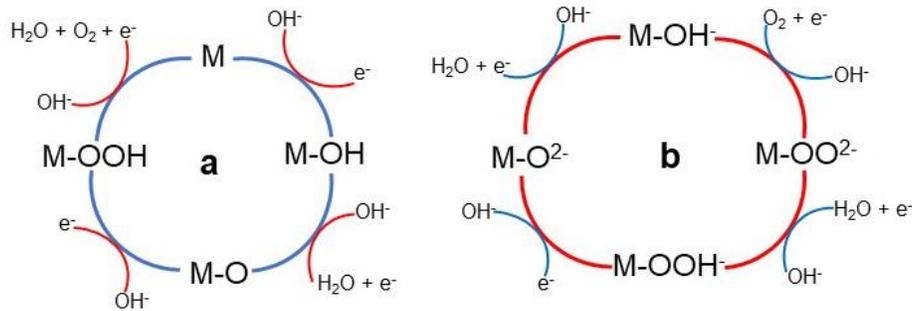


Figura 2. Mecanismo de reacción de a) OER y b) ORR en medio alcalino, donde M es el sitio activo [27, 28].

Con este fin, el buen diseño de un electrocatalizador compuesto que integre sitios activos para la ORR y OER es muy solicitado para la construcción de un electrolizador bifuncional con un alto rendimiento [26]. Para hacer un electrocatalizador bifuncional hay grandes desafíos que superar, ya que estas reacciones por tener múltiples pasos son complicadas. Por un lado, la ORR que en soluciones acuosas es altamente irreversible, y consta de múltiples etapas de adsorción/desorción, en esta reacción se involucran especies que contienen oxígeno, como O, OH, O₂⁻, HO₂⁻ y H₂O₂. A pesar de un extenso trabajo de investigación durante décadas, los aspectos del mecanismo de la reducción de oxígeno no se han comprendido [24]. Pero en la literatura se menciona que la activación de oxígeno implica una transferencia de protones y electrones para formar -OOH adsorbido antes de que se rompa el enlace O-O. Esto requiere que el catalizador pueda estabilizar -OOH moderadamente. Después de la disociación, se forman O y OH adsorbidos en la superficie del catalizador. En este momento, se necesita una fuerza de unión débil entre el catalizador y las especies de oxígeno adsorbidas (O y OH adsorbidos)

para desorber el agua rápidamente ^[29]. De acuerdo con estudios de mecanismos previos sobre el proceso de OER con catalizadores de óxidos y oxihidróxidos, la unión de las especies intermedias de reacción OH^- y OOH en los sitios de la superficie activa tiene un efecto profundo en la cinética de la reacción como paso determinante de la velocidad ^[30]. Por lo tanto, es crucial adaptar la afinidad de unión de los sitios en la superficie para que estas especies intermedias mejoren la reacción ^[30]. Debido a la naturaleza altamente irreversible de las reacciones de oxígeno, el uso de electrocatalizadores es de suma importancia para minimizar el sobrepotencial ^[24].

Materiales para la ORR y OER

En los últimos años, se ha probado una gran variedad de materiales para la OER y ORR, incluyendo varias combinaciones de metales preciosos, porque se requiere superar sobrepotenciales significativos y una cinética lenta ^[29]. Los materiales con mayor actividad para estas reacciones son el platino (Pt) el cual se considera el catalizador más eficiente para la ORR, y para la OER el óxido de rutenio (Ru) y el de iridio (Ir) se consideran como los catalizadores más adecuados. Sin embargo, están limitados por su escasez e inestabilidad en soluciones alcalinas, su alto costo, su naturaleza fácil de envenenar y su baja durabilidad dificultan su amplia aplicación ^[31]. Por lo que se ha buscado materiales que posean la misma actividad que los ya mencionados, lo que ha generado que se desarrollaran estudios los cuales han demostrado que los metales de transición de la primera fila son prometedores, como alternativa de los catalizadores de metales preciosos para las reacciones de oxígeno. En la literatura se hace mención que los electrocatalizadores a base de Níquel (Ni) han exhibido una actividad electrocatalítica muy prometedora y estabilidad hacia la ORR y la OER como materiales monofuncionales o bifuncionales. El alto efecto sinérgico entre Ni y los heteroátomos vecinos da como resultado propiedades de adsorción de la superficie mucho mejores, que pueden atribuirse a la mejora en las propiedades electrocatalíticas de los materiales resultantes ^[32]. Debido a su bajo precio, alta abundancia elemental, fuerte resistencia, mejor ductilidad, alta resistencia a la corrosión, buena conducción de calor y alta conductividad eléctrica, los materiales a base de Ni han sido ampliamente estudiados para sus aplicaciones electroquímicas ^[32]. Aunque la mayoría de los compuestos de Ni

comúnmente conocidos son bivalentes, también es capaz de adquirir otras valencias (-1 a $+4$), haciéndolo altamente susceptible a sufrir varias transiciones electrónicas. Debido a estas propiedades electrónicas interesantes, alta conductividad y estabilidad térmica, Ni ha sido una opción muy frecuente para el diseño de materiales electrocatalíticos [32]. En la Fig. 3 se presenta una representación esquemática de la explotación de electrocatalizadores a base de Níquel.

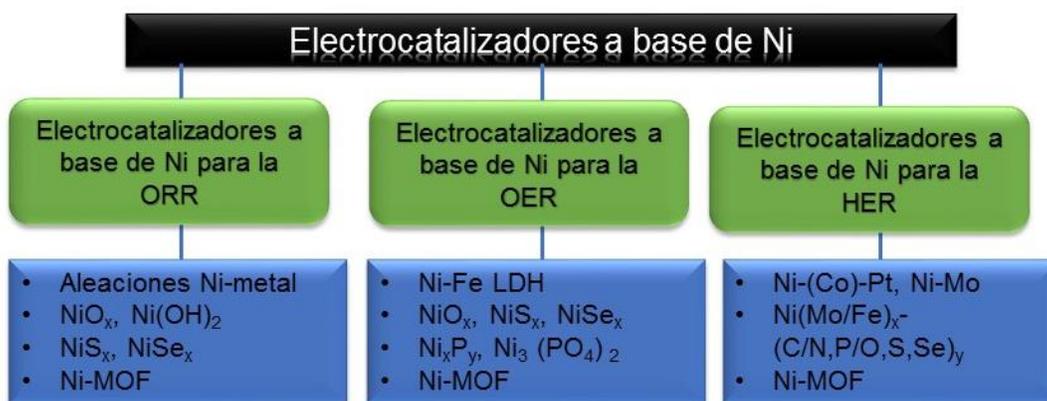


Figura 3. Representación esquemática de la explotación de electrocatalizadores a base de Ni [33].

Se ha observado en la literatura que otros metales de transición son buenos para las reacciones de oxígeno. Uno de ellos es el manganeso (Mn); por su bajo costo, abundancia y un rendimiento bastante estable en un amplio rango de temperaturas. Con respecto al mecanismo de electro-reducción de oxígeno, una de sus principales ventajas es que puede facilitar la reducción de los iones peróxido (formados en la ORR como intermediario en medios alcalinos), alcanzando los cuatro electrones por molécula de oxígeno intercambiados durante la ORR [34]. Los resultados tanto teóricos como experimentales muestran que los estados de oxidación más altos de los iones Mn son más favorables para la OER [23]. Por otro lado, para la ORR se ha visto que los catalizadores de óxidos de Mn promueven la desproporción química de HO_2^- de dos electrones, lo que permite que se produzca la reacción general de cuatro electrones desde O_2 a OH^- [23]. Sin embargo, a diferencia de dos procesos de transferencia de dos electrones separados, algunos investigadores han informado que la pareja redox Mn^{III}/Mn^{IV} actúa como un aceptor-donador de oxígeno que promueve que la ORR se

produzca en la vía de reducción directa de cuatro electrones [23]. A pesar de la gran cantidad de artículos que indican que el Hierro (Fe) es esencial para una alta actividad en la OER, se ha avanzado poco en la comprensión de lo mismo [35]. Sin embargo, se ha encontrado en la literatura que el Fe incrementa la conductividad del NiOOH [35]. También la incorporación de Fe modulaba principalmente las propiedades redox de los sitios activos de Níquel mientras inducía algún trastorno estructural [36]. Mediante cálculos teóricos de densidad funcional confirman que los sitios de Fe dentro de la estructura de NiOOH exhiben energía de adsorción óptima de los intermediarios de la OER propuestos (OH, O, OOH), reduciendo así el exceso de potencial requerido para la reacción [37]. En la literatura se han encontrado varios electrocatalizadores para estas dos reacciones, en la Fig. 4 se muestran algunos materiales utilizados para las reacciones de oxígeno.

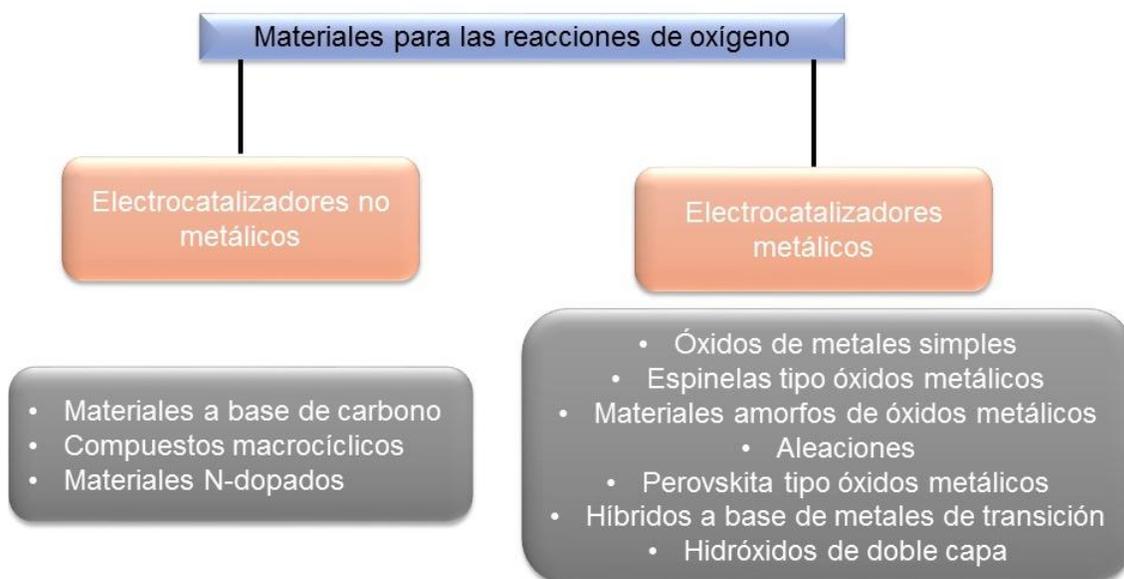
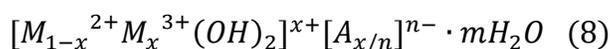


Figura 4. Materiales para las reacciones de oxígeno [23, 32, 38].

Hidróxidos dobles laminares

En la última década se han enfocado en el desarrollo de electrocatalizadores de alto desempeño basados en metales de transición de bajo costo. Entre ellos están los hidróxidos dobles laminares (LDHs), han generado un considerable interés de investigación debido a sus intrigantes actividades electrocatalíticas, su baja toxicidad, entre otros [39]. Estos materiales también se les llama arcillas aniónicas (Fig. 5), son

materiales laminares particulares hechos de láminas octaédricas compuestas de cationes metálicos en el centro. Se pueden encontrar en la naturaleza y presentan la estructura tipo brucita ($Mg(OH)_2$) con cationes divalentes (Mg^{2+} o Cu^{2+}) sustituidos en parte por cationes trivalentes (Al^{3+} o Fe^{3+}) [40]. Esta sustitución parcial induce un déficit de carga positiva que se compensa con aniones, como los carbonatos, situados en el espacio intercalado junto con moléculas de agua. La capa intermedia tiene un buen intercambio de aniones de compuestos y de su capacidad para capturar e intercambiar aniones [40]. Gracias a estas características, son apreciados por su versatilidad, simplicidad de confección y bajo costo. La fórmula general de los LDHs es la siguiente ecuación (8):



Donde M^{2+} son los cationes metálicos divalentes (por ejemplo, Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}), y M^{3+} son los cationes trivalentes (por ejemplo, Al^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}) para formar una estructura tipo brucita. Los cationes están coordinados de forma octaédrica por grupos hidroxilos, dando lugar a una lámina con carga positiva. "A" es el anión (por ejemplo, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) que compensa la carga [8]. Además, los grupos hidroxilo de las capas tipo brucita están conectados con los aniones o moléculas de agua por enlaces de hidrógeno. El valor de x es igual a la relación molar de $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, que debe de estar en el rango de 0.17 a 0.33 [39]. En particular los LDHs han sido estudiados intensamente como electrocatalizadores y soportes de electrocatalizadores por sus características fisicoquímicas específicas [40].

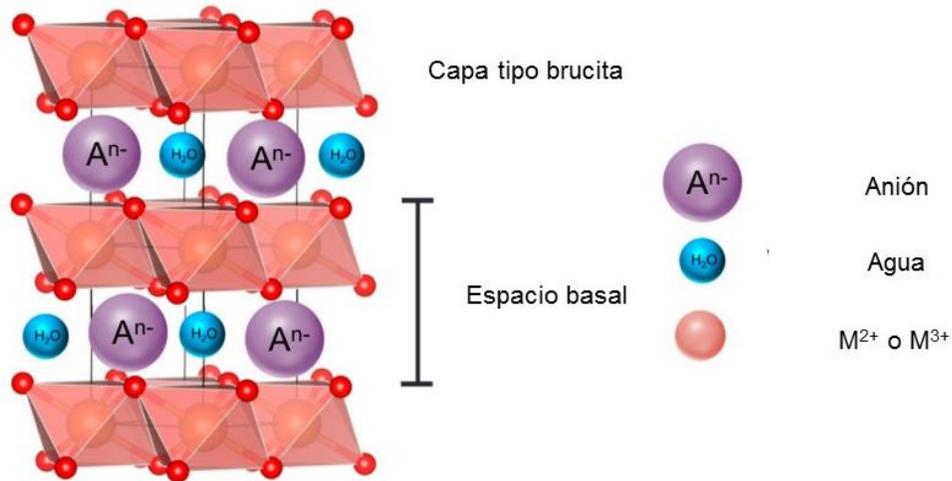


Figura 5. Representación esquemática de la estructura de un LDH [41].

Existen varios métodos de síntesis de LDHs como el método de coprecipitación, hidrólisis de urea, hidrotermal y sol-gel, entre otros. El método de coprecipitación es el método más utilizado para preparar LDHs, a menudo se describe como un método simple y económico [42]. Además, tiene varias ventajas y permite obtener un LDH con alto nivel de pureza y cristalinidad [43]. Este método puede describirse de la siguiente manera; la adición de una solución base (normalmente contiene NaOH y Na_2CO_3) a una solución metálica (contiene el M^{2+} y M^{3+}), provoca la precipitación de los hidróxidos metálicos y la formación del LDH. Los precipitados se recogen, se lavan y luego se secan [44]. En la Fig. 6 se muestra algunos parámetros que tienen influencia en el método de coprecipitación para la síntesis de LDHs [43].



Figura 6. Parámetros que tienen efecto en la formación de los LDHs ^[43].

El efecto del pH tiene un alto impacto en la formación de la estructura de las capas en el LDH y en la cristalinidad del material. Además, dependiendo de la sal metálica precursora que se use en la síntesis, puede influenciar en la formación de la fase del LDH, por ejemplo, con una sal de sulfato a un pH de 8 se presenta la formación de dos fases. Mientras que con el uso de nitratos se obtiene una fase pura de LDH ^[43]. También la concentración alcalina tiene un efecto en la formación del material, la cual su uso para que precipite por completo el LDH, se necesita una base fuerte. Normalmente se usan dos bases para obtener el anión carbonato en la intercapa del LDH ^[43]. Pero varios autores usaron diferentes concentraciones de la solución alcalina y se percataron que independientemente de la concentración de la solución base se obtendrá la fase pura del LDH ^[43]. Se sabe que el envejecimiento tiene un efecto en la formación del LDH, donde se tiene entendido que el tiempo de envejecimiento y el envejecimiento de temperatura pueden modificar la cristalinidad del LDH. Además, para obtener una buena cristalinidad se necesita un tiempo de envejecimiento de 8 horas. Con un tiempo corto de

envejecimiento no es suficiente para formar un LDH con buena cristalinidad, y con un tiempo largo se destruyen los cristales grandes ^[43]. Se ha observado que el aumento de la temperatura de envejecimiento promueve la formación de LDH con mayor cristalinidad y cristalitas más grandes. Mientras que el tiempo de envejecimiento tiene un efecto positivo en la cristalinidad en cierta medida ^[43]. Y por último el efecto de la relación molar catiónica tiene un efecto, el cual se sabe que la relación catiónica molar tiene influencia en la formación del LDH, también afecta la cristalinidad y pureza del material, donde se ha visto que para unas combinaciones la relación molar de 2 presenta buena cristalinidad y una fase pura del LDH, pero con el incremento de la relación molar se presentan distintas fases ^[43]. Para otras combinaciones que presentan una relación molar de 1 obtiene una buena cristalinidad el LDH, pero con el incremento de la relación molar se pierde esa cristalinidad. Al final, se observó que esta relación va a depender de la combinación de metales que se quiera utilizar, y se tiene que revisar la relación catiónica molar óptima ^[43].

En los últimos años los LDHs han sido utilizados como electrocatalizadores debido a su estructura única de capas, lo que resulta en un buen rendimiento electrocatalítico para la OER ganando atención desde 2013 ^[9]. Se ha visto que, durante el proceso catalítico de la OER, el M^{2+} y el M^{3+} participan en reacciones redox mediante intermedios y productos, ya que puede haber una posible transferencia de electrones entre M^{2+} y M^{3+} en el proceso ^[39]. El anión, actuando como los contraiones para compensar la carga positiva, esto puede afectar al proceso de adsorción/desorción en la superficie o en la intercapa del LDH ^[39]. Sin embargo, debido a su naturaleza inherente, normalmente exhiben una pobre actividad catalítica hacia la ORR, ya que está sujeta a una cinética lenta causada por las limitaciones de velocidad en la adsorción/desorción de reactivos, intermedios y productos hacia/desde las superficies del electrodo ^[45]. Para solucionar este inconveniente, se han desarrollado varias estrategias para mejorar la actividad electrocatalítica de los LDHs, incluyendo la nanoestructuración para formar LDH híbridos con materiales conductores, la sustitución parcial de cationes, la sustitución de aniones entre capas, la creación de vacantes, el control de la morfología y la microestructura, el dopaje catiónico, el ajuste del anión y el espaciado en la intercapa y la exfoliación, entre otros ^[9,10]. El incremento del área superficial es primordial para aumentar la actividad; los métodos convencionales

para obtener LDH suelen promover la formación de materiales altamente agregados debido a su alta densidad de carga e hidrofilia [46]. Por ello, se han desarrollado diferentes métodos para aumentar el área superficial [47,48]. Los avances en la investigación y el desarrollo se han centrado en la disposición de las estructuras, la morfología y los soportes [49,50]. Todos estos métodos se propusieron con el objetivo de obtener electrocatalizadores altamente eficiente y estables para las reacciones del oxígeno.

Ingeniería de defectos

Actualmente se ha visto un gran efecto en modificar la superficie de los materiales, ya que esto ha presentado una mejora en su rendimiento electrocatalítico, la ingeniería de defectos se ha aplicado ampliamente en la síntesis de varios tipos de electrocatalizadores que se han desarrollado [51]. Estos materiales tienen un gran interés en las reacciones electrocatalíticas, ya que estas reacciones están asociadas con las energías de adsorción/desorción [11]. Por lo tanto, la velocidad como el paso limitante de la reacción se pueden ver afectados por las fuerzas de adsorción/desorción de los reactivos intermedio y/o productos [11]. En el caso de la reacción de reducción y evolución de oxígeno (ORR y OER) estas se ven obstaculizadas por especies de oxígeno (OH y OOH) siendo el paso limitante para estas reacciones [52,30]. Por estas razones, el modular la energía de adsorción mediante el ajuste de las estructuras electrónicas de la superficie es un enfoque práctico para mejorar la actividad catalítica de los electrocatalizadores [11]. La ingeniería de defectos se considera un método eficaz para poder modificar las propiedades superficiales y electrónicas de los materiales y se ha utilizado ampliamente en los electrocatalizadores [11]. Hasta la fecha, se han desarrollado varios métodos para sintetizar electrocatalizadores con defectos. Se han utilizado dos maneras principales para sintetizarlos. El primer enfoque es durante la síntesis del material se agregan los defectos, lo que se denomina método de síntesis de un solo paso y/o *in situ* [51]. El segundo es un método de postratamiento, en el que el precursor del electrocatalizador se prepara en primer lugar. Posteriormente, los defectos se introducen mediante diversas estrategias de control del proceso [51]. Los defectos (Fig. 7) suelen dividirse en cuatro categorías; por defecto de puntual (dimensión cero), defecto de línea (una dimensión), defecto plano (dos dimensiones) y defecto corporal (tres dimensiones) [53].

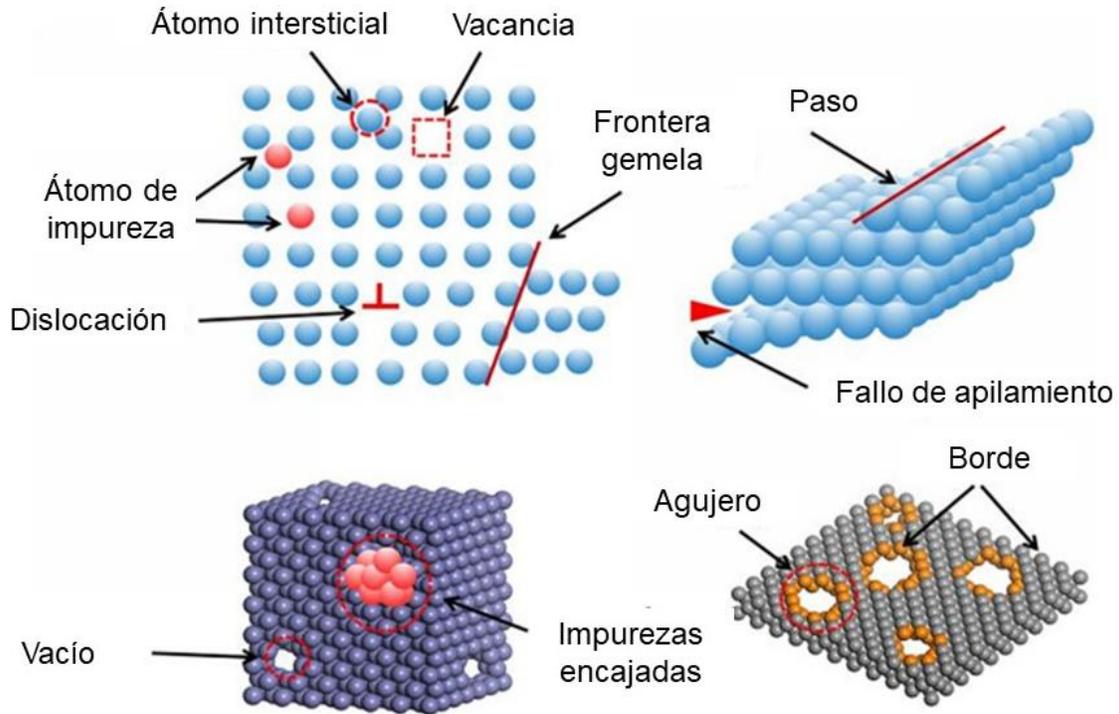


Figura 7. Esquema ilustrativo de varios defectos y sus respectivas características en cristales con múltiples dimensiones ^[51].

Un defecto puntal se define como las desviaciones geométricas atómicas con respecto a sus componentes de red ideal, y se clasifica como vacante atómico, defecto atómico intersticial y defecto de átomo de impureza (también designado como defecto de dopaje de heteroátomo) en función de la ubicación y la estructura del defecto ^[39]. El defecto de línea es un defecto en un estado cristalino en el que el orden de los átomos cerca de una línea se desvía de la estructura de la red de un cristal ideal, que también se conoce como defecto unidimensional, como una dislocación ^[51]. Un defecto de cara, también conocido como defecto bidimensional, incluye una superficie de límite gemelo, un límite de grano, un límite de fase y un fallo de apilamiento, entre otros. Un defecto de bulto en un cristal que es relativamente grande en tres dimensiones también se conoce como defecto tridimensional ^[51]. Los defectos superficiales, puntuales, lineales y planos se han explotado ampliamente en los electrocatalizadores para modular la estructura electrónica y las propiedades de la superficie/interfaz ^[54]. Los defectos puntuales, que muestran una desviación de la disposición cristalográfica normal en los nodos o en las regiones adyacentes, son bastante eficaces y los más utilizados en los procesos

electrocatalíticos [54]. Dependiendo de su origen, los defectos puntuales se pueden clasificar en defectos dopados y defectos intrínsecos. El defecto de vacante es uno de los defectos intrínsecos más estudiados en el campo de la electrocatálisis [51]. Este defecto se genera por la pérdida de átomos en la red del material elemental, lo que induce la reconstrucción de la estructura electrónica local y produce nuevas propiedades fisicoquímicas [51]. Las vacancias de oxígeno son un tipo de defecto intrínseco, se sabe que estas mejoran el rendimiento electroquímico y catalítico [55]. La formación de estas vacancias aumenta la diferencia de energía entre el borde superior de la banda de O 2p y el nivel de Fermi [1]. Algunos cálculos de DFT por sus siglas en inglés demostraron que las vacancias de oxígeno (O_v) pueden reducir la energía de adsorción del H_2O , debilitando los enlaces metal oxígeno para que los electrones se intercambien fácilmente, aumentando la actividad [6]. Los LDHs también son capaces de proporcionar una gran cantidad de absorción de especies OH^- mejorando las reacciones de oxígeno [56], mientras que las O_v pueden modificar el entorno de coordinación y la estructura electrónica de los sitios metálicos [57], sirviendo como sitios activos para las reacciones redox [58]. Las vacancias de oxígeno pueden modificar la estructura de los materiales activos y la interfaz electrodo/electrolito sin sacrificar la estabilidad del cristal [59]. Los defectos de dopado se producen cuando un heteroátomo/partícula sustituye a un átomo/partícula normal u ocupa una posición de hueco en el nodo normal [54].

Materiales dopados con nitrógeno

El dopaje con nitrógeno en materiales de carbono puede mejorar la actividad catalítica debido a la propiedad mejorada de donador de electrones y la formación de sitios activos que contienen nitrógeno. Por consecuencia, esta mejora ha llamado la atención debido a su excelente rendimiento catalítico hacia las reacciones de oxígeno, bajo costo y una gran estabilidad [60]. Los nanomateriales basados en carbono, como los nanotubos y el grafeno están actualmente a la vanguardia de la investigación de materiales porque muestran una actividad electrocatalítica sobresaliente debido a sus propiedades eléctricas y químicas únicas [61]. Para mejorar la actividad y la capacidad catalítica de los materiales de carbón, los investigadores han colocado de manera controlada átomos activos extraños en las estructuras (dopaje) o superficies de carbono. La introducción de

átomos de nitrógeno en estructuras de carbono híbridas con sp^2 (llamadas dopaje de N) parece ser efectiva por la modificación de sus propiedades eléctricas y reactividad química [62]. El par de electrones solitario de nitrógeno puede proporcionar cargas negativas adicionales en el sistema π deslocalizado, por lo tanto, conduce a una mejora significativa de la interacción entre las estructuras de carbono y las moléculas extrañas, lo cual es importante en la catálisis [62]. En general, la mejora de la actividad ORR se atribuye a la redistribución de la carga inducida por el dopaje, que apela a la adsorción y disociación de las moléculas de oxígeno. Dado que los dopantes de nitrógeno presentan tres tipos dominantes, incluyendo el nitrógeno piridínico, el nitrógeno pirrólico y el nitrógeno grafitico (Fig. 8), se han dedicado muchas atenciones a explotar el sitio activo real del carbón dopado con nitrógeno para la ORR [12].

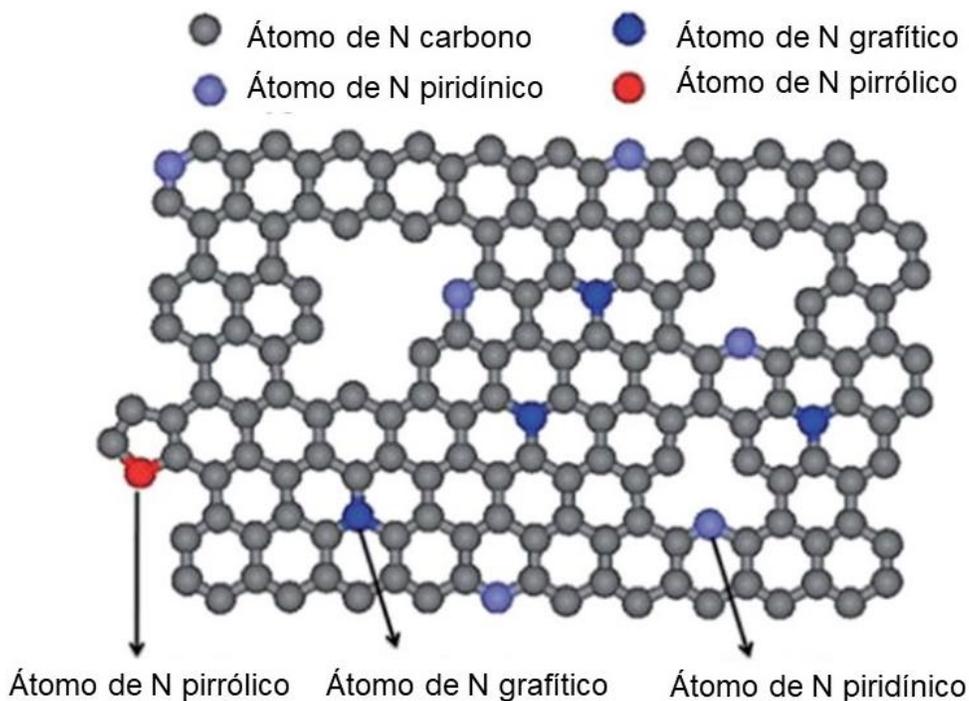


Figura 8. Imagen ilustrativa del grafeno dopado con nitrógeno [63].

Aunque aún sigue el debate de esta polémica puede atribuirse por dos razones; una es la mezcla de diferentes tipos de especies de nitrógeno en los materiales de carbono. Lo que es inevitable en los procesos de dopaje. Y la otra radica en la heterogeneidad asociada con la morfología y el nivel de grafitización de las muestras evaluadas, lo que da lugar a tamaños no homogéneos del sistema π conjugado [64].

En la presente tesis doctoral se estudiaron las propiedades electrocatalíticas de los electrocatalizadores bifuncionales con estructura LDH para la ORR y OER. Esto aborda con la validación del comportamiento de la composición, sustitución de co-metales, ingeniería de defectos e interface a través del uso de soporte con heteroátomos de Nitrógeno para la OER y ORR. Asimismo, se evaluaron los electrocatalizadores en un prototipo de batería Zinc-aire.

Sección experimental

Metodología

Síntesis de hidróxidos dobles laminares (LDH)

La síntesis de los materiales se llevó a cabo por un método de súper saturación lenta [65] variando las proporciones molares de Ni y Fe (3:1, 2:1 y 1:1) donde se cambió la relación molar de Ni/Fe para cada composición. Se usó hidróxido de sodio (NaOH, $\geq 97.00\%$, Alfa Aesar), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich) para precipitar y obtener el anión CO_3^{2-} . Además, se utilizó nitrato de Níquel (II) hexahidrato (AA, $\geq 97.00\%$, Sigma-Aldrich) y nitrato de Hierro (III) nonahidrato (AA, $\geq 98.00\%$, Sigma-Aldrich) como sales precursoras metálicas. La síntesis de NiFeLDH se muestra en la Fig. 9. Consta de una solución metálica (solución M); se disuelve la sal precursora de Ni^{2+} y también la de Fe^{3+} en 40 mL. Luego se disuelve NaOH y Na_2CO_3 en 40 mL para formar la solución base (solución B).

Se adiciona la solución B a un matraz de fondo redondo de tres cuellos y lentamente se agrega la solución M (1 o 2 mL/min, 7 rpm por cada gota) se mantuvo una agitación constante. Una vez que termina la adición, se procede a dejar la reacción por 24 horas a una temperatura de 70 °C. Después se procede con los lavados en la centrifuga con agua desionizada a 5000 rpm por 30 minutos, y se dejó secando a 70 °C. Este procedimiento se realiza igual para el NiMnLDH.



Figura 9. Esquema de la síntesis de hidróxidos dobles laminares.

Síntesis de hidróxido doble laminar con defectos

La inducción de defectos en el LDH se logró utilizando etilenglicol (EG) como promotor empleando una metodología similar a la mencionada para los LDHs sin defectos [48]. Brevemente, se colocó una solución de EG con una solución acuosa de KOH 0.2 M (relación de volumen 2:3) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos (Fig. 10). A continuación, las sales de Ni y Fe se disolvieron en una solución de EG/agua (relación de volumen 2:3) y se introdujeron gota a gota en el matraz de fondo redondo de tres cuellos. Se mantuvo el tiempo y la temperatura de envejecimiento, así como el procedimiento de lavado. Se realizó el procedimiento para la mejor composición del NiFe LDH y NiMn LDH.



Figura 10. Esquema de la síntesis de hidróxidos dobles laminares con defectos.

Síntesis de hidróxido doble laminar mecánica

La síntesis mecánica de LDH/soporte se presenta en la Fig. 11. Se pesa una cierta cantidad de LDH y el soporte (nanotubos de carbono dopado con Nitrógeno ^[66] y Carbón Vulcan (XC-72R)) para obtener un porcentaje de masa entre el LDH y el soporte fue del 20 % del LDH y 80 % del soporte. Después se adicionan en un vaso de precipitado con 40 mL de agua desionizada y se deja en agitación por 24 horas. El material se recupera por centrifugación y se deja secando a 70 °C.



Figura 11. Esquema de la síntesis de LDH mecánica.

Caracterización fisicoquímica

Para realizar la caracterización fisicoquímica de los LDHs se utilizó el equipo de infrarrojos Nicole Magna-IR modelo 750, esta técnica nos ayuda a conocer los grupos funcionales, y los tipos de enlace que posee el material y también corroborar que se obtuvo el LDH [67-69]. Esta técnica también nos ayuda la identificación de los LDHs se realizó también con un difractor de rayos X (Bruker diffractometer, modelo D8 Advance) operado a 30 mA y 40 KV. Se puede obtener los valores de los parámetros a y c , la distancia interplanar y el tamaño del cristalito [67-69]. El mapeo elemental se realizó mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) utilizando un detector Bruker EDX acoplado a un aparato Hitachi H7700, para verificar si se obtuvo las composiciones que se calcularon teóricamente [67-69]. Las áreas superficiales se obtuvieron a partir de isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno utilizando un equipo Quantachrome nova 4200e en un rango de presión entre 0,05 y 0,99 P/P0 con un total de 22 puntos medidos para la isoterma de adsorción y 22 para la de desorción [67-69]. La morfología se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL JSM-7401F con un filamento de emisión de campo frío de tungsteno. Los polvos resultantes también se caracterizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) JEOL JEM2200 con corrección de aberración esférica y se verificaron las distancias interplanares obtenidas las cuales se corroboraron con las cartas cristalográficas [67-69]. Se empleó la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para analizar la naturaleza química de las superficies utilizando un equipo XPS Specs Focus 600 con un ánodo de aluminio ($K\alpha=1486,6$ eV, 300 W) como radiación de rayos X. Los espectros XPS se normalizaron al valor del nivel del núcleo del carbono adventicio C 1s de 284,8 eV, y para la deconvolución de los espectros XPS se utilizó un fondo Shirley junto con una función lineal de Gauss para el ajuste de los picos, verificar los estados de oxidación de los materiales sintetizados y si poseen defectos superficiales mediante la deconvolución de los espectros de XPS [67-69].

Caracterización electroquímica

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab 302N. Los estudios se llevaron a cabo en una celda electroquímica de vidrio con un sistema estándar de tres electrodos.

Se utilizaron electrodos de punta de oro (Au) y carbón vítreo (CV) de disco rotatorio (Metrohm®, 0.0706 cm²) como electrodo de trabajo, una varilla de grafito como contraelectrodo y un electrodo de Hg/HgO (4.24 M de KOH) como electrodo de referencia. Para llevar a cabo las reacciones de interés (ORR y OER).

Los materiales sintetizados se depositaron en los electrodos de trabajo mediante tintas catalíticas. Estas se prepararon mezclando 2 mg del polvo catalítico (LDH), dispersado en 100 µl de alcohol isopropílico y 15 µl de Nafion (solución Nafion® 117, Aldrich) como ligante, posteriormente se sónico durante 40 minutos para formar una tinta homogénea. Se adicionaron alícuotas de 1 µl (2 y 3 veces) logrando cargas metálicas de 157 y 236 µg cm⁻² respectivamente. Para los experimentos de media celda, se utilizó una carga de catalizador similar para el Pt/C comercial (20 % en peso) y el IrO₂/C (20 % en peso).

La actividad electrocatalítica hacia la OER se evaluó utilizando la técnica de disco rotatorio (AutoLab RDE-2, Metrohm®), a 1600 rpm empleando la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV). Las curvas LSV se obtuvieron en una solución de KOH 1 M como electrolito (purgada con gas N₂ 5.0 Infra) empleando una ventana de potencial de 0.05 a 1 V frente a Hg/HgO con una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ y los gráficos de Tafel se obtuvieron a partir de estas LSV.

Para la ORR se obtuvieron las curvas LSV a diferentes velocidades de rotación (de 400 a 2500 rpm) en 0.1 M de KOH como electrolito en un rango de potencial de 0.3 a -0.9 V vs. Hg/HgO con una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹. Estos experimentos se realizaron burbujando gas oxígeno (clase 5.0 Criogas). Las pruebas de estabilidad para la ORR y la OER se realizaron mediante cronoamperometría aplicando el potencial de media onda y el potencial para alcanzar 10 mA cm⁻², respetivamente durante 24 horas. Se realizaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a en los mismos potenciales ya mencionados utilizando un rango de frecuencia de 100 kHz a 0.01 Hz. La referencia se convirtió en un electrodo de Hidrógeno reversible (RHE).

Pruebas de la batería de zinc-aire

Para la batería recargable Zinc-aire (Fig. 12a) se usaron tres placas de PMMA, las cuales se diseñaron con la ayuda de un CNC. Una de las placas (4 cm, 4 cm y 0.9 mm longitud, anchura y grosor) se le construyó un círculo (1 cm diámetro) para almacenar el electrolito y por la parte superior se hizo un orificio para la introducción de este (Fig. 12b). Para evitar la fuga del electrolito se formaron canales alrededor del círculo donde se ponen sellos hidráulicos (conocidos como o-ring). Las dos placas restantes (Fig. 12c y 12d) (4 cm, 4 cm y 0.4 mm longitud, anchura y grosor), a una de las placas se le hicieron varios orificios como ventilación del lado catódico.

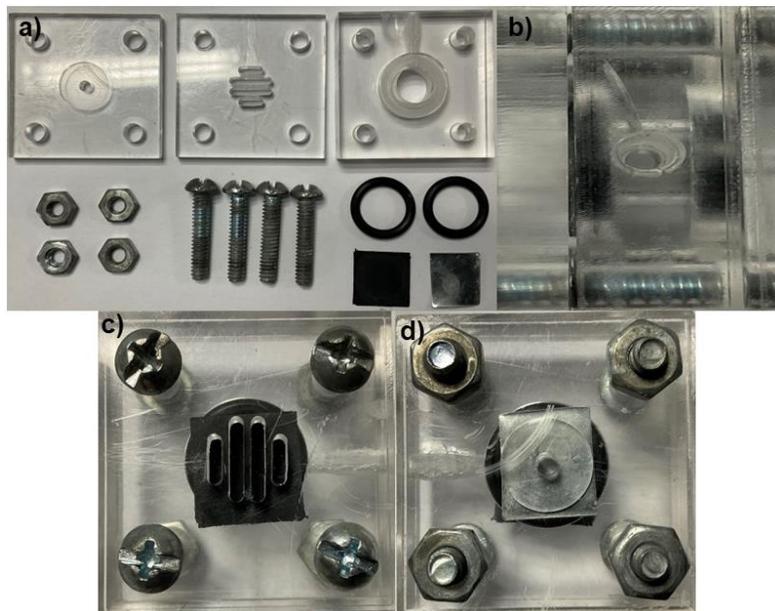


Figura 12. a) Componentes de la batería Zn-aire, b) orificio donde se introduce el electrolito, c) ventilación del lado catódico y d) lado anódico.

Se utilizó una placa anódica de Zinc (1.5 × 1.5 mm) disponible en el mercado (99,9% de pureza, Yunexpress Inc., China), un electrodo de papel de carbono Sigracet (1.5 × 1.5 mm) (29 BC, FuelCellStore®) cubierto con el catalizador para formar el electrodo bifuncional (con una área de cm²), y una solución de KOH 6 M + acetato de zinc 0.1 M como electrolito. Se probaron diferentes cargas de masa de LDHs/nanotubos de carbono dopados con N de 1, 2 y 3 mg cm⁻² para mejorar el rendimiento de la batería, mientras que para el Pt/C se fijó una carga de masa de 1 mg cm⁻². Las pruebas de la batería se realizaron en un equipo Gamry Reference 3000 en modo galvanostático. Las pruebas de estabilidad realizadas a partir de la exigencia de diferentes densidades de corriente se realizaron mediante cronopotenciometría pulsada exigiendo 2,54, 5,09, 7,64, 10,19 y 12,73 mA cm⁻² durante 1800 s por valor de densidad de corriente. Las pruebas de carga/descarga consistieron en una prueba de carga y descarga acelerada realizada a 10 mA cm⁻² durante 96 ciclos con un tiempo de 500 s por ciclo.

Resultados y discusión

**Caracterización fisicoquímica/electroquímica de
LDHs con diferente composición (sin
modificaciones por ingeniería de
defectos/interface)**

Caracterización fisicoquímica

Los espectros de IR de NiFeLDH y NiMnLDH con diferentes composiciones mostraron las señales características de este tipo de materiales (Fig. 13a y 13b). Los materiales presentan señales características de LDH, donde se puede observar la presencia de diferentes grupos funcionales presentes en el material. La primera banda está entre 3750 a 2700 cm^{-1} , esta banda se compone de tres picos; el primero en 3468 cm^{-1} se atribuye al modo de estiramiento metal-OH, sin embargo, los diversos metales unidos al grupo OH no se pueden distinguir entre sí [70]. El segundo en 3348 cm^{-1} se asigna a los enlaces de hidrógeno con agua que rodean a los aniones en la capa intermedia [70]. Por último 3012 cm^{-1} normalmente se interpreta como el enlace de $\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [70]. Se origina una banda a 1650 cm^{-1} , es producida por la deformación del ángulo H-O-H de las moléculas de agua fisisórbida o libres [71]. Una banda a 1383 cm^{-1} asociada a la presencia del anión carbonato en la intercapa del LDH [71]. A partir de la banda de 1000 a 400 cm^{-1} se identificó la formación de las láminas tipo brucita del LDH [72]. Observando que no se presenta alguna diferencia en las señales cuando se varía la composición en los materiales sintetizados.

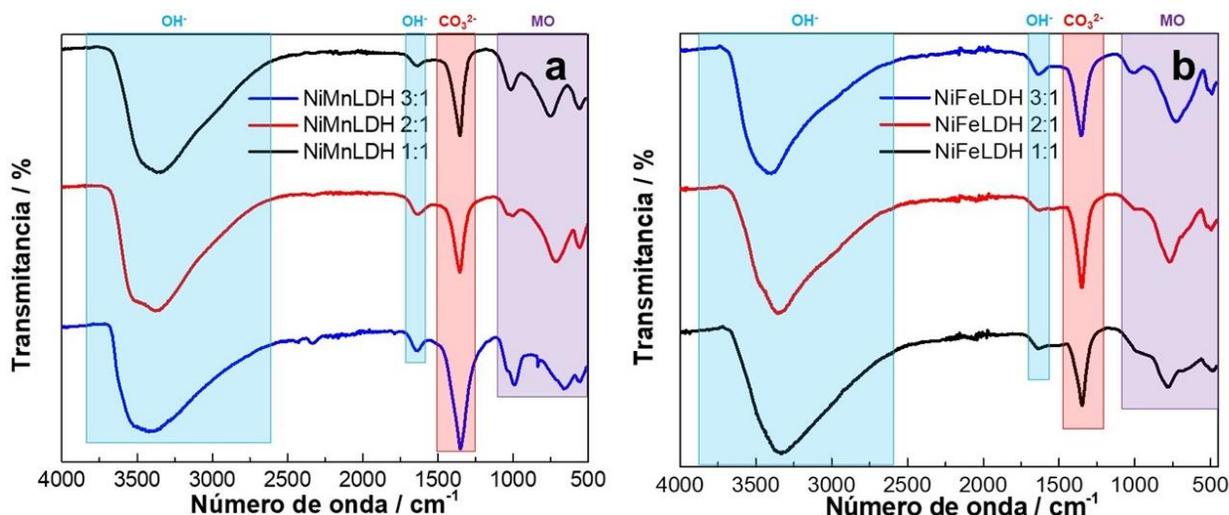


Figura 13. Espectro de infrarrojo de a) NiFeLDH y b) NiMnLDH.

Los patrones de XRD mostraron los planos característicos de una estructura tipo LDH para el NiFeLDH y NiMnLDH (Fig.14a y 14b) mostrando los planos (003), (006), (012), (015), (018), (110) y (113) (cartas cristalográficas #14-0117 y #38-0715). Los picos

correspondientes a los planos (003), (006) y (012) poseen la mayor intensidad esto se puede atribuir a que posee una buena cristalinidad [73], en el caso del NiFeLDH se aprecia con el incremento del contenido de Ni aumenta la intensidad de estos picos, pero en el caso de NiMnLDH este incrementó en la relación de 2:1 y después hubo un decremento en la intensidad del pico. Esto se puede corroborar calculando el tamaño del cristalito con la ecuación de Scherrer, que se observa en la Tabla 1. Se puede apreciar que el tamaño de cristalito en el caso de los materiales de NiFeLDH aumenta con el incremento del contenido de Ni, pero con los materiales de NiMnLDH después de la relación de 2:1 se presenta una disminución en el tamaño de cristalito. La señal (012) se superpone con el pico (009), dando como resultado una señal amplia [74]. La presencia de los picos (012), (015) y (018) indica que el material tiene una secuencia de apilamiento de R3 [73]. Sabiendo que posee una estructura R3 se puede obtener los parámetros a y c, donde el parámetro a es la distancia media entre dos iones metálicos en las capas, mientras que el c es 3 veces la distancia del centro de una capa a la siguiente [75]. Para adquirir el valor de a y c es mediante las siguientes ecuaciones $a=2*d_{110}$ y $c=3*d_{003}$. Una vez realizados los cálculos se obtuvieron valores 0.30 y 2.31 nm, respectivamente. Estos valores concuerdan con los reportados en la literatura para los LDHs [74, 74b, 75b]. Además, la presencia de las señales (110) y (113) indica que hay una buena distribución de los metales en el LDH [40]. Con el pico (003) [76,77] correspondiente a $d_{(003)}$, se utiliza para determinar la distancia interplanar, el cual permite definir que anión está presente en la intercapa del LDH con ayuda de la ecuación de la Ley de Bragg. Para los materiales obtenidos en este trabajo, los valores derivados de esta ecuación están entre 0.75 y 0.78 nm, esto nos revela que el anión presente en la intercapa es el carbonato (CO_3^{2-}) [76].

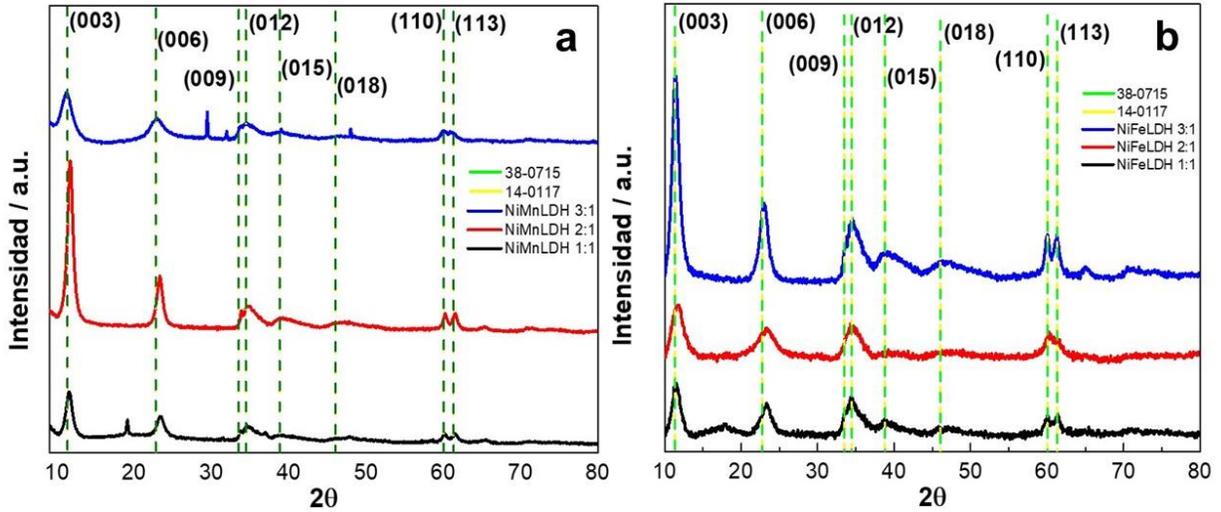


Figura 14. Difractogramas de XRD de los materiales de a) NiFeLDH y b) NiMnLDH.

Tabla 1. Tamaño del cristalito calculado por la ecuación de Scherrer para los LDHs.

Muestra	Tamaño del cristalito (nm)
NiFeLDH 1:1	2.47
NiFeLDH 2:1	2.63
NiFeLDH 3:1	2.83
NiMnLDH 1:1	3.06
NiMnLDH 2:1	3.56
NiMnLDH 3:1	3.09

Dado que la estructura de LDH fue confirmada por IR y XRD, se obtuvieron las relaciones de composición molar de 1:1, 2:1 y 3:1 mediante espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) y se realizó un cálculo teórico. El porcentaje atómico de los materiales se presenta en las siguientes Tablas 2 y 3. Con estos porcentajes atómicos, se concluye que se obtuvo la relación molar deseada para el NiFeLDH y NiMnLDH.

Tabla 2. Composición atómica de los materiales NiFeLDH sintetizados por un método de coprecipitación.

Elemento	NiFeLDH 1:1		NiFeLDH 2:1		NiFeLDH 3:1	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O	48.40	77.04	53.85	80.81	45.60	75.25
Fe	25.98	11.85	14.79	6.36	12.38	5.86
Ni	25.62	11.11	31.36	12.83	42.02	18.90

Tabla 3. Composición atómica de los materiales NiMnLDH sintetizados por un método de coprecipitación.

Elemento	NiMnLDH 1:1		NiMnLDH 2:1		NiMnLDH 3:1	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O	36.09	35.7	37.76	59.98	36.89	48.43
Mn	7.34	2.12	13.40	6.20	6.68	2.55
Ni	11.30	3.05	40.48	17.52	26.69	9.55
Otros	45.27	59.04	8.36	16.3	29.75	39.46

Normalmente, se sabe que el área superficial del material es un factor importante en la electrocatálisis para desarrollar materiales electroactivos. Por lo tanto, las muestras de NiFeLDH y NiMnLDH se investigó el comportamiento de las isotermas de adsorción/desorción de N₂ (Fig. 15a y 15b), sugiriendo que posee una isoterma tipo IV con una histéresis tipo H2 lo que indica la existencia de mesoporos [65, 77]. Las áreas superficiales BET resultantes se presentan la Tabla 4. Con estos valores de área obtenidos se puede observar que el aumento del contenido de Ni indujo la reducción del

área superficial al aumentar el grado de cristalinidad en los materiales, al igual que la reducción del tamaño de poro. Esto puede atribuirse a que hay un bloqueo o una percolación de poro, ya que esto puede ocurrir con el tipo de histéresis que poseen los materiales [78]. Cabe mencionar que las áreas superficiales obtenidas para los materiales son sin soporte, las cuales fueron superiores a las reportadas en la literatura [79, 76]. Posteriormente se comparan las áreas superficiales obtenidas de los materiales sintetizados con otros materiales ya reportados en la literatura (Tabla 4), donde, es posible compararlas con las obtenidas de los materiales sintetizados, se puede ver, que las áreas obtenidas están dentro de este rango. Además, cabe mencionar que la mayoría de los materiales reportados están soportados y los de este trabajo no, indicando que poseen una mayor área superficial a los materiales reportados en literatura, ya que los LDHs normalmente poseen un área superficial entre 20 y 100 m² g⁻¹ [68].

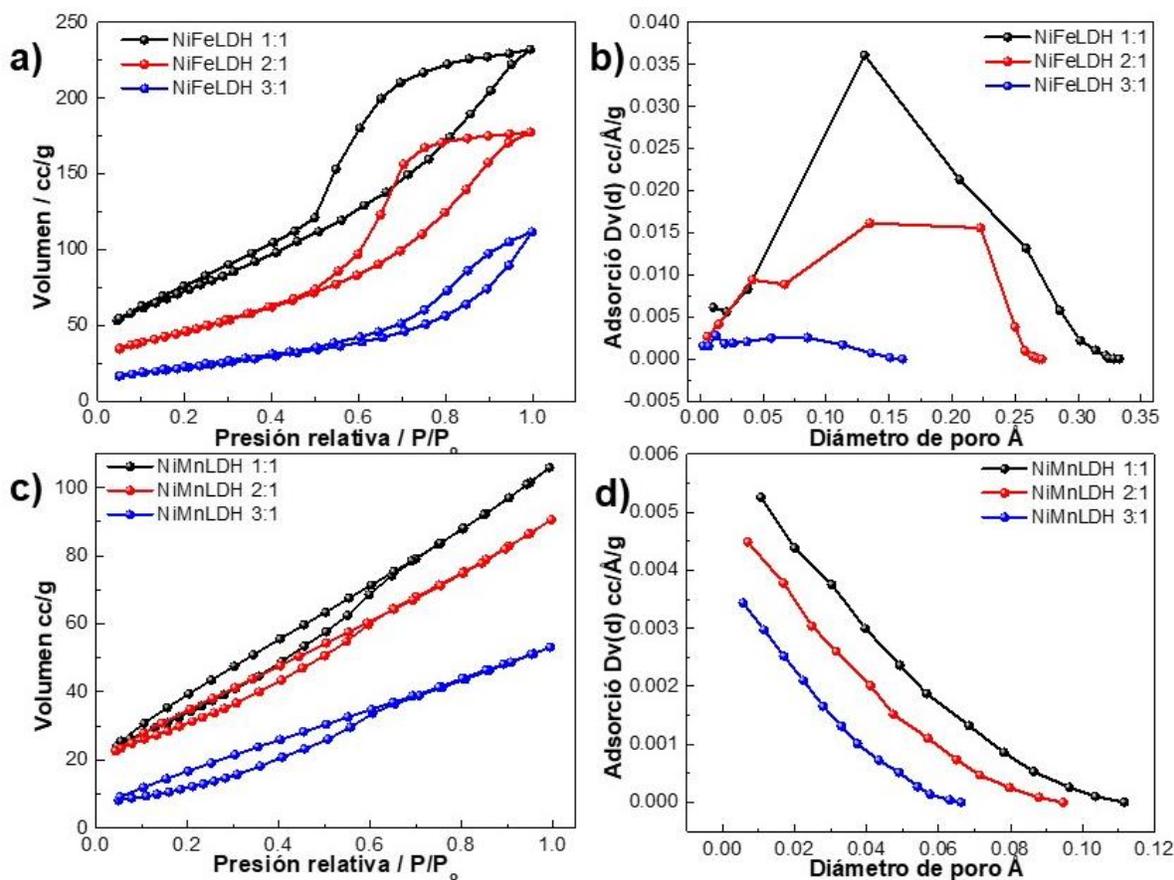


Figura 15. Isothermas de adsorción / desorción de N₂ de a) NiFeLDH y c) NiMnLDH y distribución de tamaño de poro de b) NiFeLDH d) NiMnLDH.

Tabla 4. Comparación de áreas superficiales BET de los materiales NiFeLDH y NiMnLDH con algunos reportados en literatura.

Muestra	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Referencia
NiFe-NO ₃ -LDH	90.56	80
NiFe-CO ₃ -LDH	25.01	80
NiFe-LDH-0	101.9	76
NiFe-LDH-0.2	93.6	76
NiFe-LDH-0.4	54.2	76
MMT	95.5	81
MMT@Ni ₂ Fe ₁ LDH	103.9	81
MMT@Ni ₃ Fe ₁ LDH	118.1	81
MMT@Ni ₄ Fe ₁ LDH	133.2	81
NiFe-CO ₃ -LDH (FNP)	351.7	65
NiFe-WO ₄ -LDH (CP)	161.7	65
NiFe-CO ₃ -LDH (FNP)	190	65
NiFe-WO ₄ -LDH (CP)	125.4	65
NiFeLDH 1:1	262.34	Este trabajo
NiFeLDH 2:1	165.94	Este trabajo
NiFeLDH 3:1	79.49	Este trabajo
NiMnLDH 1:1	127.8	Este trabajo
NiMnLDH 2:1	113.4	Este trabajo
NiMnLDH 3:1	49.8	Este trabajo

FNP* nanoprecipitación rápida, CP* método de coprecipitación.

La morfología de la superficie de los materiales sintetizados se investigó mediante la microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) en la Fig. 16 y 17. La formación de nanoplacas en 2D se confirmó mediante micrografías para el material NiFeLDH 3:1. El resto de los materiales posee una estructura compacta, debido a la gran densidad de carga de las capas poseen y el gran contenido de especies aniónicas da como resultado fuertes interacciones electrostáticas entre las capas del LDH [78, 82].

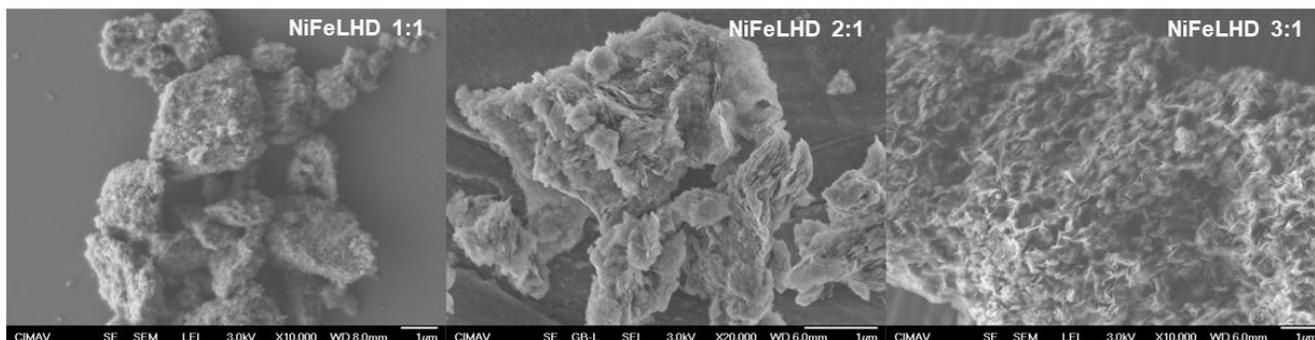


Figura 16. Micrografías de FESEM de los materiales NiFeLDH.

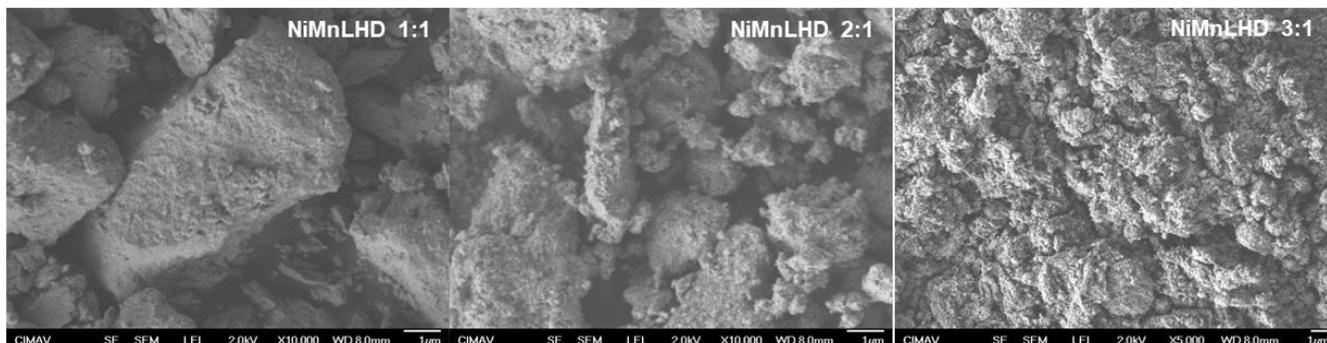


Figura 17. Micrografías de FESEM de los materiales NiMnLDH.

Para un análisis preciso, se obtuvieron micrografías HRTEM (Fig.18 y 19). Todos los materiales presentaron la estructura laminar 2D. El material NiFeLDH 1:1 (Fig. 18a) presentó una distancia interplanar cercana a 2.6 Å, y este puede ser indexado al plano (012). En el caso del NiFe LDH 2:1 (Fig. 18b), la imagen FFT reveló la presencia de tres distancias interplanares de 2.6, 2.1 y 1.5 Å, que pueden ser indexadas a los planos (012), (015) y (110) de la estructura del NiFe LDH [83]. El NiFe LDH 3:1 presentó una estructura

LDH menos compactada (Fig. 18c), lo que podría estar disminuyendo el área superficial, mientras que se observaron nanoplacas de pequeño tamaño (de 20 a 45 nanómetros). Los puntos brillantes en la imagen FFT junto con el acercamiento realizado a las micrografías (presentadas en el inserto de las figuras, donde se observaron átomos bien ordenados) confirmaron la mayor cristalinidad de este material. A partir de la distancia de los puntos brillantes y de los perfiles de profundidad, se encontraron distancias interplanares de 7.6, 3.8, 2.6, 2.3 y 1.5 Å, lo que indica que los átomos dispuestos en los planos (003), (006), (012), (015) y (110) predominaban sobre las zonas evaluadas.

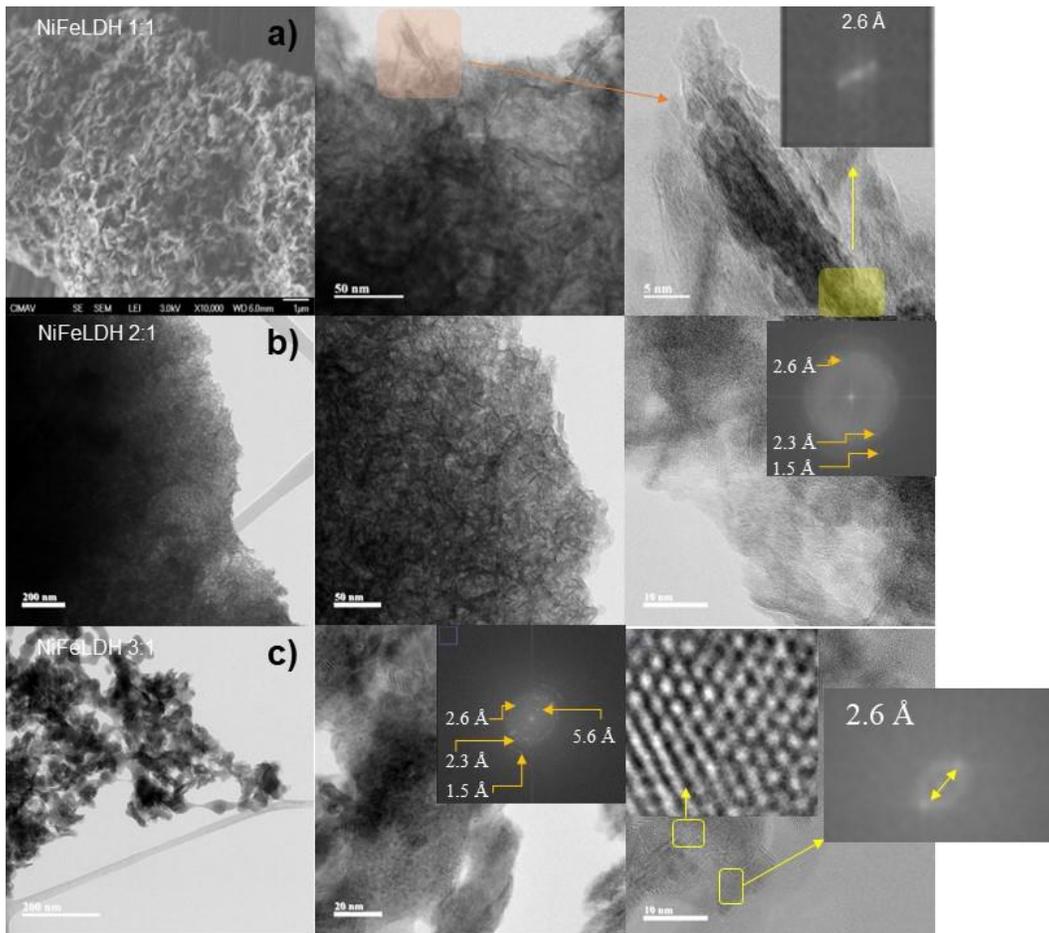


Figura 18. Micrografías de HRTEM de las composiciones de NiFeLDH a) 1:1, b) 2:1 y c) 3:1.

En el caso del NiMnLDH 1:1 y NiMnLDH 2:1 estos presentan una estructura compacta. El NiMnLDH 1:1 presentó dos distancias interplanares de 2.3 y 1.5 Å, los cuales se pueden indexar a los planos (015) y (113) (Fig. 19a). Para el NiMnLDH 2:1 con ayuda de la imagen FFT (Fig. 19b) nos muestra la presencia de tres distancias interplanares de

7.7, 2.6 y 1.5 Å, donde estos se pueden indexar a los planos (003), (015) y (113) ^[84] de una estructura de LDH. El NiMnLDH 3:1 (Fig. 19c) con las micrografías de HRTEM se aprecia que este material presenta áreas con menor cristalinidad (imagen FFT) con respecto a los otros materiales. Sin embargo, si se logró encontrar una distancia interplanar de 7.7 Å, la cual puede ser indexada con el plano (003). Los valores obtenidos en los materiales sintetizados (NiFeLDH y NiMnLDH) se corroboraron con la carta cristalográfica #38-0715, también concuerdan con las distancias interplanares calculadas que se obtuvo con el XRD.

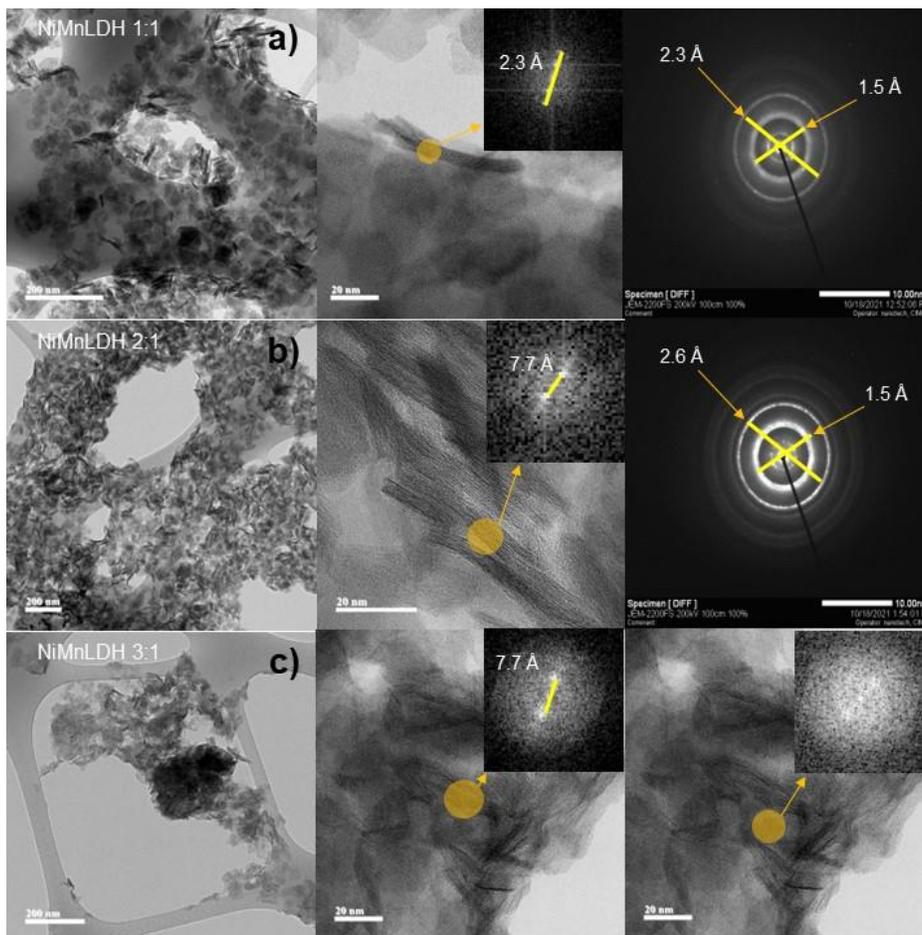


Figura 19. Micrografías de HRTEM de las composiciones de NiMnLDH a) 1:1, b) 2:1 y c) 3:1.

Se realizó el análisis de XPS (Fig. 20) para comprender mejor la estructura electrónica de los LDH. Para los materiales de NiFeLDH y NiMnLDH se confirmó la presencia de Ni (para ambos materiales) y Fe y Mn (para cada uno, respectivamente). En el espectro Ni 2p (Fig. 20a), se observan los picos características de Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} y sus satélites

correspondientes [85-87]. El primer par de picos se localiza en 855.3 $2p_{3/2}$ y 873 $2p_{1/2}$ eV, indicando que se trató de Ni^{2+} . Mientras que los picos restantes se encuentran en 856.9 y 874.3 eV lo que indica la presencia de Ni^{3+} . En el caso de Fe 2p (Fig. 20b), los picos situados en 724.6 y 709.5 eV pueden asociarse a la señal característica de Fe $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ [88,89]. Mientras que el Fe $2p_{3/2}$ puede ser deconvolucionado en dos picos a 709.5 y 711.9 eV que están relacionados con las especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente [89-91.]. Para el Fe $2p_{1/2}$ este puede deconvolucionarse en dos picos a 722.5 y 724.6 eV que indican la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} [89, 92], y sus respectivos satélites [93, 94]. Se observó el efecto de atracción electrónica del Fe, que proviene de la formación de sitios de Ni con mayor afinidad electrónica debido al aumento de la relación Ni a Fe, y como resultado, se incrementó la cantidad de la especie de Fe más reducida (especie Fe^{2+}) [95].

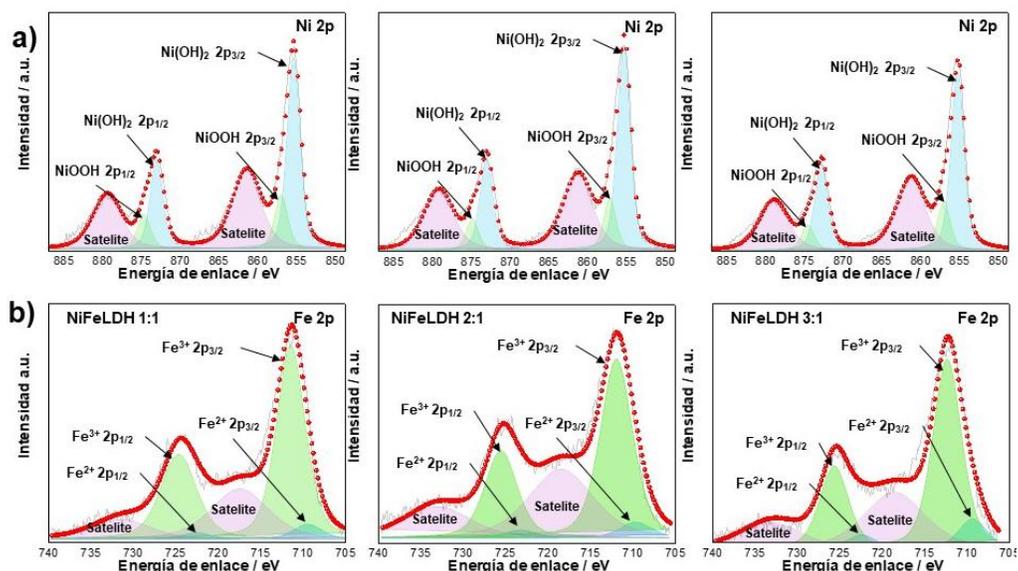


Figura 20. Espectros XPS deconvolucionados de a) los niveles de Ni 2p y b) Fe 2p del núcleo para NiFeLDHs sin soporte con diferentes composiciones.

Para el espectro de Mn 2p (Fig. 21), los picos situados en 642.5 y 654.4 eV pueden asociarse a la señal característica de Mn $2p_{3/2}$ y Mn $2p_{1/2}$, sugiriendo la presencia de especies de Mn con estado de valencia mixto de +3 y +4 [96-99]. Pero en algunos casos el pico puede estar compuesto por más de uno o dos estados de oxidación. Como en el caso de señal Mn $2p_{3/2}$ está compuesto por otros dos picos en 638.8 y 645.8 eV los cuales corresponden Mn^{2+} y Mn^{4+} [100-102]. La oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} es altamente común en medio alcalino [96]. Además, el Mn^{3+} es el estado de valencia que tiene una

fuerte capacidad de transformación a otros estados de valencia de las especies de Mn y puede ser oxidado fácilmente a Mn^{4+} . Por esta razón se puede entender la presencia del estado de valencia de Mn^{4+} en los espectros de $Mn\ 2p_{3/2}$ [96].

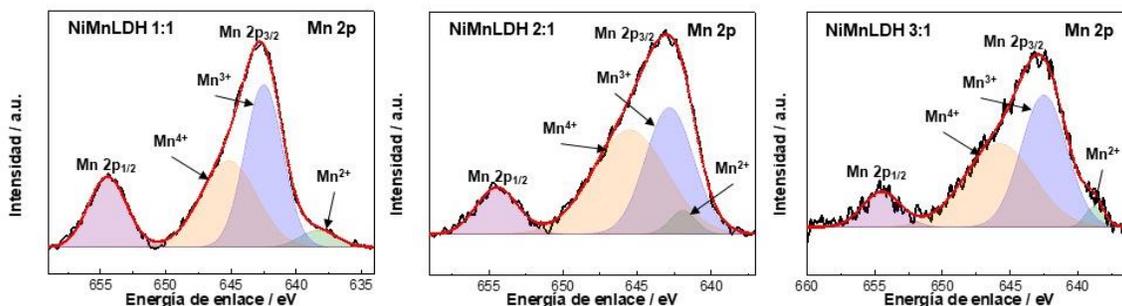


Figura 21. Espectros XPS deconvolucionados de Mn 2p del núcleo para NiMnLDHs sin soporte con diferentes composiciones.

En NiFeLDH y NiMnLDH se encontró también el elemento de O (Fig. 22). Para el NiFeLDH se aprecia el espectro de O1s (Fig. 22a), el cual fue deconvolucionado en cuatro picos, el pico localizado en 529.1 eV es atribuido al oxígeno unido a los metales (O-M), el segundo pico a 530.9 eV es relacionado con el enlace de OH con los metales [103]. Mientras que el tercer pico en 532.2 eV se atribuye a las vacancias de oxígeno (Ov) y el último pico a 532.9 eV al agua molecular absorbida [56, 104, 105]. Los análisis de XPS indicaron que la naturaleza química del NiFeLDH no cambió con la variación de la composición de Ni/Fe. Aunque la cantidad de Ov no sufrió un cambio significativo con la relación de Ni/Fe, eso es bueno, ya que una gran cantidad de Ov puede ocasionar una absorción demasiado fuerte de O^* ocasionando un paso limitante en la reacción y mejorando la actividad hacia la OER [106]. Debido a la estrecha relación entre la estructura y las propiedades electrónicas, la deformación generada por el aumento del contenido de Ni desestabilizó la interacción O-M [107], ya que la distancia del enlace metal-oxígeno se modifica y, por tanto, el debilitamiento de este enlace debería tener un impacto directo en la actividad para las reacciones de oxígeno.

En el NiMnLDH se aprecia el espectro de O 1s (Fig. 22b). También presento cuatro picos el primero localizado en 529.9 eV atribuyéndose al oxígeno unido a los metales (O-M), el segundo pico a 531.4 eV es relacionado con el enlace de OH con los metales [56, 108, 109]. El tercero en 532.2 eV se atribuye a las vacancias de oxígeno (Ov) y el cuarto pico

a 532.9 eV al agua molecular absorbida [56, 104, 108-110]. Con este análisis se aprecia que no cambio la naturaleza química del NiMnLDH con la variación de la composición de Ni/Mn. Pero lo que si sufrió un cambio con la relación de Ni/Mn fue el Ov, esto puede hacer que el material no sea tan activo para la OER. Por esto una moderada cantidad de Ov, ayuda a mostrar una actividad significativa para la OER [106].

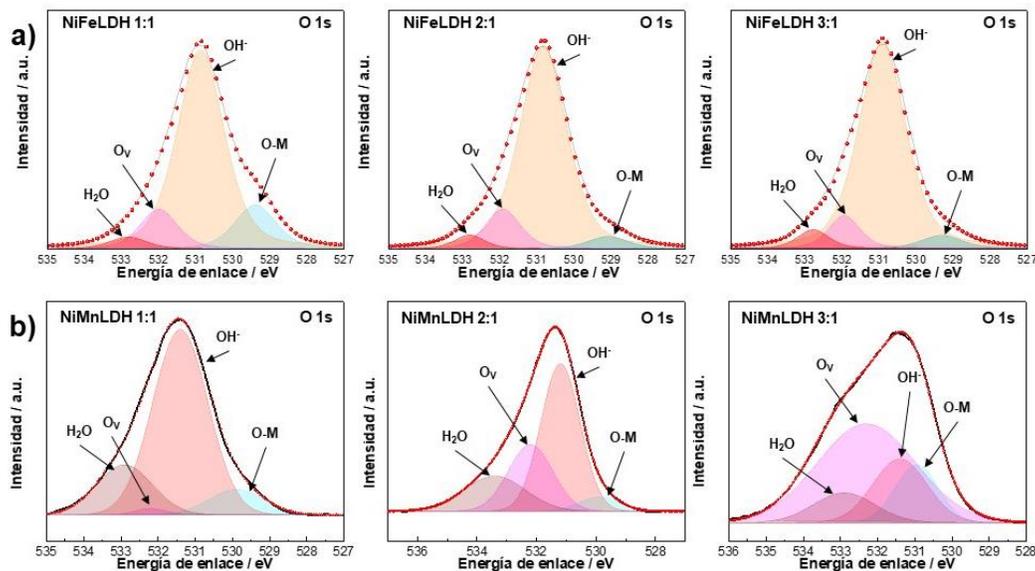


Figura 22. Espectros XPS deconvolucionados de O 1s a) NiFeLDH y b) NiMnLDH sin soporte con diferentes composiciones.

Caracterización electroquímica

Los materiales de NiFeLDH fueron evaluados en primer lugar para la OER en medio alcalino (Fig. 23), donde estos materiales presentaron una alta actividad, presentando un potencial inicial de 1.44 V vs. RHE con una variación de 2 y 4 mV entre los materiales. Se encontraron densidades de corriente de hasta 300 mA cm^{-2} para el material NiFeLDH 2:1 y 3:1. El potencial para obtener 10 mA cm^{-2} fue similar para todos los materiales de NiFeLDH (Fig. 23b), presentando una ligera variación menor a 5 mV encontrando este potencial cerca de 1.5 V vs. RHE. Estos materiales presentan un sobrepotencial ($\eta_{@10 \text{ mA cm}^{-2}}$) alrededor de 270 mV, mientras que el sobrepotencial entre el de inicio y el termodinámico se obtiene 210 mV siendo altamente competitivo con otros materiales LDH reportados [104]. Se obtuvieron las pendientes de Tafel de 56, 44 y 37 mV dec^{-1} para los NiFeLDH 1:1, 2:1 y 3:1 respectivamente (Fig. 23c). Se aprecia una disminución de las pendiente de Tafel indicando una mejora en la OER [111], siendo el NiFeLDH 3:1 el

material más activo. Esto permitió que disminuyera la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de 6.20 a 5.43 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ (Fig. 23d). Esta disminución de la R_{ct} nos indica una buena cinética para la OER [112] por parte del NiFeLDH 3:1.

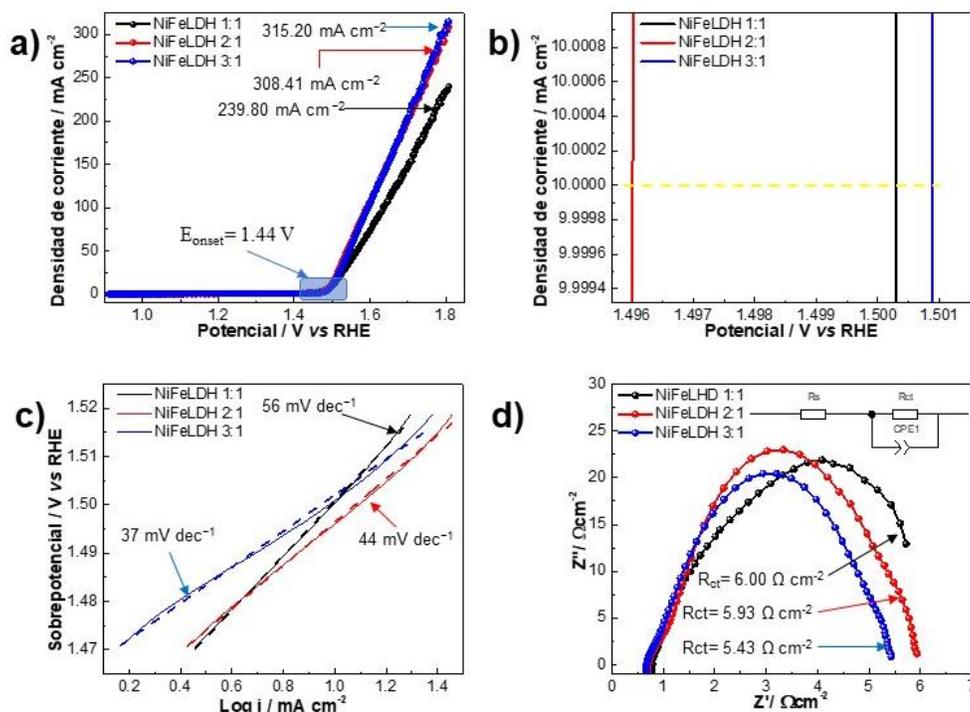


Figura 23. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para NiFeLDH (velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹). b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm⁻² durante la OER. c) Diagrama de Tafel y d) Diagrama de Nyquist para la OER. El circuito equivalente y las resistencias resultantes a la transferencia de carga aparecen en el recuadro para los NiFeLDH con diferentes composiciones.

Tabla 5. Materiales basados en LDH reportados para la OER en medio alcalino (1 M KOH).

Material	Sobrepotencial (mV)	Referencia
NiCo LDH/filtro de grafito	249	[113]
Co LDH estructura tipo flor	300	[114]
NiCo LDH/ZnCo ₂ O ₄	260	[115]
V-dopado NiFe LDH	254	[116]
NiFeLDH 3:1	210	Este trabajo

Posteriormente lo que se hace es cambiar el co-metal de Fe por Mn, para evaluar su actividad electrocatalítica para la OER (Fig. 24). Con base en la literatura ya reportada, se sabe que el co-metal Mn tiene buena actividad para la OER y la ORR [23]. La densidad de corriente más alta fue de $100.20 \text{ mA cm}^{-2}$ para el material NiMnLDH 3:1, con un potencial inicial de 1.50 V vs. RHE variando de 2 a 3 mV entre estos materiales (Fig. 24a). El potencial para obtener 10 mA cm^{-2} fue de 1.57 V vs. RHE con una ligera variación de 3 a 6 mV con respecto a los demás materiales. Posteriormente se muestran las pendientes de Tafel 120 , 113 y 106 mV dec^{-1} para los NiMnLDH 1:1, 2:1 y 3:1 respectivamente (Fig. 24c). Donde se observa que la pendiente de Tafel va disminuyendo, esto quiere decir que hay una mejora para la OER [111], con estos podemos mencionar que el NiMnLDH 3:1 el material más activo. Además, se aprecia una disminución en la R_{ct} de 60.13 a $32.11 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ (Fig. 24d). Estos presentaron también una actividad para la OER, pero no tan alta como los de NiFeLDH.

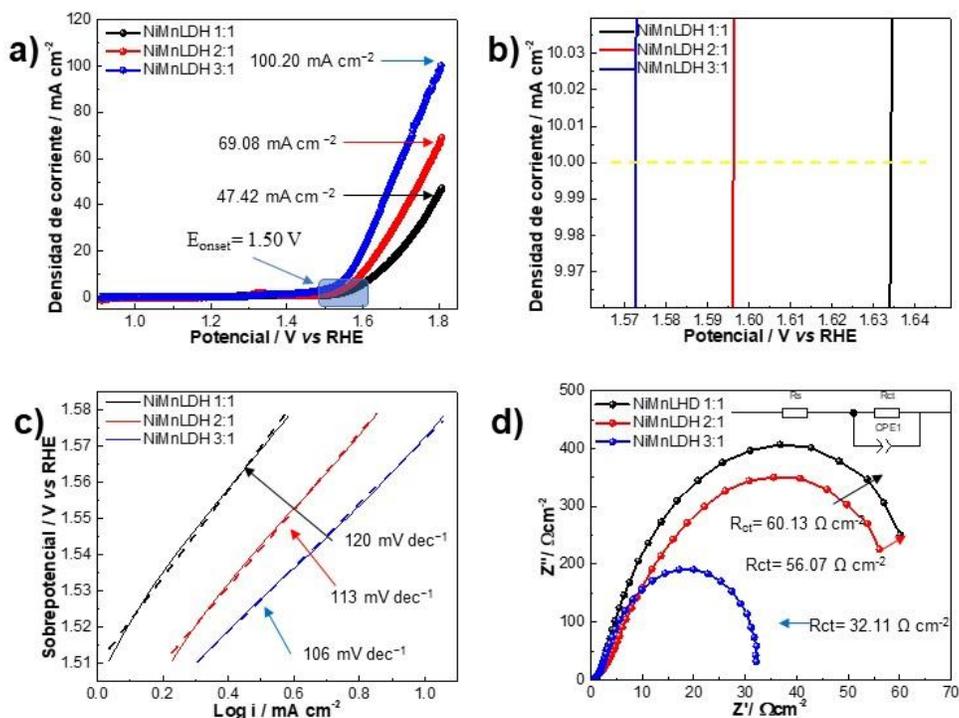


Figura 24. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para NiMnLDH (velocidad de barrido: 5 mV s^{-1}). b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm^{-2} durante la OER. c) Diagrama de Tafel y d) Diagrama de Nyquist para la OER. El circuito equivalente y las resistencias resultantes a la transferencia de carga aparecen en el recuadro para los NiMnLDH con diferentes composiciones.

Se aprecia que para la OER el NiFeLDH 3:1 y NiMnLDH 3:1 fueron las composiciones más activas. Se comparan los resultados obtenidos de estos materiales en la Tabla 6, observando con la adición del co-metal de Mn el E_{onset} y el potencial para obtener 10 mA cm^{-2} se desplazan a potenciales más anódicos. Además, que se aprecia una diferencia significativa entre las pendientes de Tafel y la R_{ct} , indicando que el NiFeLDH 3:1 posee una mejora para la OER y una diferencia 3 veces en la densidad de corriente. Por ende, el material más activo es el NiFeLDH 3:1 de entre los materiales sintetizados.

Tabla 6. Comparación de la actividad electrocatalítica de la OER entre NiFeLDH 3:1 y NiMnLDH 3:1.

Muestra	Densidad de Corriente (mA cm^{-2})	E_{onset} (V vs RHE)	Potencial a 10 mA cm^{-2}	Tafel (mV dec^{-1})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Sobrepotencial E_{onset} (mV)
NiFeLDH 3:1	315.2	1.48	1.50	37	5.43	250
NiMnLDH 3:1	100.2	1.50	1.57	106	32.11	270

Estos resultados indicaron la modificación del co-metal fue más significativa para la OER que la variación del área superficial. Por otro lado, los LDHs presentaron actividad para la ORR, sin embargo, la diferencia de $E_{1/2}$ entre los LDHs y el Pt/C fue lo suficiente significativa 268 y 208 mV para los materiales de NiFeLDH (Fig. 25a) y NiMnLDH (Fig. 25b) respectivamente. Indicando que se tiene que mejorar la bifuncionalidad de los LDHs, ya que solo presentan una buena actividad para la OER, pero aún falta mejorar la actividad en la ORR.

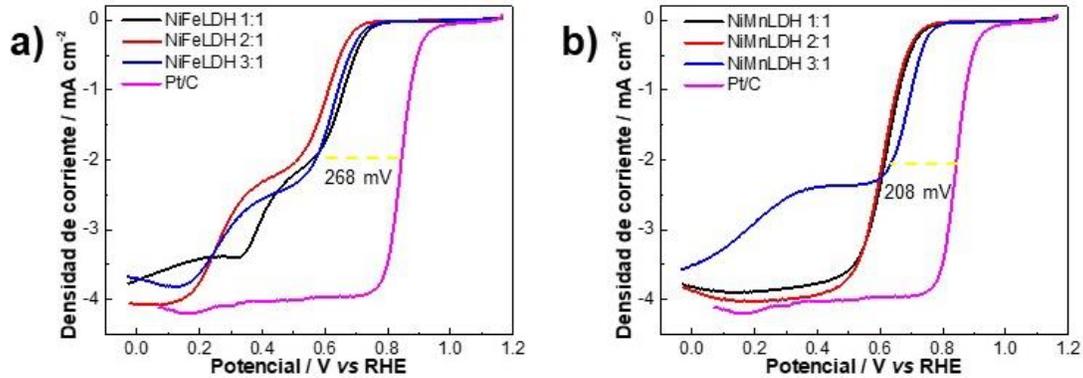


Figura 25. Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno en 0.1 M KOH a 1600 rpm para a) NiFeLDH y b) NiMnLDH (diferentes composiciones) (velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹).

Se observa el efecto del co-metal (Fe y Mn), donde el Fe presenta una actividad significativa para la OER, pero para la ORR no presenta una actividad tan considerable. Mientras el Mn obtiene una menor diferencia en el $E_{1/2}$ con respecto al Fe para la ORR, pero para la OER no presenta una mejora en la actividad. Por tal motivo se utilizó la ingeniería superficial en el NiFeLDH 3:1 y NiMnLDH 3:1 ya que fueron las composiciones más activas.

**Caracterización fisicoquímica/electroquímica de
LDHs modificados a través de ingeniería de
defectos**

Caracterización fisicoquímica

El patrón de XRD para los materiales NiFeLDH y NiMnLDH EG (Fig. 26) confirma que posee la estructura de LDH con sus picos característicos. Pero se aprecia que la cristalinidad de estos disminuye por algún defecto en la superficie de los materiales. Esto se puede apreciar que hubo un ensanchamiento en los picos de los materiales de LDH EG. También se aprecia que el tamaño cristallito disminuye para estos materiales, para el NiFeLDH EG tiene un tamaño de 1.60 nm y el NiMnLDH EG 2.42 nm. Donde los LDH anteriores presentan un tamaño superior al de estos materiales.

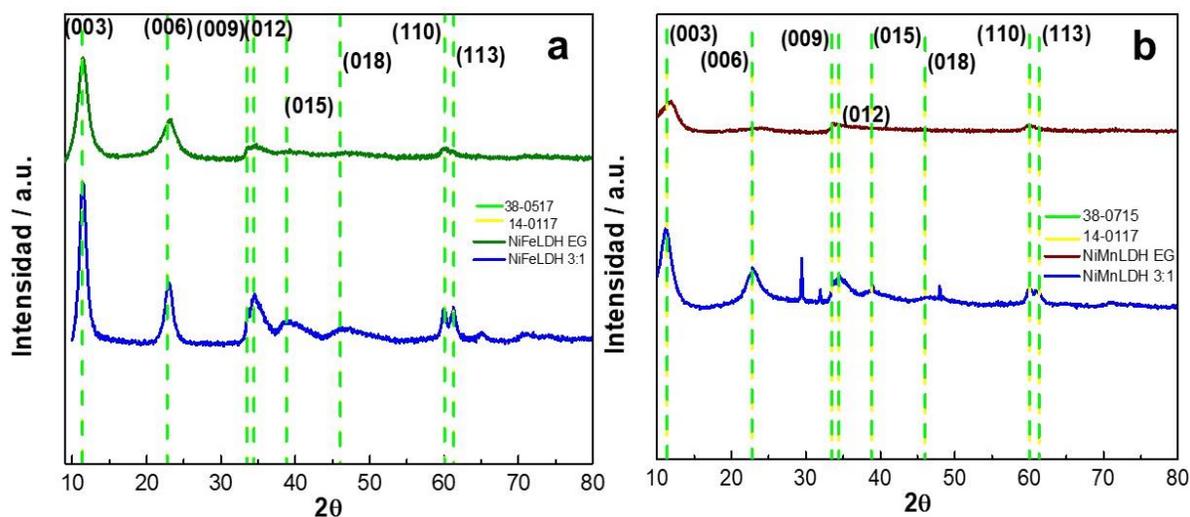


Figura 26. Difractogramas de XRD de los materiales de a) NiFeLDH EG y b) NiMnLDH EG sin soporte.

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 (Fig. 27) revelaron que los materiales sintetizados con EG, poseen la misma isoterma e histéresis que los anteriores materiales. En el caso del NiFeLDH EG la promoción de defectos superficiales disminuye el área superficial BET de $79.49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (NiFeLDH 3:1) a $51.74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el NiFeLDH EG. Pero en el caso del NiMnLDH EG ocurrió el caso contrario aumento el área superficial BET de $49.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (NiMnLDH 3:1) a $63.01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el NiMnLDH EG. En el tamaño de poro se aprecia el mismo efecto que en el BET. Esto puede atribuirse a que se produjo un bloqueo de poros, cuando se originaron estos defectos superficiales haciendo que se presentara una disminución en el área BET y el tamaño de poros para el NiFeLDH EG [78]. Pero para el NiMnLDH EG en lugar de ocurrir un bloqueo de poros,

se produjo la formación de poros secundarios y esto se puede observar con el aumento del tamaño de poros del material [117].

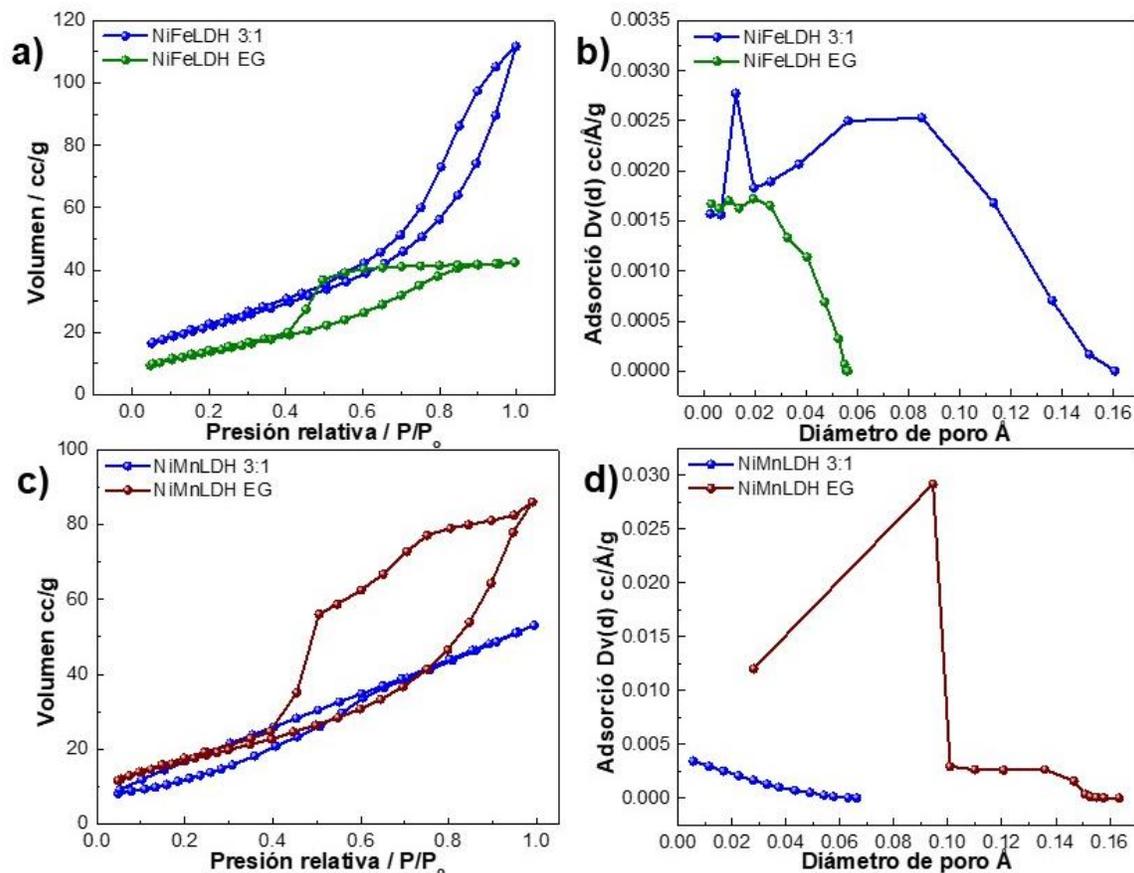


Figura 27. Isothermas de adsorción / desorción de N_2 de a) NiFeLDH EG y c) NiMnLDH EG y distribución de tamaño de poro de b) NiFeLDH EG d) NiMnLDH EG sin soporte.

Los resultados de XPS indicaron que se mantuvieron las mismas especies de Ni y Fe tras la inducción de los defectos superficiales. En el caso de NiFeLDH EG (Fig. 28), el análisis químico para la especie de O reveló que la inducción de vacantes de oxígeno disminuye el contenido atómico de oxígeno del 75.25 % (NiFeLDH 3:1) al 57.4 % (NiFeLDH EG). Donde se aprecian las mismas especies ya mencionadas en la Fig. 20 [56, 103-105].

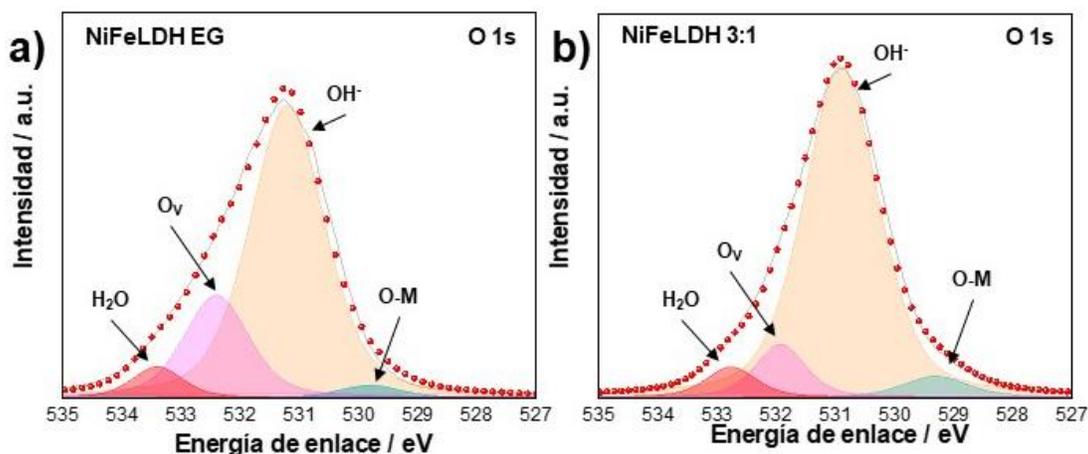


Figura 28. Espectro XPS deconvolucionado de O 1s del material a) NiFeLDH EG comparándolo con el b) NiFeLDH 3:1.

En resumen, estos resultados fisicoquímicos validan que el uso de etilenglicol durante la síntesis de LDHs permite promover defectos superficiales como las vacancias de oxígeno sin comprometer la obtención de LDHs 2D. Además, cuando se adiciona el etilenglicol se aprecia en XRD una disminución en la cristalinidad del LDH, esto puede ser ocasionado por un defecto superficial, ya que se observa la disminución del tamaño de cristalito por ende se aprecia un ensanchamiento de los picos. A diferencia de los materiales que no se les adiciona EG, estos presentan un mayor tamaño de cristalito y más definidos los picos. Se aprecia una modificación en el área superficial BET, para el NiFeLDH EG se aprecia una disminución del área y para el NiMnLDH EG un aumento en esta, esto puede ser ocasionado por algún defecto en la superficie.

Caracterización electroquímica

El NiFeLDH EG mostró una actividad similar al NiFeLDH 3:1 para la reacción de evolución de oxígeno (Fig. 29a) esto se ve reflejado en la densidad de corriente obtenida, pero en el potencial de inicio presento un menor potencial de 1.43 V vs. RHE. Mientras que la pendiente de Tafel fue de 61 mV dec^{-1} para el NiFeLDH EG (Fig. 29b). El $\eta_{@10 \text{ mA cm}^{-2}}$ fue de 200 mV, que fue ligeramente inferior al obtenido por el NiFeLDH 3:1. En la prueba de EIS el material NiFeLDH EG presentó una R_{ct} de $2.55 \Omega \text{ cm}^{-2}$ (Fig. 29c), indicando que se produjo una mejor transferencia de electrones por eso se observa una disminución en este parámetro. Además, el NiFeLDH EG mostró una actividad superior a la del catalizador comercial IrO_2/C , que alcanzó 10 mA cm^{-2} a 1.46 V vs. RHE, mientras

que su densidad de corriente fue 2.71 veces mayor. La prueba de estabilidad reveló que los tres materiales mostraron un aumento de la densidad de corriente después de aplicar sus respectivos potenciales para alcanzar 10 mA cm^{-2} (Fig. 29d), este fenómeno se asocia típicamente a una activación electroquímica [118]. Después de transcurrir 30k s, la densidad de corriente disminuyó para el comercial IrO_2/C y el NiFeLDH 3:1, mientras que la del NiFeLDH EG se mantuvo en aumento. Una vez que pasaron 24 horas, la densidad de corriente para el material comercial era un 70 % menor que la inicial, mientras que para los otros materiales la densidad de corriente aumentó, demostrando una estabilidad superior. De este modo la introducción de defectos superficiales no solo mejora la cinética de la reacción, sino que también la estabilidad a tiempos prolongados.

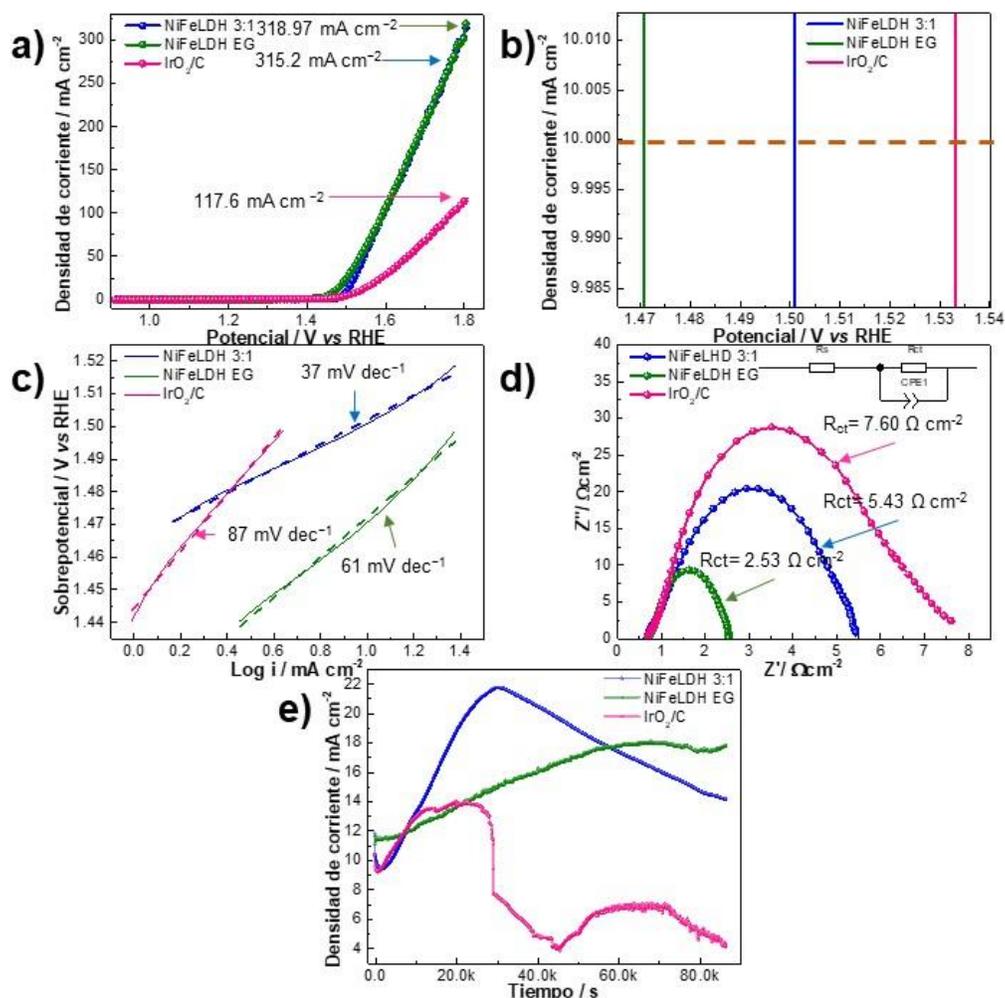


Figura 29. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para NiFeLDH EG (velocidad de barrido: 5 mV s^{-1}), b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm^{-2} durante la OER, c) Diagrama de Tafel, d) Diagrama de Nyquist para la OER y e) Prueba de estabilidad para la OER realizada a los potenciales necesarios para alcanzar 10 mA cm^{-2} .

El NiMnLDH EG presentó una actividad para la reacción de evolución de oxígeno (Fig. 30a), similar al NiMnLDH 3:1 en densidad de corriente, potencial de inicio y un $\eta_{@10 \text{ mA cm}^{-2}}$. Con una pendiente de Tafel de 89 mV dec^{-1} para el NiMnLDH EG (Fig. 30b). En la prueba de EIS el NiFeLDH EG presentó una disminución en la R_{ct} de 27.72 (Fig. 30c), esto se puede atribuir a que el material presentó una mejor transferencia de electrones por eso se obtuvo ese valor. Comparándolo contra el catalizador comercial IrO_2/C , mostró una densidad de corriente de 1.15 veces menor. Posteriormente se realizó la prueba de estabilidad, donde muestra que los tres materiales incrementaron su densidad de corriente cuando se aplicó sus respectivos potenciales para alcanzar 10 mA cm^{-2} (Fig. 30d), esto puede atribuirse a una activación electroquímica [118]. Después de transcurrir 30k s, la densidad de corriente disminuyó para el comercial IrO_2/C . Pero en el caso de los otros materiales estos al inicio presentan una disminución en su densidad de corriente, con el transcurso del tiempo empiezan a incrementar su corriente (activación electroquímica) [118]. Una vez que transcurrieron 24 h, se aprecia que los materiales sintetizados (NiFeLDH EG y NiFeLDH 3:1) mostraron una densidad de corriente mayor que la inicial, mostrando una mayor estabilidad en comparación a la del IrO_2/C , el cual presentó un 70 % menor que la inicial. Corroborando el efecto de los defectos superficiales, siendo que aparte de mejorar la cinética de la reacción, también la estabilidad a tiempos prolongados.

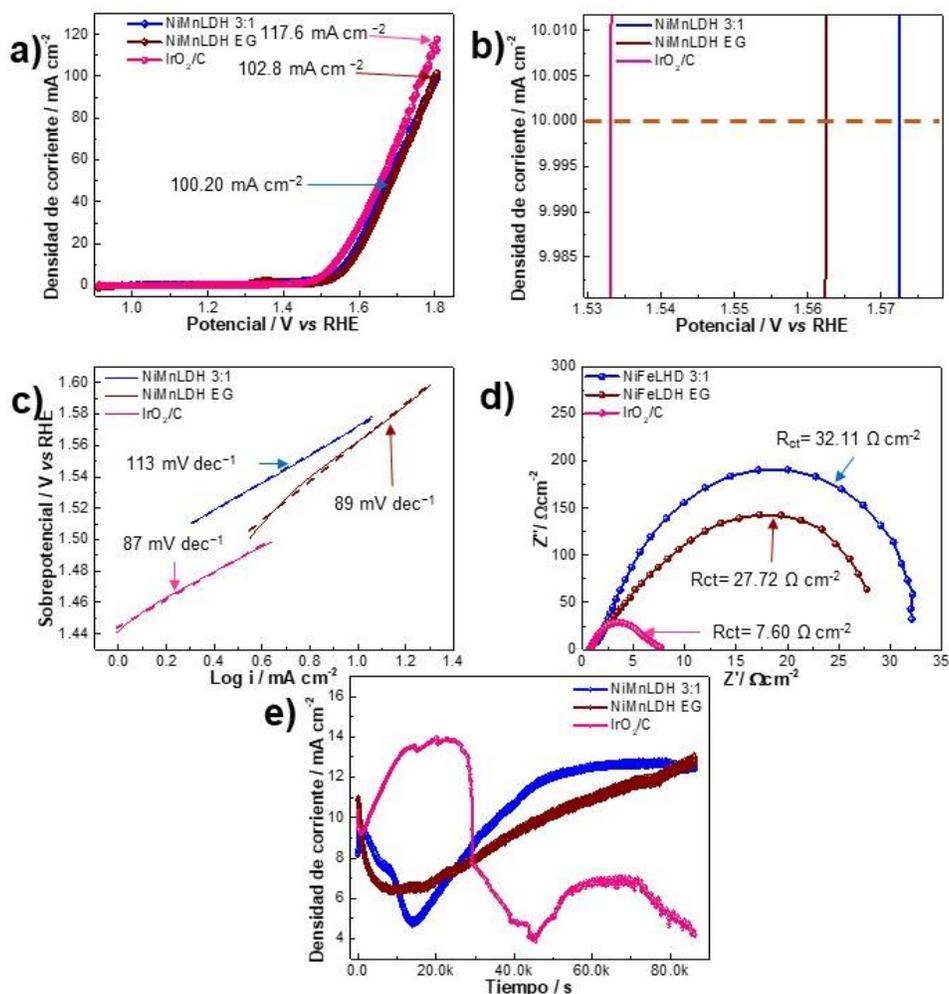


Figura 30. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para NiMnLDH EG (velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹), b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm⁻² durante la OER, c) Diagrama de Tafel, d) Diagrama de Nyquist para la OER y e) Prueba de estabilidad para la OER realizada a los potenciales necesarios para alcanzar 10 mA cm⁻².

Con estos resultados se observó, que con la introducción de defectos superficiales hay un incremento en la actividad y una buena estabilidad para la OER. Pero para el caso de la actividad en la ORR, sigue habiendo una diferencia entre los LDHs y el Pt/C lo suficiente significativa de 243 y 284 mV para los materiales de NiFeLDH (Fig. 31a) y NiMnLDH (Fig. 31b) respectivamente, mostrando que se necesita mejorar la bifuncionalidad de los LDHs, ya que estos solo siguen presentando una buena actividad para la OER, pero para la OER aún falta mejorar su actividad.

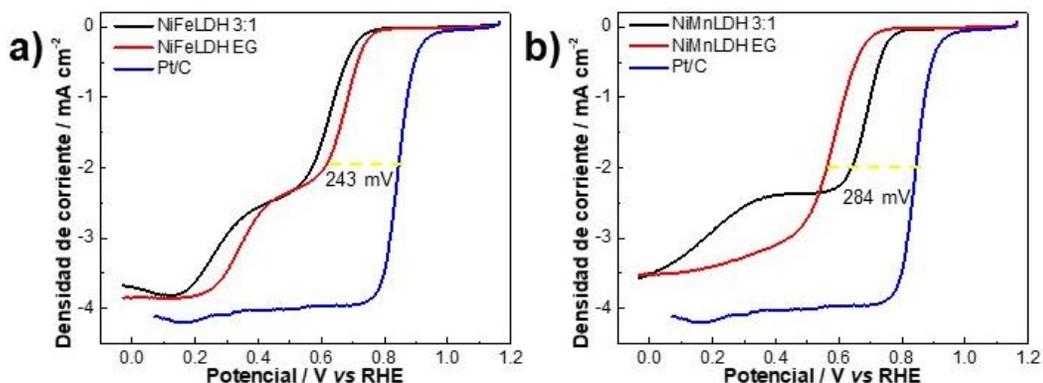


Figura 31. Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno en 0.1 M KOH a 1600 rpm para a) NiFeLDH y b) NiMnLDH (velocidad de barrido: 5 mV s^{-1}).

Con los resultados obtenidos, se aprecia que el efecto del co-metal y la introducción de defectos superficiales ha mejorado la actividad solamente para la OER. Donde se aprecia que el NiFeLDH EG muestra una mejora en la densidad de corriente, el potencial inicial, la resistencia a la transferencia de carga y en la estabilidad, a diferencia del NiMnLDH EG que no presenta una mejor actividad. Pero para la ORR los LDH no presentan una actividad tan significativa, por esto se requiere el empleo de un soporte basado en un material de carbono dopado con nitrógeno, ya que se sabe que estos poseen una buena actividad para la ORR [12]. Y con esto lograr una bifuncionalidad en los materiales NiFeLDH EG y NiMnLDH EG.

**Caracterización fisicoquímica/electroquímica de
LDHs modificados a través de ingeniería de
interface**

Caracterización fisicoquímica

Con ayuda de micrografías de TEM, se observaron los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (N-CNTG), los cuales presentan diámetros menores a 100 nm (Fig. 32a). Posteriormente con los espectros de XPS, se encontró la especie de N 1s (Fig. 32b), el cual se puede deconvolucionar en tres picos; piridínico (398.4 eV), pirrólico (399.9 eV) y grafitico (401.3 eV) [94, 119, 120]. Donde se aprecia que el grupo piridínico es el más abundante en este soporte, se ha observado que el aumento de la actividad para la ORR está relacionado con el grupo piridínico [121]. Las micrografías de los materiales (NiFeLDHEG/N-CNTG y NiMnLDHEG/N-CNTG) revelaron que los N-CNTG están cubiertos por nanoplacas (Fig. 32c).

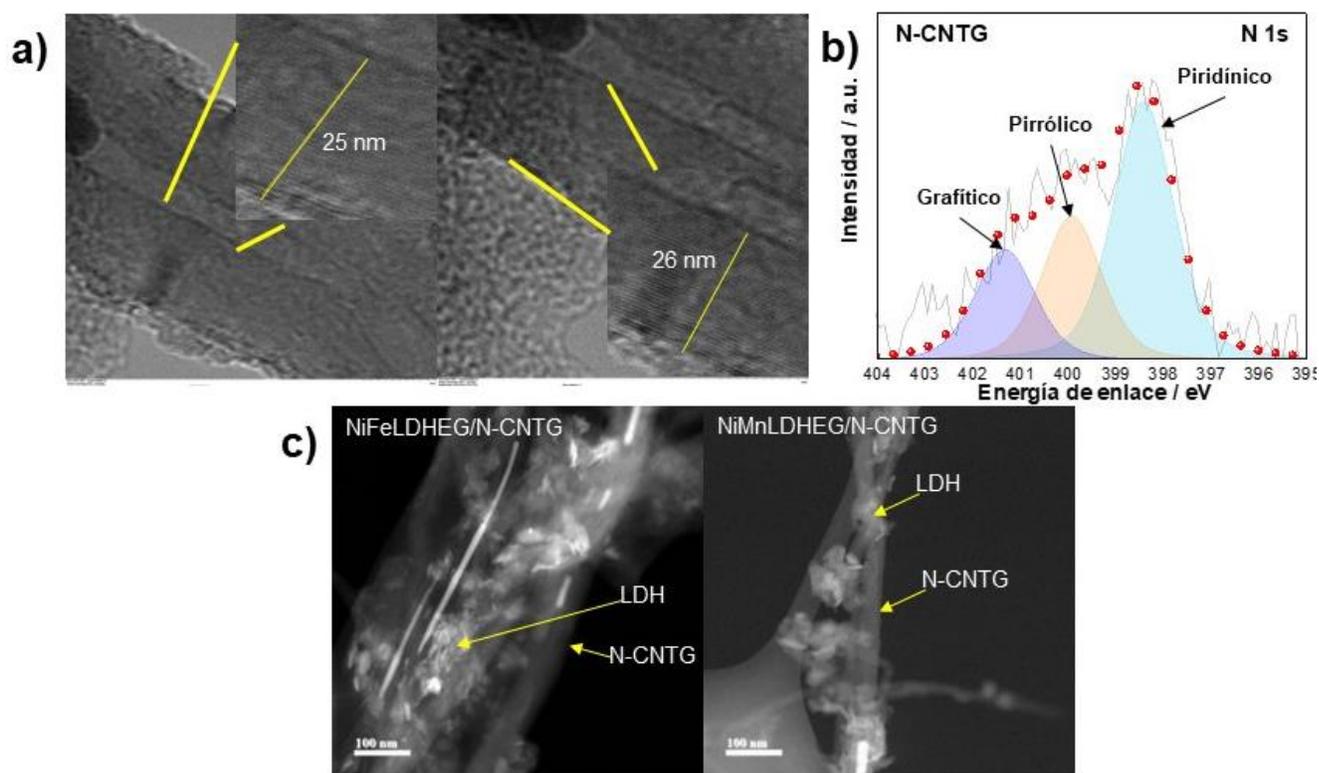


Figura 32. a) Micrografías TEM de N-CNTG, b) Espectros XPS deconvolucionados de N 1s de N-CNTG y c) Micrografías TEM de NiFeLDHEG/N-CNTG y NiMnLDHEG/N-CNTG.

Caracterización electroquímica

Los materiales fueron evaluados primero en la OER en medio alcalino (Fig. 33). Se encontraron densidades de corriente de hasta 188 mA cm^{-2} para el NiFeLDHEG/N-CNTG y 181 mA cm^{-2} para el NiMnLDHEG/N-CNTG (Fig. 33a). Además, un potencial para obtener 10 mA cm^{-2} de 1.51 mV similar entre los materiales de LDH. Se obtuvieron pendientes de Tafel (Fig.33b) de 81 y 82 mV dec^{-1} para NiFeLDHEG/N-CNTG y NiMnLDHEG/N-CNTG respectivamente, obteniendo $\eta_{@10 \text{ mA cm}^{-2}}$ alrededor de 210 mV siendo competitivo con otros materiales de LDH reportados [104]. Los valores de R_{ct} obtenidos a partir de los gráficos de Nyquist (Fig. 33c) indicaron una mejora en la actividad de los LDH sintetizados. Se observó que los materiales NiFeLDHEG/N-CNTG y NiMnLDHEG/N-CNTG presentaron una actividad superior a la de los catalizadores comerciales (IrO_2/C y Pt/C), que obtuvieron un potencial inicial de 1.44 V vs. RHE , mientras que sus densidades de corriente fueron 1.6 y 6.9 veces mayor que IrO_2/C y Pt/C respectivamente. Se realizó la prueba de estabilidad (Fig. 33d), en la cual se realizó al aplicar sus respectivos potenciales para alcanzar 10 mA cm^{-2} . El NiFeLDHEG/N-CNTG fue el material más estable para la OER, ya que retuvo 64% de su corriente inicial, en comparación al resto de los materiales. El catalizador IrO_2/C , a pesar de ser considerado como uno de los más activos para esta reacción, solo retuvo el 40% de su corriente inicial. Asimismo, se aprecia que el NiFeLDHEG/N-CNTG fue el mejor material para la OER gracias a un efecto sinérgico (de los defectos superficiales y el soporte) [122, 123]. Dando lugar a una mejora en la cinética de la reacción y la estabilidad a tiempos prolongados.

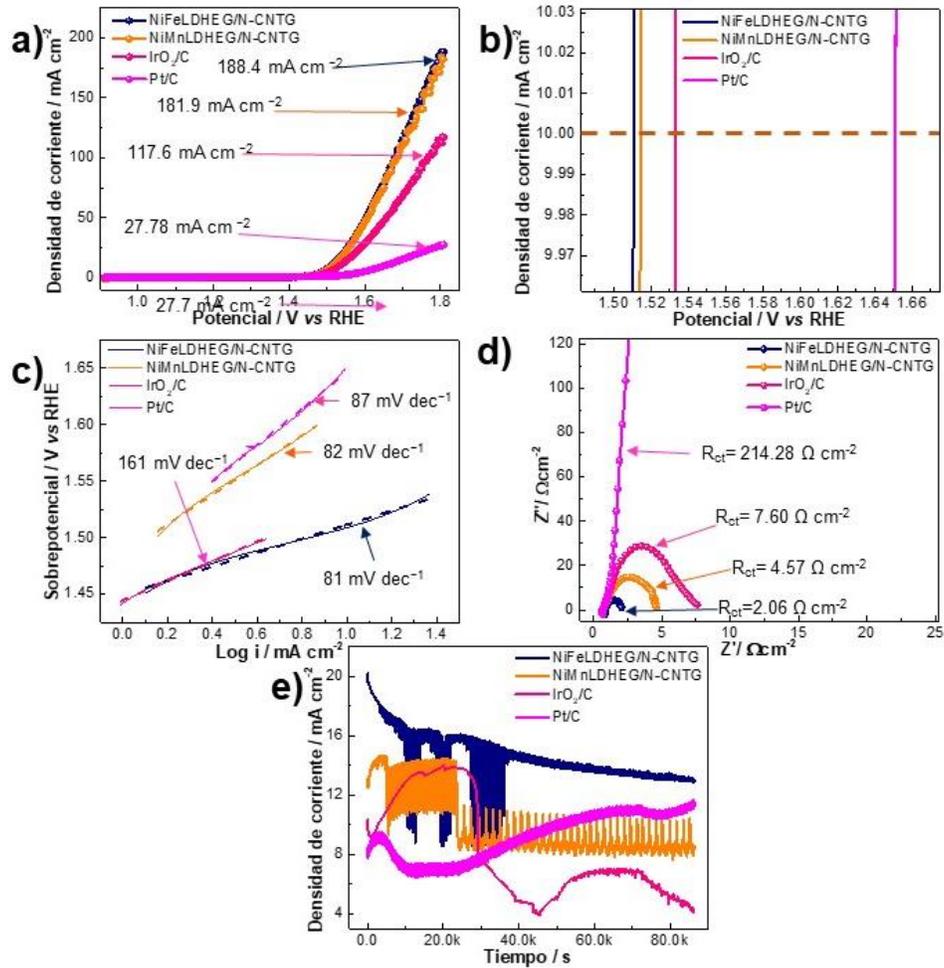


Figura 33. a) Evaluación de la reacción de evolución de oxígeno en 1 M KOH a 1600 rpm para LDHEG/N-CNTG (velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹), b) Un acercamiento a la actividad de estos materiales para alcanzar 10 mA cm⁻² durante la OER, c) Diagrama de Tafel, d) Diagrama de Nyquist para la OER y e) Prueba de estabilidad para la OER realizada a los potenciales necesarios para alcanzar 10 mA cm⁻².

Se utilizó la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE) para la evaluación de los materiales sintetizados en la reacción de reducción de oxígeno (ORR). En la Fig. 34 se muestran los voltamperogramas lineales con una velocidad de 1600 rpm de los materiales utilizados. Anteriormente para la ORR se ha observado que han estado limitados los LDHs sintetizados para esta reacción, por lo que, se promovieron los defectos superficiales y se sustituyó el soporte de carbono por nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (N-CNTG). Así, se observó (Fig. 34a) que la actividad aumentó, obteniendo una densidad de corriente similar a la del catalizador de Pt/C con una diferencia de 95 mV en el E_{1/2}. La pendiente de Tafel (Fig. 34b) refleja el proceso cinético

de un proceso electroquímico en general, una menor pendiente de Tafel provoca un aumento considerable en la densidad de corriente del material en la ORR y la OER [124], siendo el Pt/C con la menor pendiente de Tafel, pero los materiales LDH se acercan al valor obtenido del Pt/C.

Posteriormente se realizó la EIS donde se obtuvo la R_{ct} de los materiales para la ORR (Fig. 34c), indicando la mejora de la actividad de los materiales LDH, la cual se puede atribuir a la mejora de las propiedades electrónicas dando lugar a valores de R_{ct} inferiores en comparación al Pt/C y el IrO_2/C . Por último siendo la ORR una reacción que ocurre a potenciales oxidativos más bajos que la OER era de esperar que; al contrario de la OER, todos los materiales presentaran estabilidad para la ORR (Fig. 34d) por 24 horas. Los materiales LDH presentaron valores de densidades de corriente más elevados que el Pt/C y el IrO_2/C después de 24 horas.

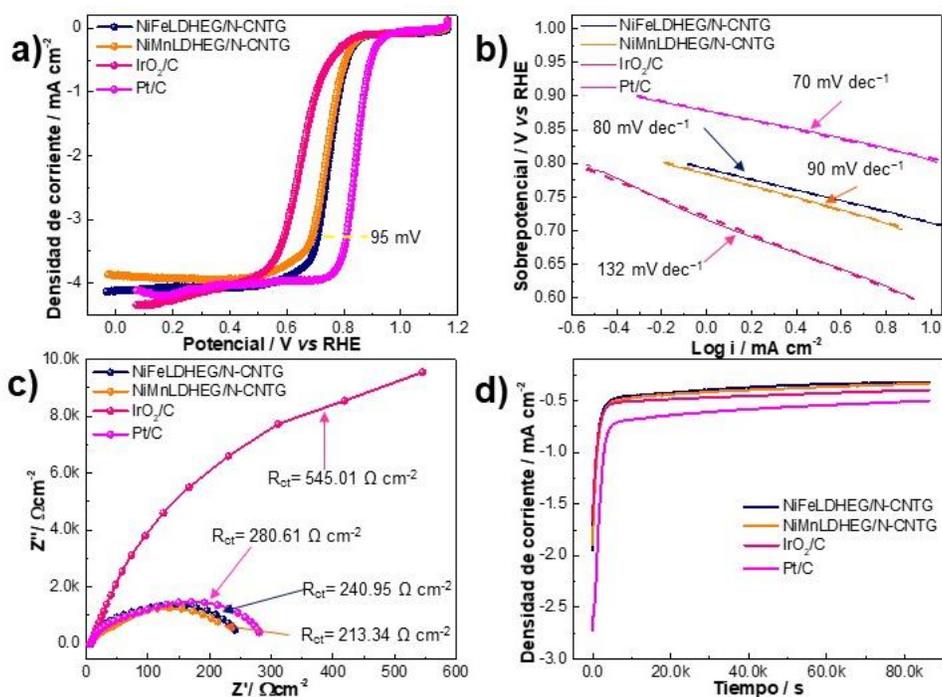


Figura 34. a) Evaluación de la reacción de reducción de oxígeno en 0.1 M KOH a 1600 rpm para LDHEG/N-CNTG (velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹), b) Diagrama de Tafel. c) Diagrama de Nyquist para la OER y d). Prueba de estabilidad para la ORR realizada a los potenciales $E_{1/2}$.

También se realizaron las mediciones del electrodo disco rotatorio para investigar la cinética electroquímica de los materiales sintetizados en la ORR. Las voltamperometrías lineales a diferentes velocidades de rotación (400-2500 rpm) se utilizaron para obtener

el número de electrones con ayuda de Koutecky-Levich (Fig. 35) para los materiales. Basándose en las pendientes, se obtiene el número de transferencia de electrones implicando el proceso de reducción directa si se obtienen $4e^-$ y un proceso de reducción donde puede aparecer el H_2O_2 como subproducto [125]. Los materiales LDH presentan una vía de reacción similar a la del Pt/C ($4e^-$), por lo que podrían reducir directamente el oxígeno a agua [60]. Con esto se aprecia que los materiales sintetizados, lograron obtener una actividad similar a la del Pt/C. Esto fue gracias a la combinación de los defectos superficiales y el soporte (un efecto sinérgico) [122, 123], lo que nos proporcionó una mejora en la densidad de corriente, la pendiente de Tafel, el valor de R_{ct} y la estabilidad similar a la del Pt/C.

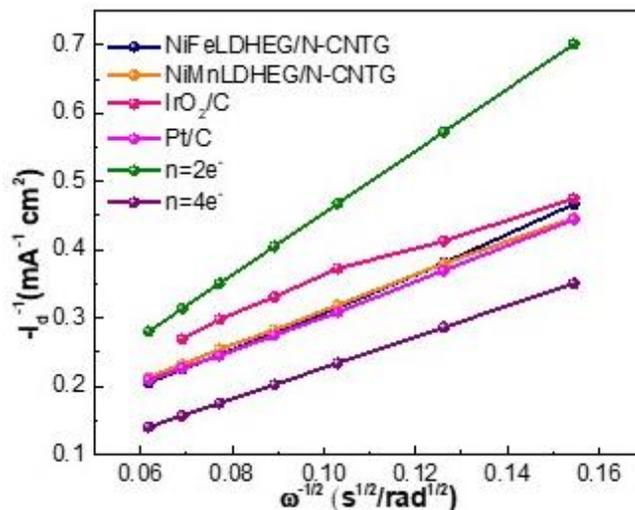


Figura 35. Diagrama de Koutecky-Levich para la determinación del número de electrones transferidos durante la ORR.

Con los resultados obtenidos después de los experimentos en media celda, podemos observar el efecto de la composición de los metales, el efecto del co-metal, la introducción de defectos superficiales y la adición de un soporte (N-CNTG) nos proporcionó un material bifuncional. Esto se puede referirse a un efecto sinérgico [122, 123], donde se aprecia la combinación de todo lo que constituye al material nos proporcionó una actividad superior en comparación al IrO_2/C en la OER. Para la ORR los materiales presentaron una actividad similar al Pt/C, demostrando una mejora en la densidad de corriente, la pendiente de Tafel, el valor de R_{ct} y la estabilidad.

**Evaluación de los electrocatalizadores
bifuncionales basados en LDH modificados por
ingeniería de interface en las baterías
recargables de Zn-aire**

Evaluación electrocatalítica en una batería recargable de Zn-aire

Los potenciales de inicio para la ORR de ambos LDH sintetizados (NiFeLDHEG/N-CNTG y NiMnLDHEG/N-CNTG) fueron de 0.90 y 0.89 V, mientras que para la OER fueron 1.44 y 1.45 V, obteniendo un sobrepotencial entre la OER-ORR (ΔE) de 540 y 560 mV. La diferencia de sobrepotencial entre el potencial para alcanzar 10 mA cm^{-2} para la OER y $E_{1/2}$ para la ORR fue de 720 y 740 mV. Estos valores están entre los reportados recientemente para materiales similares que se pueden observar en la Tabla 7. Inspirado por la buena bifuncionalidad y estabilidad, se motivó a probar la actividad en una batería recargable de Zn-aire (ZAB). Las curvas de polarización (Fig. 36a) presentaron una variación de voltaje entre 1.27 y 1.44 V, donde el uso de 2 mg cm^{-2} de catalizador permitió obtener una densidad de corriente máxima de 89 mA cm^{-2} (a 0.4 V) logrando una densidad de potencia de 35.67 mW cm^{-2} , obteniendo una mayor actividad en comparación con las cargas de 1 y 3 mg cm^{-2} (23.02 y 20.53 mW cm^{-2} , respectivamente), ya que mostró menor pérdida óhmica que los otros materiales, logrando una mayor actividad. Las pruebas de estabilidad a diferentes densidades de corriente de descarga, con el catalizador de 2 mg cm^{-2} requirió menor sobrepotencial para proporcionar las corrientes demandadas (Fig. 36b), lo que puede atribuirse a menores pérdidas de polarización y es beneficioso para aplicaciones a largo plazo. Posteriormente se compararon los dos LDH sintetizados contra el Pt/C, donde se observa que la referencia obtuvo un mayor potencial en la batería de 1.53 V en comparación los otros materiales (1.44y 1.47 V, respectivamente). Esto está relacionado con el potencial de inicio del Pt/C para la ORR, el cual disminuye las pérdidas de polarización en la ZAB en contraste los con LDH sintetizados (Fig. 36c). Sin embargo, el NiFeLDHEG/N-CNTG con una carga de masa 2 veces mayor alcanzo una densidad de potencia similar al Pt/C. En términos de capacidad para suministrar las corrientes demandadas (Fig. 36d) el NiFeLDHEG/N-CNTG requirió menor potencial para proporcionar las corrientes demandadas en contraste al Pt/C. Pero en el caso del NiMnLDHEG/N-CNTG se usaron diferentes densidades de corriente de descarga en comparación a los otros materiales, ya que este material no tenía la capacidad de proporcionar esas corrientes. Esto puede estar relacionado a la gran pérdida óhmica que presenta en comparación a los otros dos materiales.

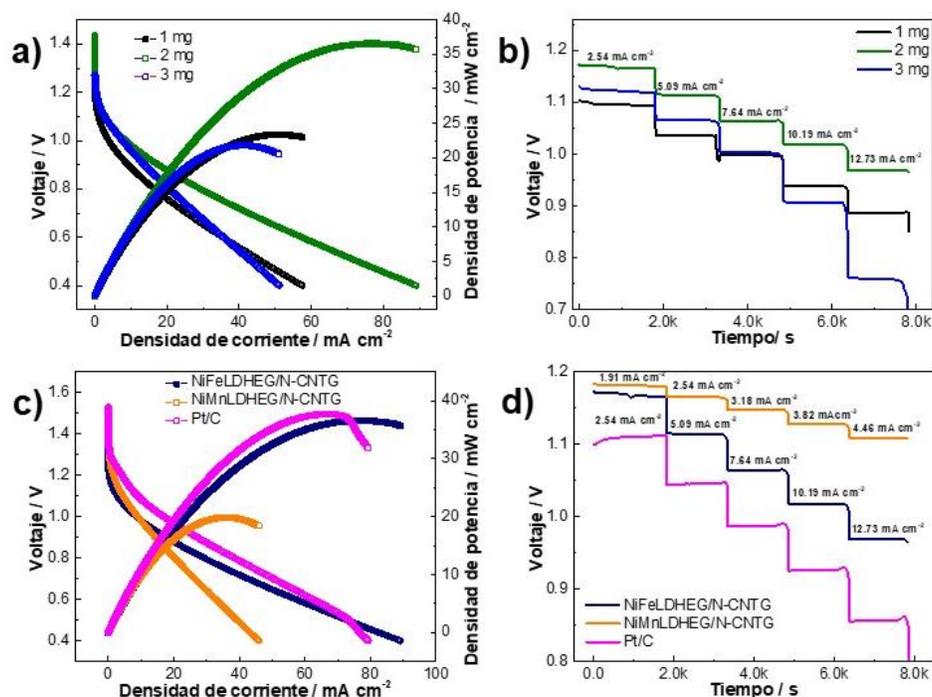


Figura 36. a) Curva de polarización del NiFeLDHEG/N-CNTG, y b) Prueba de estabilidad a diferentes densidades de corriente de descarga, variando la carga de masa de 1 a 3 mg. c) Curva de polarización del NiFeLDHEG/N-CNTG, NiMnLDHEG/ N-CNTG, y d) Prueba de estabilidad a diferentes densidades de corriente de descarga comparándolos con Pt/C.

Tabla 7. Materiales óxidos/hidróxidos metálicos reportados como electrocatalizadores bifuncionales de oxígeno en medio alcalino (OER 1 M KOH/ ORR 0.1 M KOH).

Material	Sobrepotencial mV (E10 mA cm ⁻² , OER-E _{1/2} . ORR)	Referencias
NiCo _{1.75} Fe _{0.25} O ₄ /nanofibras de carbon dopados con N	740	[126]
Espinela Co-Mn-Ni nanorods	880	[127]
MnCo _x O ₄ /MWCNT dopados con N	870	[128]
Espinela Co ₃ O ₄ cúbica defectuosa	783	[129]

Posteriormente se realizó la prueba de carga-descarga (Fig. 37a) galvanostática a 10 mA cm^{-2} (hasta 500 segundos por ciclos de carga/descarga), donde los materiales presentan una diferencia de potencial de carga/descarga inicial de 1.08, 0.9 y 0.95 V, mientras que al final de los ciclos la brecha disminuyó hasta 0.86, 1.09 y 2.45 V (después de aproximadamente 27 horas) NiFeLDHEG/N-CNTG, NiMnLDHEG/N-CNTG y Pt/C, respectivamente. Se observó que para el NiFeLDHEG/N-CNTG inició con una diferencia de potencial alta, esto puede ser una activación electroquímica que se produce en los primeros ciclos, después con el tiempo funciona mejor que al inicio por eso se observa la reducción del potencial final de carga/descarga. El NiMnLDHEG/N-CNTG presenta una menor diferencia de potencial de carga/descarga en el tiempo transcurrido en comparación a la referencia. La ZAB operada con Pt/C presentó una gran variación en su diferencia de potencial hasta el final, se atribuye por una baja actividad en la OER. Pero ambos LDH presentaron una mejor actividad, ya que favorecen más la OER que el Pt/C.

Observando que el catalizador NiFeLDHEG/N-CNTG presentó una mayor actividad en la ZAB en comparación con NiMnLDHEG/N-CNTG, este fue utilizado en aplicaciones prácticas. Donde se utilizó para cargar un móvil de gama baja (Fig. 37b) y fue capaz de proporcionar la energía demanda. También se probó para encender dos diodos emisores de luz (LED, 2 V) los cuales fueron exitosamente alimentados (Fig. 37c), demostrando una prometedora aplicación de la ZAB.

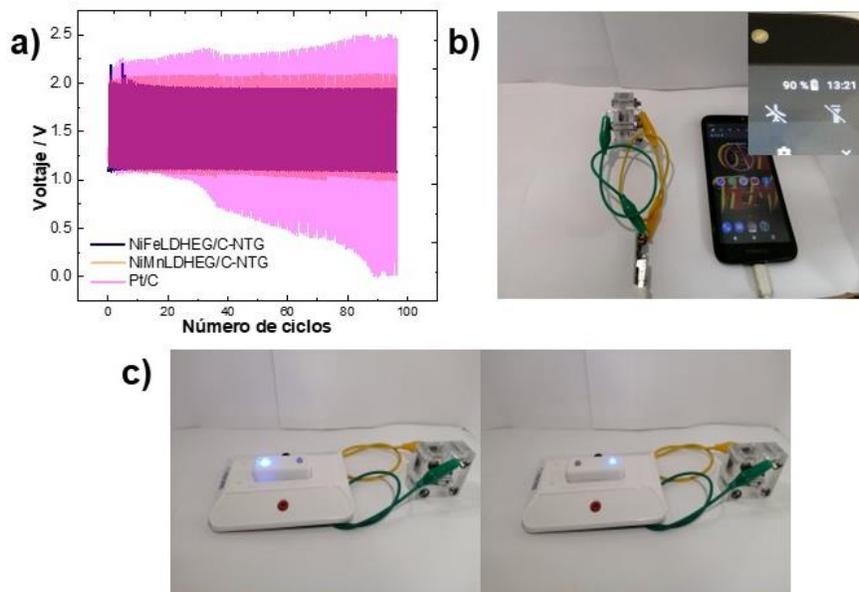


Figura 37. a) Curva de carga/descarga. b) Fotografía de la ZAB operada con el NiFeLDHEG/N-CNTG proporcionando energía a un teléfono móvil. c) Fotografía de la ZAB operada con el NiFeLDHEG/N-CNTG proporcionando energía a LED.

Estos resultados demuestran la actividad catalítica y la estabilidad de los LDH para la ORR y la OER, lo que concuerda con los resultados de las pruebas de media celda.

Conclusiones generales

En este trabajo, se sintetizaron electrocatalizadores defectuosos de NiFeLDH y NiMnLDH soportados en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno añadiendo vacancias de oxígeno a través de una mezcla de etilenglicol con agua mediante una ruta sencilla y económica de método de síntesis de un solo paso. El NiFeLDH EG mostró una alta actividad hacia la OER, con un sobrepotencial de 240 mV a 10 mA cm⁻² y con una baja pendiente de Tafel de 61 mV dec⁻¹. Además, presentó una estabilidad superior a la del IrO₂/C (siendo el mejor material para la OER) manteniendo su actividad por 24 horas. Mientras que, el NiFeLDHEG/N-CNTG presentó una gran actividad hacia la ORR, obteniendo un material que se aproxima en densidad de corriente, pendiente de Tafel y estabilidad al Pt/C (siendo el mejor material para la ORR). Asimismo, la actividad para la ORR y la OER permitió alcanzar un ΔE de 720 mV, indicando una buena bifuncionalidad en comparación con otros materiales no nobles metálicos reportados en la literatura. Los resultados obtenidos confirmaron que, la adición de las vacancias de oxígeno y del soporte carbonoso dopado con N mejoraron la actividad del material para las reacciones de oxígeno. Además, el material mostró un destacado rendimiento de recarga en la batería de Zn-aire, proporcionando una buena densidad de corriente y estabilidad en las pruebas de carga/descarga en comparación con el Pt/C, lo que implica una aplicación práctica de este material. Con esto se pudo corroborar que si se cumplió la hipótesis y los objetivos específicos con éxito.

Referencias

- [1] Zhu, K., Shi, F., Zhu, X., & Yang, W. (2020). The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Nano Energy*, 73, 104761.
- [2] Liu, Y. R., Han, G. Q., Li, X., Dong, B., Shang, X., Hu, W. H., & Liu, C. G. (2016). A facile synthesis of reduced Co_3O_4 nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity for oxygen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30), 12976-12982.
- [3] Wang, Z. L., Xu, D., Xu, J. J., & Zhang, X. B. (2014). Oxygen electrocatalysts in metal–air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7746-7786.
- [4] Wu, G., Santandreu, A., Kellogg, W., Gupta, S., Ogoke, O., Zhang, H., & Dai, L. (2016). Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition. *Nano Energy*, 29, 83-110.
- [5] Xiong, X., Cai, Z., Zhou, D., Zhang, G., Zhang, Q., Jia, Y., & Duan, X. (2018). A highly-efficient oxygen evolution electrode based on defective nickel-iron layered double hydroxide. *Science China Materials*, 61(7), 939-947.
- [6] Ma, Y., Zhang, H., Xia, J., Pan, Z., Wang, X., Zhu, G., & Lang, L. (2020). Reduced CoFe_2O_4 /graphene composite with rich oxygen vacancies as a high efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(19), 11052-11061.
- [7] Li, X., Zhao, L., Yu, J., Liu, X., Zhang, X., Liu, H., & Zhou, W. (2020). Water splitting: from electrode to green energy system. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 1-29.
- [8] Fan, G., Li, F., Evans, D. G., & Duan, X. (2014). Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 43(20), 7040-7066.
- [9] Cai, Z., Bu, X., Wang, P., Ho, J. C., Yang, J., & Wang, X. (2019). Recent advances in layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(10), 5069-5089.
- [10] Wang, Y., Yan, D., El Hankari, S., Zou, Y., & Wang, S. (2018). Recent progress on layered double hydroxides and their derivatives for electrocatalytic water splitting. *Advanced Science* 5(8), 1800064.
- [11] Li, W., Wang, D., Zhang, Y., Tao, L., Wang, T., Zou, Y., & Wang, S. (2020). Defect engineering for fuel-cell electrocatalysts. *Advanced Materials*, 32(19), 1907879.
- [12] Jia, Y., Chen, J., & Yao, X. (2018). Defect electrocatalytic mechanism: concept, topological structure and perspective. *Materials Chemistry Frontiers*, 2(7), 1250-1268.
- [13] Chen, T. W., Anushya, G., Chen, S. M., Kalimuthu, P., Mariyappan, V., Gajendran, P., & Ramachandran, R. (2022). Recent Advances in Nanoscale Based Electrocatalysts for Metal-Air Battery, Fuel Cell and Water-Splitting Applications: An Overview. *Materials*, 15(2), 458.
- [14] Gür, T. M. (2018). Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy & Environmental Science*, 11(10), 2696-2767.
- [15] Olabi, A. G., Onumaegbu, C., Wilberforce, T., Ramadan, M., Abdelkareem, M. A., & Al-Alami, A. H. (2021). Critical review of energy storage systems. *Energy*, 214, 118987.

- [16] Chen, M., Zhang, Y., Xing, G., Chou, S. L., & Tang, Y. (2021). Electrochemical energy storage devices working in extreme conditions. *Energy & Environmental Science*, 14(6), 3323-3351.
- [17] Wang, H. F., & Xu, Q. (2019). Materials design for rechargeable metal-air batteries. *Matter*, 1(3), 565-595.
- [18] Wang, C., Yu, Y., Niu, J., Liu, Y., Bridges, D., Liu, X., & Hu, A. (2019). Recent progress of metal-air batteries—a mini review. *Applied Sciences*, 9(14), 2787.
- [19] Olabi, A. G., Sayed, E. T., Wilberforce, T., Jamal, A., Alami, A. H., Elsaid, K., & Abdelkareem, M. A. (2021). Metal-Air Batteries—A Review. *Energies*, 14(21), 7373.
- [20] Leong, K. W., Wang, Y., Ni, M., Pan, W., Luo, S., & Leung, D. Y. (2022). Rechargeable Zn-air batteries: Recent trends and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154, 111771.
- [21] Li, Y., & Dai, H. (2014). Recent advances in zinc-air batteries. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5257-5275.
- [22] Clark, S., Latz, A., & Horstmann, B. (2018). A review of model-based design tools for metal-air batteries. *Batteries*, 4(1), 5.
- [23] Lee, D. U., Xu, P., Cano, Z. P., Kashkooli, A. G., Park, M. G., & Chen, Z. (2016). Recent progress and perspectives on bi-functional oxygen electrocatalysts for advanced rechargeable metal-air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(19), 7107-7134.
- [24] Ge, X., Sumboja, A., Wu, D., An, T., Li, B., Goh, F. T., & Liu, Z. (2015). Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. *Acs Catalysis*, 5(8), 4643-4667.
- [25] Tahir, M., Pan, L., Idrees, F., Zhang, X., Wang, L., Zou, J. J., & Wang, Z. L. (2017). Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review. *Nano Energy*, 37, 136-157.
- [26] Burke, M. S., Enman, L. J., Batchellor, A. S., Zou, S., & Boettcher, S. W. (2015). Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (oxy) hydroxides: activity trends and design principles. *Chemistry of Materials*, 27(22), 7549-7558.
- [27] Yan, Z., Liu, H., Hao, Z., Yu, M., Chen, X., & Chen, J. (2020). Electrodeposition of (hydro) oxides for an oxygen evolution electrode. *Chemical Science*, 11(39), 10614-10625.
- [28] Ge, X., Sumboja, A., Wu, D., An, T., Li, B., Goh, F. T., & Liu, Z. (2015). Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. *Acs Catalysis*, 5(8), 4643-4667.
- [29] Wang, L., Lin, C., Huang, D., Zhang, F., Wang, M., & Jin, J. (2014). A Comparative Study of Composition and Morphology Effect of $Ni_xCo_{1-x}(OH)_2$ on Oxygen Evolution/Reduction Reaction. *ACS applied materials & interfaces*, 6(13), 10172-10180.
- [30] Kwon, N. H., Kim, M., Jin, X., Lim, J., Kim, I. Y., Lee, N. S., & Hwang, S. J. (2018). A rational method to kinetically control the rate-determining step to explore efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *NPG Asia Materials*, 10(7), 659-669.

- [31] Qian, Y., Hu, Z., Ge, X., Yang, S., Peng, Y., Kang, Z., & Zhao, D. (2017). A metal-free ORR/OER bifunctional electrocatalyst derived from metal-organic frameworks for rechargeable Zn-Air batteries. *Carbon*, 111, 641-650.
- [32] Vij, V., Sultan, S., Harzandi, A. M., Meena, A., Tiwari, J. N., Lee, W. G., & Kim, K. S. (2017). Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions. *Acs Catalysis*, 7(10), 7196-7225.
- [33] Vij, V., Sultan, S., Harzandi, A. M., Meena, A., Tiwari, J. N., Lee, W. G., & Kim, K. S. (2017). Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions. *Acs Catalysis*, 7(10), 7196-7225.
- [34] Hosseini-Benhangi, P. (2016). *Bifunctional oxygen reduction/evolution catalysts for rechargeable metal-air batteries and regenerative alkaline fuel cells* (Doctoral dissertation, University of British Columbia).
- [35] Trotochaud, L., Young, S. L., Ranney, J. K., & Boettcher, S. W. (2014). Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and incidental iron incorporation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(18), 6744-6753.
- [36] Swierk, J. R., Klaus, S., Trotochaud, L., Bell, A. T., & Tilley, T. D. (2015). Electrochemical study of the energetics of the oxygen evolution reaction at nickel iron (oxy) hydroxide catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(33), 19022-19029.
- [37] Klaus, S., Cai, Y., Louie, M. W., Trotochaud, L., & Bell, A. T. (2015). Effects of Fe electrolyte impurities on Ni(OH)₂/NiOOH structure and oxygen evolution activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(13), 7243-7254.
- [38] Chai, G. L., Qiu, K., Qiao, M., Titirici, M. M., Shang, C., & Guo, Z. (2017). Active sites engineering leads to exceptional ORR and OER bifunctionality in P, N Co-doped graphene frameworks. *Energy & Environmental Science*, 10(5), 1186-1195.
- [39] Lu, X., Xue, H., Gong, H., Bai, M., Tang, D., Ma, R., & Sasaki, T. (2020). 2D layered double hydroxide nanosheets and their derivatives toward efficient oxygen evolution reaction. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 1-32.
- [40] Chaillot, D., Bennici, S., & Brendlé, J. (2021). Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 24375-24405.
- [41] Wijitwongwan, R. P., Intasard, S. G., & Ogawa, M. (2019). Preparation of layered double hydroxides toward precisely designed hierarchical organization. *ChemEngineering*, 3(3), 68.
- [42] Theiss, F. L., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2016). Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods—A review. *Applied Surface Science*, 383, 200-213.
- [43] Bukhtiyarova, M. V. (2019). A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 494-506.

- [44] Arrabito, G., Bonasera, A., Prestopino, G., Orsini, A., Mattocchia, A., Martinelli, E., & Medaglia, P. G. (2019). Layered double hydroxides: a toolbox for chemistry and biology. *Crystals*, 9(7), 361.
- [45] Xie, C., Yan, D., Chen, W., Zou, Y., Chen, R., Zang, S., & Wang, S. (2019). Insight into the design of defect electrocatalysts: from electronic structure to adsorption energy. *Materials Today*, 31, 47-68.
- [46] Chen, C., Yang, M., Wang, Q., Buffet, J. C., & O'Hare, D. (2014). Synthesis and characterisation of aqueous miscible organic-layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(36), 15102-15110.
- [47] Chen, C., Wangriya, A., Buffet, J. C., & O'Hare, D. (2015). Tuneable ultra high specific surface area Mg/Al-CO₃ layered double hydroxides. *Dalton Transactions*, 44(37), 16392-16398.
- [48] Ni, X., Kuang, K., Jin, X., Xiao, X., & Liao, G. (2010). Large scale synthesis of porous microspheres of Mg–Al-layerd double hydroxide with improved fire suppression effectiveness. *Solid state sciences*, 12(4), 546-551.
- [49] Liang, H., Gandi, A. N., Xia, C., Hedhili, M. N., Anjum, D. H., Schwingenschlogl, U., & Alshareef, H. N. (2017). Amorphous NiFe-OH/NiFeP electrocatalyst fabricated at low temperature for water oxidation applications. *ACS Energy Letters*, 2(5), 1035-1042.
- [50] Liu, H., Wang, Y., Lu, X., Hu, Y., Zhu, G., Chen, R., & Jin, Z. (2017). The effects of Al substitution and partial dissolution on ultrathin NiFeAl trinary layered double hydroxide nanosheets for oxygen evolution reaction in alkaline solution. *Nano Energy*, 35, 350-357.
- [51] Xiao, Z., Xie, C., Wang, Y., Chen, R., & Wang, S. (2021). Recent advances in defect electrocatalysts: Preparation and characterization. *Journal of Energy Chemistry*, 53, 208-225.
- [52] Wang, L., Lin, C., Huang, D., Zhang, F., Wang, M., & Jin, J. (2014). A Comparative Study of Composition and Morphology Effect of Ni_xCo_{1-x}(OH)₂ on Oxygen Evolution/Reduction Reaction. *ACS applied materials & interfaces*, 6(13), 10172-10180.
- [53] Jia, Y., Jiang, K., Wang, H., & Yao, X. (2019). The role of defect sites in nanomaterials for electrocatalytic energy conversion. *Chem*, 5(6), 1371-1397.
- [54] Li, W., Wang, D., Zhang, Y., Tao, L., Wang, T., Zou, Y., & Wang, S. (2020). Defect engineering for fuel-cell electrocatalysts. *Advanced Materials*, 32(19), 1907879.
- [55] Han, L., Dong, S., & Wang, E. (2016). Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction. *Advanced materials*, 28(42), 9266-9291.
- [56] Liang, H., Jia, H., Lin, T., Wang, Z., Li, C., Chen, S., & Feng, J. (2019). Oxygen-vacancy-rich nickel-cobalt layered double hydroxide electrode for high-performance supercapacitors. *Journal of colloid and interface science*, 554, 59-65.
- [57] Zhou, D., Xiong, X., Cai, Z., Han, N., Jia, Y., Xie, Q., & Duan, X. (2018). Flame-Engraved Nickel–Iron Layered Double Hydroxide Nanosheets for Boosting Oxygen Evolution Reactivity. *Small Methods*, 2(7), 1800083.
- [58] Yan, D., Wang, W., Luo, X., Chen, C., Zeng, Y., & Zhu, Z. (2018). NiCo₂O₄ with oxygen vacancies as better performance electrode material for supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 334, 864-872.

- [59] Houa, C., Houa, Y., Fanb, Y., Zhaia, Y., Wang, Y., Suna, Z., & Wang, J. Oxygen Vacancies Derived Local Build-In Electric Field in Mesoporous Hollow Co₃O₄ Microspheres Promotes High-Performance Li-Ion Batteries.
- [60] Zhan, T., Liu, X., Lu, S., & Hou, W. (2017). Nitrogen doped NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide mesoporous nanosphere as an effective bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 551-558.
- [61] Tang, Y., Allen, B. L., Kauffman, D. R., & Star, A. (2009). Electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotube cups. *Journal of the American Chemical Society*, 131(37), 13200-13201.
- [62] Wang, Z., Jia, R., Zheng, J., Zhao, J., Li, L., Song, J., & Zhu, Z. (2011). Nitrogen-promoted self-assembly of N-doped carbon nanotubes and their intrinsic catalysis for oxygen reduction in fuel cells. *Acs Nano*, 5(3), 1677-1684.
- [63] Sarapuu, A., Kibena-Pöldsepp, E., Borghei, M., & Tammeveski, K. (2018). Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal–nitrogen–carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(3), 776-804.
- [64] Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Saji, S., Kondo, T., & Nakamura, J. (2016). Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, 351(6271), 361-365.
- [65] Xue, X., Yu, F., Peng, B., Wang, G., Lv, Y., Chen, L., & Guo, X. (2019). One-step synthesis of nickel–iron layered double hydroxides with tungstate acid anions via flash nano-precipitation for the oxygen evolution reaction. *Sustainable energy & fuels*, 3(1), 237-244.
- [66] Chen, Y., Xu, C., Hou, Z., Zhou, M., He, B., Wang, W., & Xu, W. (2020). 3D N, S-co-doped carbon nanotubes/graphene/MnS ternary hybrid derived from Hummers' method for highly efficient oxygen reduction reaction. *Materials Today Energy*, 16, 100402.
- [67] Sikander, U., Sufian, S., & Salam, M. A. (2017). A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International journal of hydrogen energy*, 42(31), 19851-19868.
- [68] Benício, L. P. F., Silva, R. A., Lopes, J. A., Eulálio, D., Santos, R. M. M. D., Aquino, L. A. D., & Tronto, J. (2015). Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 39, 1-13.
- [69] Astasio de la Iglesia, C. (2019). Estudio del proceso de adsorción de fosfatos en hidróxidos dobles laminares.
- [70] Klopogge, J. T., Hickey, L., & Frost, R. L. (2004). The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(11), 4047-4057.
- [71] Ríos-León, I., Solano-Polo, C., Rodríguez-Ruiz, J., Espinosa-Fuentes, E., & Meza-Fuentes, E. (2017). Study by infrared spectroscopy and thermogravimetry of the effect of temperature on nickel-aluminum hydrotalcites. *Dyna*, 84(201), 9-16.

- [72] Goh, K. H., Lim, T. T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research*, 42(6-7), 1343-1368.
- [73] Chitravathi, S., Kumar, S., & Munichandraiah, N. (2016). NiFe-layered double hydroxides: a bifunctional O₂ electrode catalyst for non-aqueous Li–O₂ batteries. *RSC advances*, 6(105), 103106-103115.
- [74] Djebbi, M. A., Braiek, M., Namour, P., Amara, A. B. H., & Jaffrezic-Renault, N. (2016). Layered double hydroxide materials coated carbon electrode: new challenge to future electrochemical power devices. *Applied Surface Science*, 386, 352-363. b) Millange, F., Walton, R. I., & O'Hare, D. (2000). Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg–Al–carbonate hydroxalcalite-like compounds. *Journal of Materials Chemistry*, 10(7), 1713-1720.
- [75] Zhao, Y., Li, F., Zhang, R., Evans, D. G., & Duan, X. (2002). Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chemistry of Materials*, 14(10), 4286-4291. b) Chitravathi, S., Kumar, S., & Munichandraiah, N. (2016). NiFe-layered double hydroxides: a bifunctional O₂ electrode catalyst for non-aqueous Li–O₂ batteries. *RSC advances*, 6(105), 103106-103115.
- [76] Zhong, H., Liu, T., Zhang, S., Li, D., Tang, P., Alonso-Vante, N., & Feng, Y. (2019). Template-free synthesis of three-dimensional NiFe-LDH hollow microsphere with enhanced OER performance in alkaline media. *Journal of energy chemistry*, 33, 130-137.
- [77] Jiang, D. B., Jing, C., Yuan, Y., Feng, L., Liu, X., Dong, F., & Zhang, Y. X. (2019). 2D-2D growth of NiFe LDH nanoflakes on montmorillonite for cationic and anionic dye adsorption performance. *Journal of colloid and interface science*, 540, 398-409.
- [78] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [79] Chitravathi, S., Kumar, S., & Munichandraiah, N. (2016). NiFe-layered double hydroxides: a bifunctional O₂ electrode catalyst for non-aqueous Li–O₂ batteries. *RSC advances*, 6(105), 103106-103115.
- [80] Wu, X., Du, Y., An, X., & Xie, X. (2014). Fabrication of NiFe layered double hydroxides using urea hydrolysis—Control of interlayer anion and investigation on their catalytic performance. *Catalysis Communications*, 50, 44-48.
- [81] Jiang, D. B., Jing, C., Yuan, Y., Feng, L., Liu, X., Dong, F., & Zhang, Y. X. (2019). 2D-2D growth of NiFe LDH nanoflakes on montmorillonite for cationic and anionic dye adsorption performance. *Journal of colloid and interface science*, 540, 398-409.
- [82] Zhang, Y., Sun, H. Y., Bai, X., Li, Y., Zhang, J., Zhao, M., & Zhao, Y. (2019). Exfoliation of layered double hydroxides by use of zwitterionic surfactants in aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(6), 811-818.
- [83] Li, Z., Shao, M., An, H., Wang, Z., Xu, S., Wei, M., & Duan, X. (2015). Fast electrosynthesis of Fe-containing layered double hydroxide arrays toward highly efficient electrocatalytic oxidation reactions. *Chemical science*, 6(11), 6624-6631

- [84] Sun, Y., Xu, H., Wang, L., Yu, C., Zhou, J., Chen, Q., & Huang, W. (2021). Ultrathin NiMn layered double hydroxide nanosheets with a superior peroxidase mimicking performance to natural HRP for disposable paper-based bioassays. *Journal of Materials Chemistry B*, 9(4), 983-991.
- [85] Tian, W., Zhang, J., Feng, H., Wen, H., Sun, X., Guan, X., & Yao, Y. (2021). A hierarchical CoP@NiCo-LDH nanoarray as an efficient and flexible catalyst electrode for the alkaline oxygen evolution reaction. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(2), 391-395.
- [86] Xu, K., Huang, X., Liu, Q., Zou, R., Li, W., Liu, X., & Hu, J. (2014). Understanding the effect of polypyrrole and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) on enhancing the supercapacitor performance of NiCo₂O₄ electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(39), 16731-16739.
- [87] Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W., Gerson, A., & Smart, R. S. C. (2009). X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 41(4), 324-332.
- [88] Munonde, T. S., Zheng, H., & Nomngongo, P. N. (2019). Ultrasonic exfoliation of NiFe LDH/CB nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 59, 104716.
- [89] Li, L., Ma, P., Hussain, S., Jia, L., Lin, D., Yin, X., & Wang, L. (2019). FeS₂/carbon hybrids on carbon cloth: a highly efficient and stable counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(7), 1749-1756.
- [90] Cai, Z., Zhou, D., Wang, M., Bak, S. M., Wu, Y., Wu, Z., & Sun, X. (2018). Introducing Fe²⁺ into nickel-iron layered double hydroxide: local structure modulated water oxidation activity. *Angewandte Chemie*, 130(30), 9536-9540.
- [91] Yamashita, T., & Hayes, P. (2008). Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied surface science*, 254(8), 2441-2449.
- [92] Yadav, D. K., Ganesan, V., Sonkar, P. K., & Gupta, R. (2017). Templated Synthesis of Nickel- Iron Layered Double Hydroxide for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation: Towards the Development of Non-Precious-Metal Catalysts. *ChemElectroChem*, 4(12), 3134-3139.
- [93] Han, J., Meng, X., Lu, L., Bian, J., Li, Z., & Sun, C. (2019). Single-atom Fe-N_x-C as an efficient electrocatalyst for zinc-air batteries. *Advanced Functional Materials*, 29(41), 1808872.
- [94] Han, J., Bao, H., Wang, J. Q., Zheng, L., Sun, S., Wang, Z. L., & Sun, C. (2021). 3D N-doped ordered mesoporous carbon supported single-atom Fe-NC catalysts with superior performance for oxygen reduction reaction and zinc-air battery. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280, 119411.
- [95] Zhang, K., & Zou, R. (2021). Advanced Transition Metal-Based OER Electrocatalysts: Current Status, Opportunities, and Challenges. *Small*, 17(37), 2100129.
- [96] Zhang, T., Lu, Y., Wang, J., Wang, Z., Zhang, W., Wang, X., & Guo, L. (2019). Growth of NiMn layered double hydroxides on nanopyramidal BiVO₄ photoanode for enhanced photoelectrochemical performance. *Nanotechnology*, 31(11), 115707.

- [97] Chen, X., He, M., Zhou, Y., He, G., Meng, C., Cheng, Q., & Li, F. (2021). Design of hierarchical double-layer NiCo/NiMn-layered double hydroxide nanosheet arrays on Ni foam as electrodes for supercapacitors. *Materials Today Chemistry*, 21, 100507.
- [98] Wei, Y. J., Yan, L. Y., Wang, C. Z., Xu, X. G., Wu, F., & Chen, G. (2004). Effects of Ni doping on [MnO₆] octahedron in LiMn₂O₄. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(48), 18547-18551.
- [99] Li, X., Zhou, J., Li, X., Xin, M., Cai, T., Xing, W., & Yan, Z. (2017). Bifunctional petaloid nickel manganese layered double hydroxides decorated on a freestanding carbon foam for flexible asymmetric supercapacitor and oxygen evolution. *Electrochimica Acta*, 252, 275-285.
- [100] Lu, Y. T., Chien, Y. J., Liu, C. F., You, T. H., & Hu, C. C. (2017). Active site-engineered bifunctional electrocatalysts of ternary spinel oxides, M_{0.1}Ni_{0.9}Co₂O₄ (M: Mn, Fe, Cu, Zn) for the air electrode of rechargeable zinc–air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(39), 21016-21026.
- [101] Tsai, K. J., Ni, C. S., Chen, H. Y., & Huang, J. H. (2020). Single-walled carbon nanotubes/Ni–Co–Mn layered double hydroxide nanohybrids as electrode materials for high-performance hybrid energy storage devices. *Journal of Power Sources*, 454, 227912.
- [102] Ilton, E. S., Post, J. E., Heaney, P. J., Ling, F. T., & Kerisit, S. N. (2016). XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr) oxides. *Applied Surface Science*, 366, 475-485.
- [103] Li, X., Hu, Q., Xu, Y., Liang, X., Feng, J., Zhao, K., & Tang, K. (2021). Generation of oxygen vacancies in NiFe LDH electrocatalysts by ultrasound for enhancing the activity toward oxygen evolution reaction. *Carbon Resources Conversion*, 4, 76-83.
- [104] Wang, H., Yuan, Y., Gu, J., Jia, Z., Lu, Z., Bai, Z., & Yang, X. (2020). Facile one-pot synthesis of layered double hydroxides nanosheets with oxygen vacancies grown on carbon nanotubes for efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 467, 228354.
- [105] Zhuang, L., Ge, L., Yang, Y., Li, M., Jia, Y., Yao, X., & Zhu, Z. (2017). Ultrathin iron-cobalt oxide nanosheets with abundant oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 29(17), 1606793.
- [106] Wang, Q., Xue, X., Lei, Y., Wang, Y., Feng, Y., Xiong, X., & Li, Y. (2020). Engineering of electronic states on Co₃O₄ ultrathin nanosheets by cation substitution and anion vacancies for oxygen evolution reaction. *Small*, 16(24), 2001571.
- [107] Hwang, J., Feng, Z., Charles, N., Wang, X. R., Lee, D., Stoerzinger, K. A., & Shao-Horn, Y. (2019). Tuning perovskite oxides by strain: Electronic structure, properties, and functions in (electro) catalysis and ferroelectricity. *Materials Today*, 31, 100-118.
- [108] Zhuang, L., Ge, L., Yang, Y., Li, M., Jia, Y., Yao, X., & Zhu, Z. (2017). Ultrathin iron-cobalt oxide nanosheets with abundant oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 29(17), 1606793.
- [109] Tian, T., Zheng, M., Lin, J., Meng, X., & Ding, Y. (2019). Amorphous Ni–Fe double hydroxide hollow nanocubes enriched with oxygen vacancies as efficient electrocatalytic water oxidation catalysts. *Chemical Communications*, 55(8), 1044-1047.

- [110] Ambriz-Peláez, O., Béjar, J., Ramos-Castillo, C. M., Guerra-Balcázar, M., Álvarez-Contreras, L., & Arjona, N. (2022). Defected NiFe layered double hydroxides on N-doped carbon nanotubes as efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air batteries. *Applied Surface Science*, *601*, 154253.
- [111] Zhou, D., Xiong, X., Cai, Z., Han, N., Jia, Y., Xie, Q., & Duan, X. (2018). Flame-Engraved Nickel–Iron Layered Double Hydroxide Nanosheets for Boosting Oxygen Evolution Reactivity. *Small Methods*, *2*(7), 1800083.
- [112] Yuan, Z., Bak, S. M., Li, P., Jia, Y., Zheng, L., Zhou, Y., & Sun, X. (2019). Activating layered double hydroxide with multivacancies by memory effect for energy-efficient hydrogen production at neutral pH. *ACS Energy Letters*, *4*(6), 1412-1418.
- [113] Ye, C., Zhang, L., Yue, L., Deng, B., Cao, Y., Liu, Q., & Sun, X. (2021). A NiCo LDH nanosheet array on graphite felt: an efficient 3D electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in alkaline media. *Inorganic Chemistry Frontiers*, *8*(12), 3162-3166.
- [114] Wang, T. J., Liu, X., Li, Y., Li, F., Deng, Z., & Chen, Y. (2020). Ultrasonication-assisted and gram-scale synthesis of Co-LDH nanosheet aggregates for oxygen evolution reaction. *Nano Research*, *13*(1), 79-85.
- [115] Shamloofard, M., Shahrokhian, S., & Amini, M. K. (2021). Mesoporous nanostructures of NiCo-LDH/ZnCo₂O₄ as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, *604*, 832-843.
- [116] Kong, Y., Wang, Y., Chu, W., & Liu, Z. (2021). Tailoring surface and interface electronic structure of NiFe LDH via V doping for enhanced oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, *885*, 160929.
- [117] Zhang, L., Zhang, X., Shen, L., Gao, B., Hao, L., Lu, X., & Yuan, C. (2012). Enhanced high-current capacitive behavior of graphene/CoAl-layered double hydroxide composites as electrode material for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *199*, 395-401.
- [118] Béjar, J., Álvarez-Contreras, L., Guerra-Balcázar, M., Ledesma-García, J., Arriaga, L. G., & Arjona, N. (2020). Synthesis of a small-size metal oxide mixture based on MoO_x and NiO with oxygen vacancies as bifunctional electrocatalyst for oxygen reactions. *Applied Surface Science*, *509*, 144898.
- [119] Wang, Y., Zhang, G., Ma, M., Ma, Y., Huang, J., Chen, C., & Yan, Z. (2020). Ultrasmall NiFe layered double hydroxide strongly coupled on atomically dispersed FeCo-NC nanoflowers as efficient bifunctional catalyst for rechargeable Zn-air battery. *Science China Materials*, *63*(7), 1182-1195.
- [120] Chen, J. J., Gu, S., Hao, R., Wang, Z. Y., Li, M. Q., Li, Z. Q., & Lu, Z. G. (2022). Co single atoms and nanoparticles dispersed on N-doped carbon nanotube as high-performance catalysts for Zn-air batteries. *Rare Metals*, *41*(6), 2055-2062.
- [121] Rao, C. V., Cabrera, C. R., & Ishikawa, Y. (2010). In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *1*(18), 2622-2627.

- [122] Wang, C., Bai, S., & Xiong, Y. (2015). Recent advances in surface and interface engineering for electrocatalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(9), 1476-1493.
- [123] Luo, M., Sun, W., Xu, B. B., Pan, H., & Jiang, Y. (2021). Interface engineering of air electrocatalysts for rechargeable zinc–air batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(4), 2002762.
- [124] Zhou, D., Cai, Z., Lei, X., Tian, W., Bi, Y., Jia, Y., & Duan, X. (2018). NiCoFe-layered double hydroxides/N-doped graphene oxide array colloid composite as an efficient bifunctional catalyst for oxygen electrocatalytic reactions. *Advanced Energy Materials*, 8(9), 1701905.
- [125] Qian, L., Lu, Z., Xu, T., Wu, X., Tian, Y., Li, Y., & Duan, X. (2015). Ternary layered double hydroxides as high-performance bifunctional materials for oxygen electrocatalysis. *Advanced energy materials*, 5(13), 1500245.
- [126] Wang, A., Hu, Y., Wang, H., Cheng, Y., Thomas, T., Ma, R., & Wang, J. (2021). Activating inverse spinel NiCo₂O₄ embedded in N-doped carbon nanofibers via Fe substitution for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Materials Today Physics*, 17, 100353.
- [127] Wang, Q., Xue, Y., Sun, S., Yan, S., Miao, H., & Liu, Z. (2019). Facile synthesis of ternary spinel Co–Mn–Ni nanorods as efficient bi-functional oxygen catalysts for rechargeable zinc-air batteries. *Journal of Power Sources*, 435, 226761.
- [128] Li, G. L., Cheng, G. C., Yang, B. B., Liu, C. D., Yuan, L. F., Chen, W. W., ... & Hao, C. (2018). One-step construction of porous mixed spinel-type MnCo_xO₄/NCNT as an efficient bi-functional oxygen electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19451-19459.
- [129] Su, Y., Liu, H., Li, C., Liu, J., Song, Y., & Wang, F. (2019). Hydrothermal-assisted defect engineering in spinel Co₃O₄ nanostructures as bifunctional catalysts for oxygen electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 799, 160-168.

Anexos

Congresos

- XII Simposio de Investigación Química en la Frontera. En línea, noviembre 2021. Hidróxidos dobles laminares soportados sobre nanoestructuras de carbono dopadas como electrocatalizadores bifuncionales de las reacciones de oxígeno
- XXI INTERNATIONAL CONGRESS OF THE MEXICAN HYDROGEN SOCIETY. En línea, septiembre 2022. NiFe layered double hydroxides with high surface area and defected surface as bifunctional electrocatalysts for zinc-air batteries.

Artículos científicos publicados

Applied Surface Science 601 (2022) 154253



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Full Length Article

Defected NiFe layered double hydroxides on N-doped carbon nanotubes as efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air batteries



Oscar Ambriz-Peláez^a, José Béjar^b, C.M. Ramos-Castillo^c, Minerva Guerra-Balcázar^c, Lorena Álvarez-Contreras^{b,*}, Noé Arjona^{a,**}

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro C.P. 76703, Mexico

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua C. P. 31136, Mexico

^c Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro C. P. 76010, Mexico