

**“SÍNTESIS DE CARBONO DOPADO CON
HETEROÁTOMOS (N, P) A PARTIR DE POLIANILINA
PARA SU USO EN BATERÍAS PRIMARIAS DE ZN-
AIRE”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q.M. ÁNGEL CHÁVEZ HERNÁNDEZ

DIRIGIDA POR:

DR. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

JUNIO, 2024

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:
I.Q.M. Ángel Chávez Hernández

DIRIGIDA POR:
Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

CO-DIRIGIDA POR:
Dra. Minerva Guerra Balcázar

SINODALES

Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Presidente

Firma

Dr. Francisco Mherande Cuevas Muñiz
Secretario

Firma

Dra. Lorena Álvarez Contreras
Vocal

Firma

Dra. Irma Robles Gutiérrez
Suplente

Firma

RESUMEN

Las baterías primarias Zn-aire son dispositivos atractivos para el almacenamiento de energía debido a que cuentan con varias ventajas sobre otros sistemas como los ión-Li como mayor densidad energética, menos dañinas al ambiente, más seguridad, menor costo. Asimismo, una ventaja substancial es el empleo del oxígeno del aire para llevar a cabo el proceso de reducción y así completar el proceso electroquímico. Sin embargo, la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) presenta una velocidad de reacción muy lenta, además de una dependencia al Platino para llevar a cabo eficientemente la reacción. Por ello, la investigación se ha enfocado a la sustitución de Pt por electrocatalizadores más económicos y viables como son a) metales menos nobles que Pt, b) mezclas de metales de transición y c) materiales libres de metales. El presente trabajo aborda la síntesis de un material que recae en la tercera clasificación, donde se sintetiza polianilina como precursor de un material carbonoso, el cual es modificado por la adición de ácido fítico como fuente de fósforo para obtener un material electrocatalizador dopado con heteroátomos de N y P. Resultados BET, FTIR y Raman indicaron que 6 h de síntesis es suficiente para obtener polianilina tipo esmeraldina. Esta polianilina fue calcinada a diferentes temperaturas, encontrando que la mejor temperatura en términos de área superficial fue 900 °C (601.9 m²/g). El material calcinado a 900 °C y dopado con N y P presentó resultados comparables a los del Pt/C en pruebas de media celda para la reducción de oxígeno, teniendo potenciales de inicio y de media onda de 0.91 V y 0.76 V (contra 1.03 V y 0.88 V para Pt/C). En las pruebas de estabilidad en modo batería ZAB, este material resultó ser más de dos veces más estable que el Pt/C (37.6 vs. 16.4 h para Pt/C).

ABSTRACT

Primary Zn-Air batteries are attractive devices for energy storage due to the they have many advantages over other systems such as Li-ion including higher energy density, more eco-friendly, more safety in operation, lower cost. Additionally, a substantial advantage is the use of oxygen from air to take the reduction process and thus, to complete the electrochemical setup. However, the oxygen reduction reaction displays sluggish reaction kinetics as well as a dependence to Pt to carry efficiently the ORR. For this reason, the research has been focused on the substitution of Pt for more unexpensive and affordable electrocatalysts like a) more affordable noble metals like silver, b) mixtures of transition metal oxides, and c) metal-free materials. The present thesis aims on the synthesis of a carbonaceous metal-free material, which is obtained by synthesizing polyaniline as carbon precursor, and this material was then modified with phytic acid as phosphorus source to obtain a N, P-doped carbon electrocatalyst. BET, FTIR and Raman results indicated that 6 h as synthesis time was enough to obtain emeraldine polyaniline. Then, it was calcined at different temperatures finding that the best as function of surface area was 900°C (601.9 m²/g). The calcined material at 900°C with N, P heteroatoms displayed similar electrocatalytic activity for ORR than Pt/C in half-cell tests, presenting onset and half-cell potentials of 0.91 and 0.76 V (Pt/C displayed 1.03 and 0.88 V, respectively). During the stability tests in the ZAB, it was found that N,P-doped C presented twice the durability than Pt/C (37.6 vs. 16.4 h).



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Walter Noé Velázquez Arjona y la codirección de la Dra. Minerva Guerra Balcázar (UAQ), y fue financiado a través del proyecto Ciencia de Frontera 39569.

IMPACTO SOCIAL DEL PROYECTO DE TESIS

La viabilidad de la fabricación de baterías Zn-Aire, respaldada por la accesibilidad del zinc como un metal económicamente viable, plantea un impacto de gran alcance en comunidades con recursos limitados. Específicamente, aquellas que carecen de un suministro eléctrico constante para llevar a cabo actividades diarias y disfrutar de comodidades esenciales que dependen de dispositivos de almacenamiento de energía. Esta tecnología podría transformar la forma en que la energía llega a comunidades alejadas de la red principal eléctrica, suministrando energía para calefacción, sistemas de radio y televisión, también para dispositivos médicos promoviendo su desarrollo económico y teniendo un impacto positivo en el día a día.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por el apoyo incondicional en este proyecto, con sus preguntas, aportes y cariño ilimitado durante esta etapa.

Al Dr. Walter por permitirme entrar en este proyecto y por tener la confianza y darme el apoyo para presentar el trabajo en diferentes congresos. También con toda su guía en temas técnicos y académicos.

A mis compañeros de laboratorio, cada momento de frustración y enojo era más llevadero a su lado y el apoyo y compañerismo que nos tenemos es algo que muy pocas veces se puede conseguir en un ambiente laboral o académico. También, gracias por siempre poner café a todas h, todos los días.

A mi pareja, Marimar, por siempre escuchar mis quejas, logros y fallas con mucha atención e interés en lo que hacía.

Índice de Contenido

Introducción	13
Objetivo general	15
Objetivos específicos	15
Hipótesis	15
Marco teórico	16
1. Baterías Metal-Aire	16
1.2. Baterías Zn-Aire	17
2. Electrocatalizadores para baterías Zn-Aire	20
2.1. Aleación de Pt y Pt para ORR	20
2.2. Óxido de metal de transición	21
2.3. Perovskitas, óxidos tipo espinelas y estructurados por capas	21
2.4. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos	21
2.5. Materiales libres de metal	22
3. Ingeniería de defectos en electrocatálisis	22
3.1. Definición y clasificación de defectos	24
3.1.1. Defectos puntuales	24
3.1.2. Defectos lineales	25
3.1.3. Defectos planares	25
3.1.4. Defectos en bulto	25
3.2. Construcción de defectos	25
4. Materiales carbonosos dopados con heteroátomos	26
4.1. Dopaje con nitrógeno	27
4.2. Dopaje con azufre	27
4.3. Dopaje con fósforo	28
4.4. Dopaje con múltiples heteroátomos	28
Metodología	30
1. Síntesis de material carbonoso	31
1.1. Dopaje con fósforo	33
2. Calcinación de polianilina	34
3. Caracterización	35
3.1. Caracterización electroquímica	35
4. BET	36
5. SEM	36
6. EDS	37
7. XPS	37
8. Espectroscopía Raman	38
9. Voltamperometría lineal de disco rotatorio	38
10. Cronoamperometría	40
Resultados y discusión	41
Evaluación de tiempo de síntesis	42
Evaluación de la temperatura de tratamiento térmico	47
Evaluación de la adición de ácido fítico	61
Evaluación en batería primaria Zn-Aire	67
Conclusiones	76
Referencias	77

Índice de Figuras

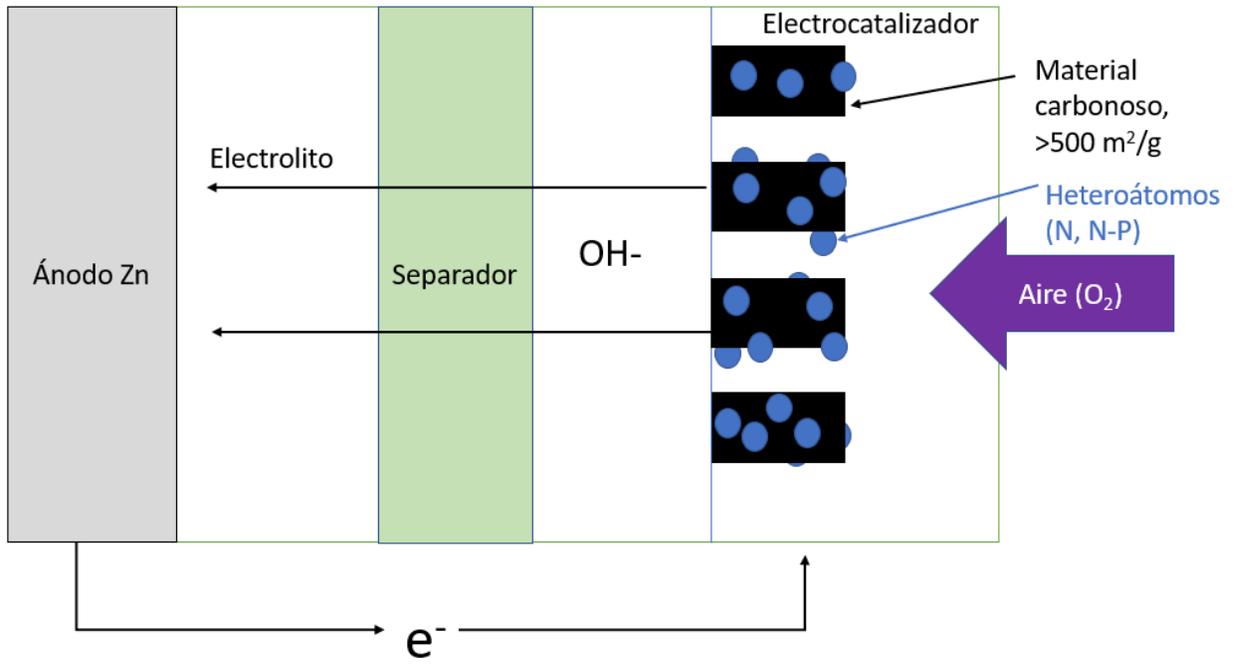
Resumen gráfico	12
Figura 1. Deferentes arreglos de baterías Metal-Aire: a) Al-Aire, b) Li-Aire, c) Zn-Aire, d) Si-Aire	17
Figura 2. Principio y reacciones de una batería Zn-aire	18
Figura 3. Dopaje de estructura carbonosa y sus usos en la catálisis de reacciones	23
Figura 4. Construcción de defectos triples (arriba) (F. Li et al., 2018a), defectos por intercalación (abajo)	26
Figura 5. Estados de oxidación de la polianilina	31
Figura 6. Reacción de polimerización oxidativa de anilina	32
Figura 7. Dispersiones de PANI calcinada en diferentes solventes. (De izquierda a derecha: agua, isopropanol, etanol y tolueno)	34
Figura 8. Perfiles en voltamperometría lineal. a) Perturbación aplicada. b) Respuesta de la corriente contra potencial. c) Perfil de concentraciones de la especie electroactiva	39
Figura 9. Espectros FTIR de PANI sintetizada a 6, 8 y 24 h	42
Figura 10. Espectros Raman de PANI sintetizada a 6, 8 y 24 h	43
Figura 11. Isotermas BET de adsorción/desorción	43
Figura 12. Micrografías SEM de PANI sintetizada a diferentes tiempos. a) PANI6h, b) PANI8h y c) PANI24h	44
Figura 13. Análisis de EDS para PANI6h	45
Figura 14. Análisis de EDS para PANI8h	45
Figura 15. Análisis de EDS para PANI24h	46
Figura 16. Perfiles electroquímicos de PANI a 6, 8 y 24 h de síntesis	47
Figura 17. Imágenes SEM de PANI antes y después de calcinar	48
Figura 18. Espectros infrarrojo de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas	49
Figura 19. Espectros Raman de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas	50
Figura 20. Difractogramas de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas	51
Figura 21. Isotermas BET de adsorción/desorción para PANI6h calcinada a diferentes temperaturas	52
Figura 22. Espectros XPS de PANI calcinada a diferentes temperaturas. Funcionalidades de nitrógeno: Piridínico (verde), Pirrólico (rosa), Grafítico (azul), Óxido Piridínido (rojo)	53
Figura 23. Perfiles electroquímicos de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas en nitrógeno y oxígeno	55
Figura 24. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido para PANI6h a diferentes temperaturas de calcinación	57
Figura 25. Gráficas de corriente vs velocidad de barrido	58
Figura 26. Voltamperometrías de barrido lineal de los materiales carbonosos calcinados a diferentes temperaturas	59
Figura 27. Voltamperometría de barrido lineal de Pt/C	60
Figura 28. Espectro infrarrojo de PANI6h con ácido fítico calcinada a 900°C	61
Figura 29. Espectro Raman de PANI6h con ácido fítico calcinada a 900°C	62
Figura 30. Isoterma BET de adsorción/desorción para PANI6h_900°C N/P	62
Figura 31. Imagen SEM de PANI6h_900°C	63

Figura 32. Espectros XPS de alta resolución para PANI6h_900°C N/P. (arriba) N _{1s} , (abajo) P _{2p}	64
Figura 33. Difractogramas de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas y PANI6h_900°C N/P	65
Figura 34. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido (izquierda) y gráfica de corriente vs velocidad de barrido (derecha) para PANI6h_900°C N/P	65
Figura 35. Voltamperometrías de barrido lineal de PANI6h_900°C Ácido fítico/Ácido sulfúrico (1:1)	66
Figura 36. Gráficos de Koutechy-Levich para PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P	66
Figura 37. Comparación de voltamperometrías de barrido lineal a 1600 rpm para PANI6h_900°C y Pt/C	67
Figura 38. Fotografía de batería ensamblada usada para las pruebas	68
Figura 39. Espectroscopías de impedancia electroquímica para las baterías con cátodos de PANI6h_900°C (izquierda) y PANI6h_900°C N/P (derecha)	68
Figura 40. Voltamperometrías lineales de las baterías con cátodo de PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P	69
Figura 41. Descargas de escalera para la PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P	70
Figura 42. Pruebas de estabilidad galvanostática para baterías con cátodo de PANI6h_900°C, PANI6h_900°C N/P y Pt/C	71
Figura 43. Micrografías por espectroscopía de barrido electrónico del ánodo de Zn para la batería con el cátodo de PANI6h_900°C	72
Figura 44. Imágenes EDS del ánodo de Zn para la batería con el cátodo de PANI6h_900°C	72
Figura 45. Micrografías por espectroscopía de barrido electrónico del ánodo de Zn para la batería con el cátodo de PANI6h_900°C N/P	73
Figura 46. Imágenes EDS del ánodo de Zn para la batería con el cátodo de PANI6h_900°C N/P	74
Figura 47. Patrones de difracción de rayos X para los ánodos de Zn usados en las baterías con PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P como cátodos y sus cartas cristalográficas	75

Índice de Tablas

Tabla 1. Condiciones de síntesis para PANI	32
Tabla 2. Áreas superficiales de PANI a diferentes tiempos de síntesis	44
Tabla 3. Contenidos de C, O y S para la PANI sintetizada a diferentes tiempos	46
Tabla 4. Relación de intensidades de banda D y G, distancia entre defectos y densidad de defectos por centímetro cuadrado en muestras carbonosas	50
Tabla 5. Áreas superficiales de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas	52
Tabla 6. Porcentajes atómicos de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas	54
Tabla 7. Capacitancias y áreas electroactivas de PANI a diferentes temperaturas	58

Resumen gráfico



Introducción

Dado que los dispositivos eléctricos y electrónicos se han vuelto partes esenciales de la sociedad, esta es dependientes de sus fuentes de energía eléctrica. Las baterías son unos de los pocos métodos de almacenaje de energía eléctrica, son componentes vitales en aplicaciones desde afeitadoras portátiles hasta satélites en el espacio (Gates Energy Products, 1998).

Equipos electrónicos portátiles se han desarrollado a un paso rápido y este progreso demanda una densidad energética creciente en las fuentes de poder. Debido a su densidad energética, que es más alta que previas fuentes de poder como las baterías Ni-MH, las baterías de ión-Li son consideradas en la esperanza de cubrir estas demandas. Sin embargo, la máxima densidad energética de las baterías actuales de ión-Li es limitada debido a los materiales del electrodo que tienen química de intercalación, por lo tanto, estas baterías no son satisfactorias para la aplicación práctica en vehículos eléctricos. Por esta razón, las baterías metal-aire han atraído mucha atención como posible alternativa, debido a que su densidad energética es extremadamente alta comparada con la de otras baterías recargables.

El desarrollo de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía altamente eficientes está ganando mucha importancia para asegurar el desarrollo sustentable de la sociedad. (Zou et al., 2021).

Las baterías de Zn-aire (ZABs, por sus siglas en inglés), son de interés particular por sus prometedoras aplicaciones domésticas/industriales en los sistemas metal-aire, presentando ventajas como bajo costo, ser amigables con el ambiente y excelente seguridad operativa. Típicamente, las ZABs están hechas de un electrodo de aire de estructura abierta integrado con un catalizador y una capa de gas de difusión, que admite el abastecimiento de oxígeno continuamente y casi indefinidamente del aire, un electrodo de zinc y un separador inmerso en un electrolito conductor. Genera electricidad a través de la reducción y oxidación entre el zinc metálico y el oxígeno del aire. La densidad teórica correspondiente alcanza 1086 Wh/kg. (T. Yu et al., 2018).

El principal problema de estas baterías es la lenta cinética de la reacción en el cátodo, por lo que hay un requerimiento urgente para mejorar su desempeño en el catalizador de la reacción de reducción del oxígeno para mejorar la cinética. A pesar de que metales

preciosos con altas actividades catalíticas han sido comercializados, su alto costo y baja estabilidad restringen sus aplicaciones prácticas. Por lo tanto, se han hecho intensos esfuerzos para desarrollar electrocatálisis de ORR a bajo costo, de alta estabilidad y eficientes para reemplazar los catalizadores de metales preciosos. (Zou et al., 2021). Dentro de estos materiales se encuentran las aleaciones de metales preciosos con metales de transición más baratos, que tienen buen desempeño y logra bajar costos. La Ag exhibe actividad y estabilidad adecuadas para la ORR, pero su precio es solo un poco menor que el de Pt. También se han sintetizado y usado óxidos de metales de transición, estos materiales tienen propiedades como actividad y estabilidad razonables en electrodo alcalino y bajo costo, dentro de estos se encuentran las perovskitas, espinelas y materiales estructurados por capas, como lo son los hidróxidos laminares, sin embargo, no dejan de ser metales y su proceso de extracción termina siendo de costo considerable y con repercusiones al medio ambiente como lo haría en uso de Pt. Una estrategia más para tratar de desplazar el uso de metales preciosos son los materiales libres de metales donde los materiales carbonosos han sido muy estudiados (Feng et al., 2021). Uno de los métodos más efectivos al momento de mejorar las propiedades electrocatalíticas del carbono ha sido el dopado con heteroátomos como el N, S, P, B, etcétera, y debido a la relativa facilidad y posible escalamiento que se puede tener de estos materiales, se pueden hacer catalizadores que dejen una menor huella de carbono relativa a la que dejan materiales que usan metales en sus estructuras.

En el presente trabajo se sintetizaron materiales a base de carbono dopados con heteroátomos y se les evaluó desempeño en un dispositivo de batería Zn-Aire. Las características que se estudiaron fueron la modificación de los parámetros de síntesis de polianilina (PANI) para incrementar el área superficial del carbono resultante, así como la calcinación a diferentes temperaturas y el uso de agentes dopantes en la síntesis del polímero para obtener un electrocatalizador de carbono dopado con heteroátomos de N y P.

Objetivo general

Obtener materiales catódicos libres de metales usando carbono dopado con heteroátomos (N y P) para aumentar su actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno, teniendo áreas superficiales mayores a 500 m²/g empleando polianilina como precursor para baterías primarias Zinc-aire.

Objetivos específicos

- Estudiar el efecto del tiempo de síntesis en el área superficial de polianilina.
- Modular el contenido de heteroátomos de Nitrógeno a través de la modificación de la temperatura de calcinación de polianilina para obtener carbono dopado.
- Estudiar el efecto de la introducción de Fosforo como co-heteroátomo en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas del carbono dopado obtenido a partir de la calcinación de polianilina.
- Evaluar el efecto de la introducción de Nitrógeno y Nitrógeno-Fosforo como heteroátomos en la matriz carbonosa en el desempeño de una batería primaria de Zinc-aire.

Hipótesis

Es posible realizar dopajes de heteroátomos no metálicos de Nitrógeno y Fósforo en una matriz carbonosa al emplear polianilina sintetizada con un ácido rico en Fósforo (ácido fítico) y modular su composición controlando la temperatura de calcinación, mejorando así el desempeño de una batería primaria de Zinc-aire libre de metales.

Marco teórico

1. Baterías metal-aire

Una celda es la unidad electroquímica básica que convierte la energía química almacenada en ella en energía eléctrica. Una batería está compuesta de dos o más celdas conectadas en serie o en paralelo. Sin embargo, el término batería ha

evolucionado, especialmente en el lenguaje del usuario final, para indicar el producto alimentando energéticamente un dispositivo.

Una celda se compone básicamente de tres partes:

- Electrodo negativo, donde una especie química sufre una oxidación electroquímica durante la descarga de la celda, se llama ánodo.
- Electrodo positivo, el electrón que viene del electrodo negativo da lugar a una reducción electroquímica mientras se descarga la celda, funcionando como el cátodo.
- Electrolito, durante la operación de la celda, el electrolito permite el movimiento de cationes y aniones hacia los electrodos de signo opuesto, cerrando el circuito. El electrolito puede ser una solución acuosa o no acuosa de sales, álcalis o ácidos, pero también se pueden usar electrolitos poliméricos o sólidos. (Pistoia, G, 2005).

En los últimos años, las baterías comerciales usadas para dispositivos móviles y también en ciertos automóviles eléctricos, han sido las baterías ión-Li, sin embargo, su densidad energética no es la mejor. Una alternativa a las baterías comerciales de hoy en día son las baterías metal-aire, que son más seguras, tienen mayor densidad energética y tienen la característica de que su cátodo es de estructura abierta pues usa el oxígeno del aire para completar su proceso.

Una característica notable de las baterías metal-aire es su estructura de celda abierta, dado que usan oxígeno gaseoso proveniente del aire como su material de cátodo. Hay varios tipos de baterías metal-aire basadas en diferentes especies de metal. Típicamente, las baterías metal-aire se dividen en dos clases basadas en sus electrolitos. Una es un sistema de celda que usa un electrolito acuoso; tal sistema no es sensible a la humedad. La otra clase es un sistema sensible al agua que usa un electrolito con solventes apróticos. Este sistema es degradado por la humedad.

En la siguiente imagen se muestran ejemplos de los diferentes arreglos de baterías Metal-Aire.

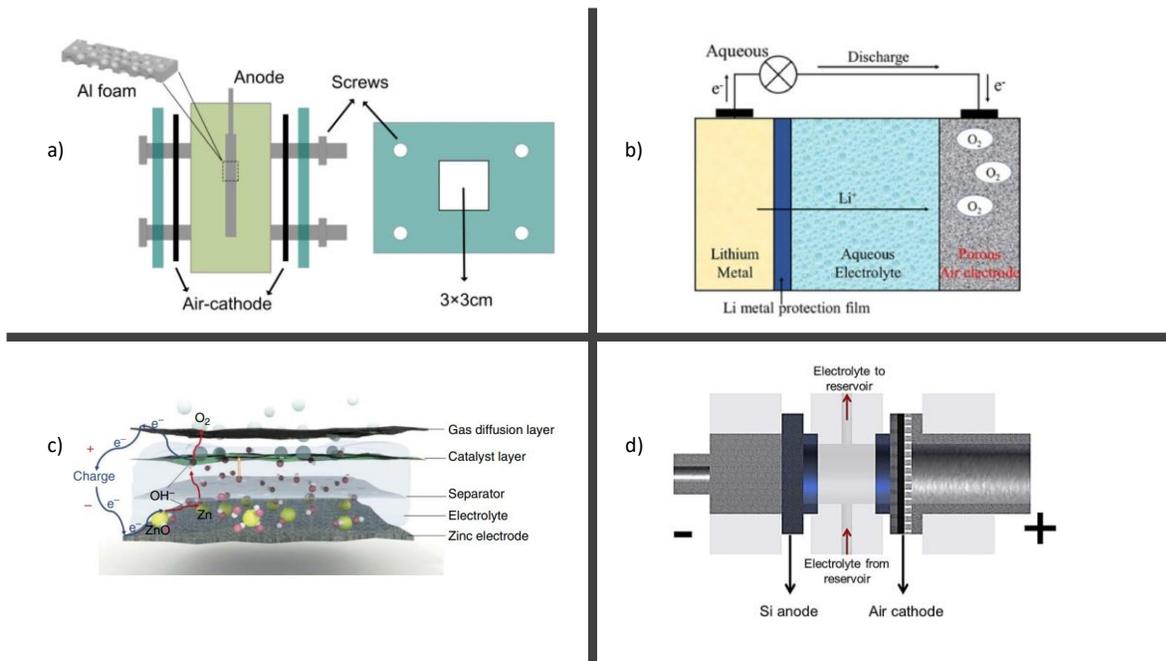


Figura 1. Diferentes arreglos de baterías Metal-Aire: a) Al-Aire, b) Li-Aire, c) Zn-Aire, d) Si-Aire (S. Yu et al., 2020; T. Yu et al., 2018).

1.2. Baterías Zinc-aire

Entre las baterías metal-aire, metales como el Ca, Al, Fe, Cd y Zn son apropiados para los sistemas acuosos. Las baterías Zinc-aire en particular tienen gran potencial para uso como dispositivos de almacenamiento de energía alternativos. El Zinc tiene varias ventajas como bajo costo, abundancia, bajo potencial de equilibrio, benignidad con el ambiente, un voltaje de descarga plano y larga vida de almacén. La densidad energética teórica de las baterías Zinc-aire es de 1084 Wh/kg. (Lee J. y col., 2011). Las baterías Zn-aire están compuestas de tres partes; zinc como el ánodo, un electrodo de aire como el cátodo, que está dividido en una capa de difusión gaseosa y una capa activa catalítica, y un separador, como se observa en la figura 2.

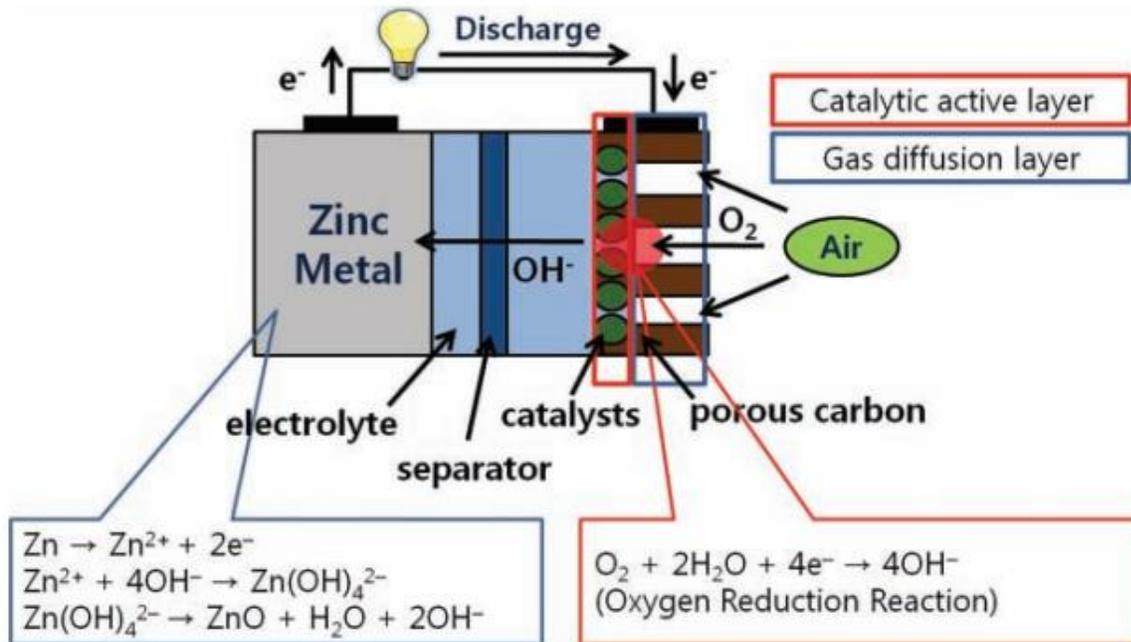


Figura 2. Principio y reacciones de una batería Zn-aire. (Lee et al., 2011).

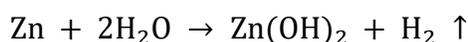
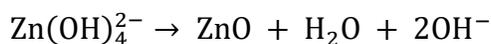
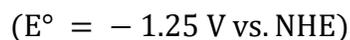
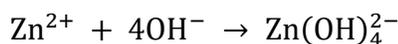
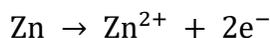
El cátodo de aire está compuesto de carbono, un catalizador y un polímero aglutinante. La arquitectura del electrodo afecta el desempeño electroquímico, tal como lo hace en una celda de combustible de hidrógeno, porque sus mecanismos de reacción son similares. La estructura altamente porosa de los electrodos de aire hace un camino de difusión para el oxígeno y funciona como sustrato para el catalizador. Por lo tanto, materiales de carbono tales como carbón activado y nanotubos de carbono pueden ser usados como sustratos para el electrodo de aire.

El oxígeno de la atmósfera difunde en el electrodo de carbono poroso por diferencia de presión de oxígeno entre el exterior e interior de la celda y, entonces, el catalizador facilita la reducción de oxígeno a iones hidroxilo en el electrolito alcalino con electrones generados de la oxidación del zinc como la reacción anódica. Por esta razón el proceso se llama reacción de tres fases: catalizador (sólido), electrolito (líquido) y oxígeno (gas).

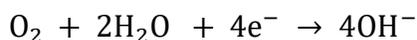
La capa de difusión gaseosa está compuesta de material de carbono y un aglutinante hidrofóbico como el politetrafluoroetileno (PTFE) como un agente a prueba de agua. La capa catalítica consiste en catalizador, material de carbono y el aglutinante. Es en la capa catalítica donde la reacción de reducción de oxígeno toma lugar. Los tipos y cantidades de cada material y la estructura del electrodo de aire afectan el desempeño del electrodo.

Los iones hidroxilo generados migran del cátodo de aire al ánodo de zinc para completar la reacción de la celda, este proceso, de forma general, se describe con las siguientes reacciones del ánodo y cátodo en solución alcalina:

Ánodo



Cátodo



Reacción general



El potencial de equilibrio de la celda Zn-aire debería ser 1.65 V. Sin embargo, el voltaje de trabajo práctico de esta celda es menor a 1.65 V debido a pérdidas internas de la celda por activación y pérdidas óhmicas y de concentración. El sobrepotencial en el ánodo de zinc es relativamente más pequeño que el del electrodo de aire. Se necesita un sobrepotencial grande para generar los iones hidroxilo de la ORR, por esta razón el voltaje de trabajo de la celda Zn-aire es más pequeño que 1.65 V. La ORR tiene efectos positivos y negativos en este tipo de celdas. El punto positivo, permite a esta celda tener una densidad energética grande por la falta de material activo de oxígeno en la misma, el punto negativo, fuerza a la celda a tener pérdidas de potencial significativas, que eventualmente causa una disminución en la densidad energética de la celda. Por esto, muchos estudios se han enfocado en minimizar el gran sobrepotencial en la reacción del cátodo al desarrollar nuevos catalizadores y modificar las estructuras de los electrodos de aire. (Lee et al., 2011).

Aunque el mecanismo de reducción del oxígeno es muy complejo, se cree que hay dos tipos de mecanismo. Uno es un camino directo de cuatro electrones, en el que el oxígeno se reduce directamente a OH^{-} ; El otro es un camino de peróxido de dos electrones, en el

que el oxígeno se reduce indirectamente a OH^- a través de HO_2^- . Como el camino de dos electrones es más común en soluciones alcalinas, se necesitan catalizadores apropiados para facilitar la descomposición de HO_2^- en OH^- .

La cinética de la reducción del oxígeno es muy lenta, se requiere un sobrepotencial para llevarla a cabo, este fenómeno es observado en baterías que usan oxígeno como material activo, por lo tanto, muchos esfuerzos para vencer este problema se han enfocado en encontrar catalizadores apropiados para reducir el potencial de reducción del oxígeno. Aunque los metales nobles tienen altas actividades hacia la ORR, el costo de manufactura de un ánodo de aire incrementaría dramáticamente al usar estos metales, lo que impide su comercialización. Es posible usar óxidos de metales de transición como perovskitas, pirocloro y espinelas, óxidos individuales y sus mezclas para cátodos.

Recientemente, el grafeno se ha usado como catalizador de la ORR sin metales. Qu y colaboradores en 2010, demostraron que el grafeno dopado con nitrógeno tiene mejor actividad que el platino para la ORR por la vía de cuatro electrones en una solución alcalina; también tiene estabilidad de operación a largo plazo

(Qu et al., 2010).

2. Electrocatalizadores para baterías Zn-aire

Se categorizan, de manera general, en cuatro grupos: i) metales nobles y aleaciones, ii) óxidos de metales de transición, iii) materiales híbridos orgánicos-inorgánicos y iv) materiales libres de metal.

2.1. Aleación de Pt y Pt para ORR.

El platino y sus aleaciones han sido estudiados ampliamente como electrocatalizadores para celdas de combustibles de membrana con polímero de electrolito por muchas décadas. El Pt metal es un muy buen catalizador para ORR y para la reacción de evolución de hidrógeno en términos de actividad, selectividad y estabilidad. Sin embargo, su alto costo y escasez ponen una barrera para poder aplicarse en baterías para aplicaciones móviles y flexibles. Para disminuir costos, una estrategia es la síntesis de nanopartículas de Pt, con forma y tamaño precisos, composición y estructura.

Metales nobles más baratos y sus aleaciones para ORR. Metales más baratos como la Ag, Pd y sus aleaciones también han sido de interés debido a su modesta actividad y mayor abundancia en la Tierra. La Ag exhibe actividad y estabilidad adecuadas para la ORR, pero su precio es solo un poco menor que el de Pt.

2.2. Óxido de metal de transición

Estos materiales tienen propiedades como actividad y estabilidad razonables en electrodo alcalino y bajo costo. El óxido de manganeso, especialmente MnO_2 , fue reportado por primera vez como electrocatalizador de ORR en los años 70. Otros óxidos de metales de transición, como el Fe_xO_y , NiO y Co_3O_4 , también muestran una actividad adecuada para ORR y han sido empleados en electrolitos no acuosos.

Mezclas de óxidos metálicos. Se pueden dividir de acuerdo con su estructura: perovskitas, espinelas, estructura de capas, y otros.

2.3. Perovskitas, óxidos tipo espinelas y estructurados por capas

Los materiales tipo perovskitas con la fórmula ABO_3 han sido estudiados extensivamente como catalizadores bifuncionales en electrolitos alcalinos. Muchas investigaciones han concluido que la sustitución del sitio A afecta principalmente la adsorción del oxígeno, mientras que su actividad es ajustada por la sustitución del sitio B. (H. M. Zhang et al., 1990) Óxidos de tipo espinela con la fórmula AB_2O_4 donde A es un metal divalente (Mg, Fe, Ni, Mn, Zn, Co) y B es un ión metálico trivalente (Al^{+3} , Fe^{+3} , Mn^{+3} , Cr^{+3} , Co^{+3}) han atraído mucho interés por los investigadores. Chen y colaboradores construyeron un electrodo de aire usando una espinela de $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ como catalizador, que exhibió una descarga galvanostática estable en un prototipo de ZAB. (Cheng et al., 2011). Óxidos estructurados por capas incluyen hidróxidos de metales de transición y oxihidróxidos de metales de transición, van más enfocados a la reacción de evolución del oxígeno.

2.4. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos

La baja conductividad electrónica inherente de los óxidos de metales de transición limita su actividad y durabilidad para ORR y OER en ZABs. Una estrategia efectiva es mezclar los compuestos inorgánicos con materiales conductores orgánicos. Materiales híbridos

orgánico-inorgánicos incluyen macrociclos de metales de transición, composites polímero-metal de transición, nitruros de metales de transición y materiales híbridos de nanotubos de carbono y óxidos metálicos. Okamura y colaboradores, asumieron que los complejos basados en Fe tenían estructuras multinucleares y que contenían sitios de activación de agua durante la OER. Un centro multinuclear provee la ventaja de flexibilidad redox, mientras que el enlace O-O intermolecular, a través de la asociación de dos moléculas en dos sitios activos puede ser el paso determinante de velocidad en la OER. Diseñaron un catalizador de Fe pentanuclear con sitios de coordinación abiertos, que exhibía una frecuencia de rotación 3 veces más grande que otros electrocatalizadores basados en Fe. (Okamura et al., 2016).

2.5. Materiales libres de metal

Los metales, inevitablemente aumentan el costo de manufactura y comercialización en las ZABs. Como una alternativa de materiales, los electrocatalizadores sin metales como los polímeros conductores y materiales basados en carbón, promueven el desarrollo de electrocatalizadores sin metales preciosos. Dai y colaboradores obtuvieron una espuma de carbón mesoporosa 3D co-dopada con N/P con un área superficial extremadamente alta de aproximadamente 1663 m²/g por pirólisis de aerogeles de polianilina (PANI) y el precursor fue preparado de la polimerización de anilina en presencia de ácido fítico. Esta electrocatálisis exhibió buen desempeño, buena estabilidad de 600 ciclos por 100 h de operación en una ZAB primaria, un potencial de circuito abierto de 1.48 V, capacidad específica de 735 mAh/g Zn, una densidad energética de 55 mW/cm² y operación estable por 240 h luego del recargado mecánico. Incluso, la actividad de ORR en electrolito alcalino es comparable a la del catalizador Pt/C. (J. Zhang et al., 2015).

3. Ingeniería de defectos en electrocatálisis

Las reacciones de reducción y evolución de oxígeno (ORR y OER, respectivamente) están sujetas a bajas velocidades de reacción causadas por limitaciones en la adsorción/desorción de reactivos, intermediarios y productos de las superficies de los electrodos. En muchas celdas de combustible o baterías donde se llevan a cabo esas reacciones, se usan electrocatalizadores, los más comunes son del grupo del platino (PGMs) como el platino y rutenio y aleaciones de PGMs. El alto costo, durabilidad insuficiente y limitada densidad de energía de estos catalizadores ha impedido en gran parte la aplicación de celdas de combustible, por lo que es deseable, práctico y

económico desarrollar electrocatalizadores a bajo costo y de alta eficiencia para reemplazar los de PGMs y para estudiar los mecanismos electrocatalíticos de la ORR y OER, especialmente en términos de la relación entre la composición y la estructura de la electrocatálisis y la actividad y estabilidad de las celdas de combustible o baterías.

A pesar del progreso significativo de la nanotecnología y la ciencia de materiales, mucho esfuerzo es dedicado a desarrollar electrocatalizadores superiores, incrementando el número de sitios activos y/o incrementando la actividad intrínseca de cada sitio activo. Por ejemplo, M-N-C (Transition Metal-Nitrogen-Carbon, por sus siglas en inglés) derivado de la pirólisis de precursores de carbono conteniendo nitrógeno con Fe y Co han sido ampliamente estudiados como una de las alternativas más prometedoras a los electrocatalizadores de aleaciones base Pt para la ORR. Para incrementar el número de sitios activos, dos factores estratégicos son de gran importancia. El primero es incrementar la densidad intrínseca de sitios activos, acelerando la cinética de la ORR. El segundo es construir catalizadores con estructuras porosas de tres dimensiones jerárquicamente interconectadas, permitiendo mayor exposición de los sitios activos intrínsecos, maximizando su utilidad.

Una forma de aumentar la actividad intrínseca de cada sitio activo en los electrocatalizadores, es dopar con heteroátomos tales como átomos metálicos (Co, Mn y Cu) y átomos no metálicos (B, S y P), que alteran la estructura electrónica del catalizador para facilitar la ORR.

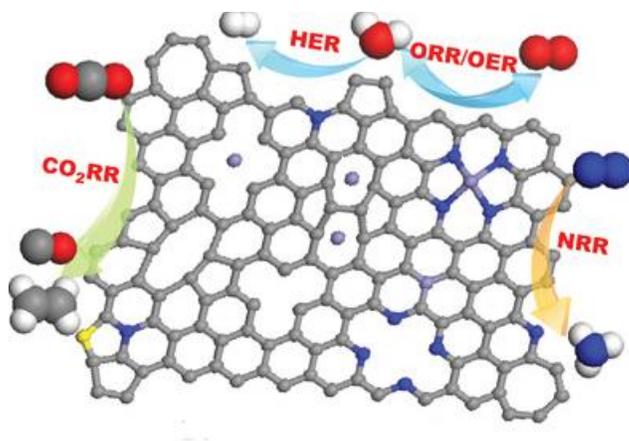


Figura 3. Dopaje de estructura carbonosa y sus usos en la catálisis de reacciones (Zhu & Mu, 2020).

Recientemente, la ingeniería de defectos ha sido aceptada como una estrategia efectiva para ajustar las habilidades de los electrocatalizadores, tanto de aleaciones de PGMs como catalizadores sin PGMs, regulando sus estructuras electrónicas, alterando sus comportamientos de adsorción y así, mejorando en actividad y durabilidad.

Los defectos están presentes típicamente en todos los catalizadores debido a la segunda ley de la termodinámica. Pueden alterar o incluso romper la estructura periódica de los cristales, causando una redistribución de las propiedades químicas y electrónicas de los nanomateriales. Esto presenta la posibilidad de controlar precisamente el desempeño electrocatalítico de los catalizadores al modificar las especies, contenidos y/o lugar de los defectos.

La investigación ha revelado que los defectos son benéficos para alcanzar la electrocatálisis con estructuras electrónicas únicas y para modular sus microambientes superficie/interfase como vía para mejorar su desempeño. (W. Li et al., 2020)

3.1. Definición y clasificación de defectos

El término “defecto” fue definido por primera vez por Tate v. Latham e hijo en 1897 como una falta o ausencia de algo esencial para completar. (Shang et al., 2015).

En la terminología científica actual, los defectos son distorsiones de estructura periódica en cristales enteros. Para materiales cristalinos, los defectos pueden ser clasificados dependiendo de su posición en defectos en masa y defectos superficiales. Los defectos superficiales (defectos puntuales, de línea, de plano) han sido muy explotados en la electrocatálisis para modular la estructura electrónica y las propiedades interfase/superficie.

3.1.1. Defectos puntuales

Los defectos puntuales que exhiben una desviación del arreglo cristalográfico normal en los nodos o regiones adyacentes son muy efectivos y más comúnmente usados en procesos electrocatalíticos. Típicamente contienen vacancias, átomos intersticiales y sustitucionales, también pueden ocurrir como como clústeres de vacancias. Pueden ser espontáneos (vacancias de aniones por la baja entalpía de vaporización) o introducidos (dopaje elemental). Los defectos puntuales que ocurren por medio de dopantes tienden a introducir campos eléctricos localizados y deformaciones asociadas con su carga local (Araujo et al., 2012). Dependiendo de su origen, los defectos puntuales pueden

categorizarse como defectos dopados y defectos intrínsecos. Los dopados ocurren cuando un heteroátomo/partícula reemplaza un átomo/partícula u ocupa una posición de espacio en el nodo normal. Un defecto intrínseco es una vacante en la red de nodos o una partícula extra en un espacio que debería ser vacante. (W. Li et al., 2020).

3.1.2. Defectos lineales

Son defectos unidimensionales alrededor de los cuales los átomos en los cristales están desalineados. Las dislocaciones tienen una fuerte relación con las propiedades mecánicas y se asocian con la deformación mecánica (Zhao et al., 2020). Hay tres tipos de defectos lineales: la dislocación de borde, que se encuentra a lo largo de la fila extra de átomos; la dislocación de tornillo, cuyo nombre se deriva del estibado en espiral de los planos alrededor de la línea de dislocación; y la dislocación mixta que es una combinación de la de borde y de tornillo (Shackelford, 2004).

3.1.3. Defectos planares

Los defectos planares son defectos en dos dimensiones donde la red tiene una desviación de la estructura de red periódica con un tamaño grande a lo largo de la dirección del plano interno mientras se tiene un tamaño muy pequeño a lo largo del plano transversal como fronteras gemelas (separa dos regiones cristalinas que son, estructuralmente, imágenes especulares), fronteras de grano (ocurre en la región entre dos cristales adyacentes, que normalmente tienen diferente orientación) (Shackelford, 2004), fallas acumulables, etcétera.

3.1.4. Defectos en bulto

Son defectos de tres dimensiones de tamaño relativo que se distribuyen de manera difusa en la matriz como en poros y grietas (Zhao et al., 2020).

3.2. Construcción de defectos

Numerosas estrategias de diseño y síntesis han sido desarrolladas para fabricar electrocatalizadores con defectos, incluyendo dopado, crecimiento, de-aleación, disminución de tamaño, irradiación de iones e intercalación de iones. Dai y colaboradores han sintetizado una serie de electrocatalizadores de base carbono conteniendo defectos de dopaje por dopaje simple, doble y triple, que han sido ampliamente usados en ORR, reacción de evolución de hidrógeno y OER. (J. Zhang et al., 2015).

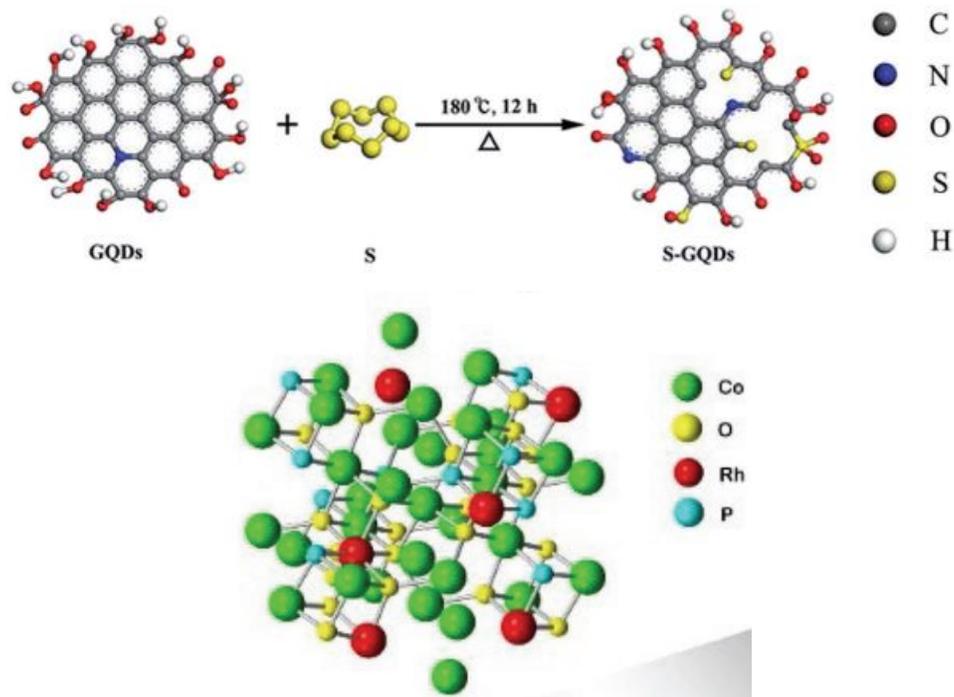


Figura 4. Construcción de defectos triples (arriba) (F. Li et al., 2018a), defectos por intercalación (abajo) (Gu et al., 2022).

Estudios tempranos en la ingeniería de defectos con óxidos tipo perovskita revelaron que los defectos podían controlar precisamente el nivel de Fermi de óxidos semiconductores para cambiar las energías de adsorción de especies reactivas intermediarias. Las velocidades de reacción electrocatalíticas están relacionadas con las energías de adsorción y caminos de reacción para procesos electrocatalíticos específicos. Durante dichos procesos, la velocidad de reacción y el paso de velocidad determinante pueden ser severamente afectados por las fuerzas de adsorción o desorción de reactivos, intermediarios y/o productos. Durante la ORR, la velocidad de reacción es obstaculizada por la promoción de la adsorción de especies OH o por la supresión de adsorción de especies OOH.

4. Materiales carbonosos dopados con heteroátomos

El concepto de dopar heteroátomos en un material carbonoso fue propuesto por primera vez en la década de 1920. Desde la década de 1960, investigación revolucionaria en la funcionalización de la superficie del carbono ha sido llevada a cabo por Boehm y colaboradores (Boehm et al., 1964). Por lo tanto materiales carbonosos dopados con heteroátomos atrajeron más atención para el almacenamiento y conversión de energía. Se han desarrollado dos vías para producir materiales carbonosos dopados con

heteroátomos: el tratamiento térmico de compuestos ricos en heteroátomos bajo atmósfera inerte y el post-tratamiento de carbono con fuentes reactivas de heteroátomos. El tipo, cantidad y complejidad del dopaje son muy importantes para determinar el desempeño general de materiales carbonosos en el almacenaje y conversión de energía.

4.1. Dopaje con nitrógeno

Todos los tipos de heteroátomos tienen sus ventajas y defectos, por ejemplo, el dopaje con N crea más defectos y sitios activos en una estructura y mejora la conductividad electrónica, que es benéfico para mejorar el desempeño de baterías. Sin embargo, aunque proporciona más sitios activos, no participa directamente en la reacción de conversión, lo que significa que el carbono dopado con N tiene una capacidad de almacenamiento mayor. Que genere más sitios activos afecta al desarrollo de la ORR, mejorando la capacidad del material de reducir el oxígeno (Feng et al., 2021).

Una técnica sintética para dopar carbono con nitrógeno puede ser el depósito químico por vapor de precursores que contengan C o N, como la melamina, cianamida, poliacrilonitrilo, polianilina, polipirrol y otros polímeros.

Materiales carbonosos dopados con N exhiben alta actividad electrocatalítica para la ORR. Hay dos explicaciones para el mecanismo catalítico de electrocatalizadores de nanomateriales de carbono dopados con heteroátomos: 1) por la diferencia de electronegatividades entre el C y el N, la electroneutralidad del material es destruida. Por lo tanto, más sitios activos se generan para la adsorción del oxígeno durante la ORR. 2) Elementos como el S, que están cercanos a la electronegatividad del carbono, incrementan mucho la velocidad de migración de electrones debido a la estructura electrónica del sistema π conjugado del par de electrones y de nanomateriales de carbono. El concepto de carbono dopado con N como un electrocatalizador nació debido a que el tratamiento térmico del catalizador puede mejorar la actividad y estabilidad.

4.2. Dopaje con azufre

El azufre es un heteroátomo de interés creciente en la investigación de dispositivos energéticos. Su electronegatividad similar a la del carbono hace que el enlace covalente entre S y C sea no polarizado luego del dopado. Este tipo de dopado puede causar una curvatura en la configuración sp^2 del grafeno que distorsiona el sistema aromático a cierto

nivel, por eso el dopado con S se vuelve más difícil que con N por el mayor tamaño y similar electronegatividad comparada con el C.

El carbono dopado con S tiene aplicaciones optimistas para prospectos de baterías de combustible, especialmente en la ORR en medio ácido. El S del tiofeno, juega un papel importante en la actividad electrocatalítica y su contenido determina el promedio de número de reacciones por transferencia de electrones. Estudios han mostrado que la unidad estructural de azufre en tiofeno pentacíclico es el centro activo para inducir la actividad catalítica de la ORR (F. Li et al., 2018b).

4.3. Dopaje con fósforo

Como un elemento en el mismo grupo que el nitrógeno, el fósforo tiene una capa electrónica para enlace similar al de nitrógeno. Comparado con el C, el P tiene un tamaño atómico mayor y un orbital 3d vacante, por lo que los materiales de carbono dopado con fósforo tienen diferentes características.

El dopaje con P también puede crear sitios activos para la adsorción de oxígeno, inducidos por defectos, debido a su mayor tamaño atómico y más baja electronegatividad que la del C. Hay pocos estudios en la exploración de las propiedades de materiales de carbono dopados con P, usados para la ORR, debido a su alta habilidad para donar electrones.

4.4. Dopaje con múltiples heteroátomos

El dopaje de un solo tipo de heteroátomos puede mejorar solo el almacenamiento de energía o la conversión de energía o la electrocatalisis, pero el co-dopaje puede promover el desempeño general de los materiales debido a un efecto sinérgico. Los métodos de preparación del dopaje dual en materiales carbonosos principalmente incluyen métodos hidrotermales, post-dopado, pirólisis y depósito de vapor químico.

El co-dopaje de N y S en carbono es un material electroquímico peculiar. No solo los átomos de N pueden incrementar efectivamente la conductividad del electrodo de C, si no que el S incrementa el espaciado entre capas de C, así, incrementando la movilidad de cargas y el acceso de especies activas. Cuando el N y el S se introducen en un catalizador de carbono, hay una correlación positiva entre el contenido de heteroátomos y el grado de inclusiones, indicando que los sitios de los bordes proveen un anclaje para

que heteroátomos entren en el esqueleto del carbono, acelerando la cinética de la ORR (Yang et al., 2019).

Para materiales carbonosos dopados con N y S, que tienen excelentes propiedades para ORR, Cheng y colaboradores creyeron que podía deberse a sus dos especies activas de N (N piridínico y N cuaternario) y al S del tiofeno juntos con el área superficial específica deseada y la estructura multiporosa. Su conclusión fue que una alta cantidad de esas especies mejora el desempeño de la ORR (Y. Li et al., 2017).

En materiales carbonosos dopados con P, la longitud de enlace P-C es 24% más larga que la de C-C, lo que causa una distorsión seria en la estructura del esqueleto de carbono. Recientemente, materiales de base carbono dopados con P/N han mostrado gran potencial para catalizar la ORR, aunque aún se deben superar varios obstáculos. El dopado con N en el esqueleto del carbono cambia la distribución electrónica de los átomos de C adyacentes a un N piridínico, facilitando que se combinen con las moléculas de oxígeno. El dopado con heteroátomos rompe la electroneutralidad del carbono, creando sitios cargados y favoreciendo la adsorción de oxígeno durante la ORR debido a la diferencia en electronegatividad. Gou y colaboradores sugirieron que el desempeño de estos materiales con la ORR se podía atribuir a la concentración de N piridínico, N cuaternario y los efectos sinérgicos que provee el P (R. Li et al., 2015).

La razón de dopar adicionalmente P y S en un material carbonoso dopado con N para incrementar la actividad hacia la ORR en medio ácido se puede resumir en: producir muchos sitios activos, incrementar la porción sitios de N piridínico, mejorar la asimetría de la densidad de carga atómica en átomos de C y reforzar la adsorción de moléculas de oxígeno (Choi et al., 2013).

Fundamentalmente, el dopado de N induce cambios en la estructura electrónica y cambios estructurales en el carbono. El dopado con P en carbono puede reforzar la deslocalización de carga en materiales de carbono y crear nuevos sitios cargados. El S promueve la densidad de espín del carbono (Feng et al., 2021).

METODOLOGÍA

1. Síntesis de material carbonoso

En la década de 1980, las propiedades conductoras de la polianilina (PANI) fueron reconocidas, lo que hizo crecer rápidamente el número de investigaciones al respecto.

La oxidación de la anilina es la ruta sintética más empleada y puede llevarse a cabo de manera electroquímica y química. La oxidación química se lleva a cabo en medio acuoso (en ácido sulfúrico, por ejemplo) con un agente oxidante como el persulfato de amonio. La PANI puede obtenerse en diferentes estados de oxidación bien definidos, cada uno de sus nombres, como se ve en la figura 5:

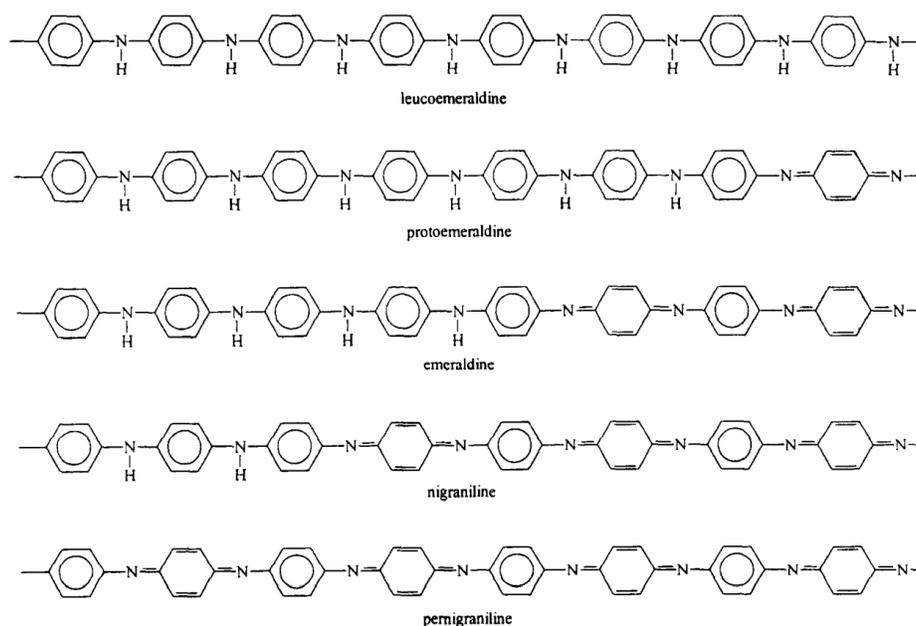


Figura 5. Estados de oxidación de la polianilina. (Feast et al., 1996).

Los estados de oxidación mayoritarios son: Leucoesmeraldina (totalmente reducido), Esmeraldina (la forma más estable y neutral en su forma básica) y Pernigranilina (totalmente oxidado). Ninguno de esos estados es conductor, la polianilina se vuelve conductora cuando los estados moderadamente oxidados, en particular la base esmeraldina, son protonados y se generan portadores de carga. Este proceso se llama generalmente “dopado ácido protónico”, no se tienen que añadir o quitar electrones del material aislante para hacerlo conductor. Normalmente se usan ácidos como el clorhídrico o el sulfúrico (Feast et al., 1996).

La reacción de la polimerización oxidativa de la anilina para formar PANI se muestra a continuación:

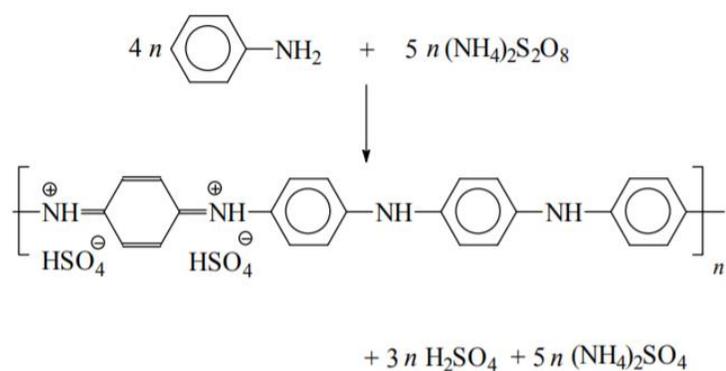


Figura 6. Reacción de polimerización oxidativa de anilina. (Sapurina & Shishov, 2012).

Para la síntesis, se propuso la siguiente matriz de experimento para evaluar los mejores tiempos de síntesis:

Tabla1. Condiciones de síntesis para PANI.

Relación anilina:H ₂ SO ₄	Relación anilina:APS	Tiempo (h)
1:2	1:1.5	6
1:2	1:1.5	8
1:2	1:1.5	24

Se trabajó a mayor concentración de oxidante que la usada por el laboratorio (relación del laboratorio: anilina:APS=1:1, usada en el trabajo: anilina:APS:1:1.5), a bajas concentraciones de APS, el monómero no se oxida completamente. Sapurina y colaboradores realizaron experimentos donde variaban la concentración de oxidante (APS) en la oxidación de la anilina, observaron que, a mayor concentración de oxidante, era menor el pH final, lo que asociaron a una conversión más completa de monómero-polímero y, correspondientemente, a la presencia de una cantidad mayor de protones.

La polimerización de anilina en medio básico, neutro y débilmente ácido da un polvo café con baja conductividad. La síntesis en un medio altamente ácido da como producto PANI más conductora, pues solo bajo estas condiciones se obtiene esmeraldina de color verde oscuro. (Sapurina & Shishov, 2012).

La oxidación de la anilina en medio ácido produce oligómeros de anilina que son más hidrofóbicos que los cationes de anilina, tienen una tendencia a separarse del medio

acuoso (se adsorben en la superficie que haya disponible en contacto con el medio acuoso). Los oligómeros adsorbidos tienen una reactividad más alta por lo que inician el crecimiento de cadenas de PANI. Nuevos oligómeros que se forman se adsorben cerca de los núcleos previos y estimulan el crecimiento de nuevas cadenas. Las cadenas de PANI forman una película que prolifera a lo largo de la superficie y, por razones estéricas, se orientan de manera preferencial perpendicularmente al soporte. (Stejskal & Sapurina, 2005).

En el trabajo, para la síntesis de la PANI, se enfriaron 30 mL de agua destilada a 5 °C, por separado se enfriaron otros 30 mL de agua destilada con persulfato de amonio (APS). En el primer recipiente con agua destilada enfriada a 5 °C se le agregaron 636 µL de ácido sulfúrico al 98 %, después se agregó la anilina, agitando con barra magnética para disolverla. Una vez disuelta la anilina, se le añadió la solución de 30 mL con el persulfato de amonio, se dejó en agitación magnética por 6, 8 y 24 h. El producto se lavó con agua desionizada hasta tener un lavado sin color. El precipitado se secó al vacío. (Gawri et al., 2016).

Estos materiales se clasificaron como PANI6h, PANI8h y PANI 24h. Se prepararon tintas para poder evaluar su capacitancia, que está relacionada con el área electroactiva. Las tintas se prepararon con una relación de 50% en masa de la PANI y 50% de Carbón Vulcan ®. Se usaron 3 mg de PANI, 3 mg de carbón vulcan, 60 µL de isopropanol por miligramo de PANI, esta mezcla se sometió a un baño ultrasónico por una hora, posteriormente se agregaron 15 µL de nafión por miligramo de PANI como agente aglutinante y se sonicó por otros 20 minutos. Luego de eso, la tinta se depositó en una placa de carbón vítreo (SPIInstruments) de 1.25x1.25 cm² con ayuda de una micropipeta, en total se depositaron 90 µL de la mezcla.

1.1. Dopaje con fósforo

Como alternativa para poder dopar los materiales carbonosos con fósforo sin tener que hacerlo en el tratamiento térmico se optó por introducir este elemento desde la síntesis. Se usó ácido fítico como precursor de fósforo. La síntesis se modificó un poco, introduciendo el ácido fítico como agente dopante junto con el ácido sulfúrico. Se usó una relación anilina:ácido sulfúrico:ácido fítico de 1:1:1, a diferencia de la original (anilina:ácido sulfúrico=1:2). Fuera de eso el proceso de síntesis se continuó como los demás materiales.

2. Calcinación de polianilina

La PANI6h se trató en un horno tubular a temperaturas de 500, 600, 700, 800 y 900 °C, donde se mantuvo por 2 h con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto teniendo un flujo de nitrógeno durante todo el tratamiento para el dopaje con heteroátomos. Las muestras se identificaron como PANI6h_500°C, PANI6h_600°C, PANI6h_700°C, PANI6h_800°C y PANI6h_900°C. Luego de eso se hicieron tintas catalíticas que se pudieron dispersar en el electrodo de carbón vítreo.

Para las tintas se probaron diferentes dispersantes además del isopropanol, ya que éste no presentaba película que pudiera depositarse uniformemente. Se usaron etanol, agua y tolueno. Los materiales se dispersaban muy bien en etanol y agua, en tolueno, luego de unos minutos, el material se sedimentaba por lo que se descartó ese solvente.



Figura 7. Dispersiones de PANI calcinada en diferentes solventes. (De izquierda a derecha: agua, isopropanol, etanol y tolueno).

De los solventes restantes, el agua y el etanol lograron dispersar muy bien el material, pero por dificultad para evaporarse, se descartó también el agua. Entonces las tintas se prepararon con 3 mg de material, en 100 μ L de etanol al 96%, esta mezcla se sometió a un baño ultrasónico por una hora, posteriormente se agregaron 15 μ L de nafión por miligramo de PANI como agente aglutinante y se sonicó por otros 20 minutos. Esto dio tintas que podían depositarse en electrodos creando una capa uniforme.

3. Caracterización

Se obtuvieron espectros infrarrojos en un rango de 400-4000 cm^{-1} (PerkinElmer spectrum two FTIR/SP10SW), así como espectros Raman de 200-2000 cm^{-1} (Horiba Scientific XploRA), antes y después de la calcinación de las muestras para determinar los grupos funcionales de la PANI.

La PANI también se caracterizó con SEM, obteniéndose micrografías para observar su estructura y su área superficial se determinó con isotermas BET. Luego de la calcinación, se hizo una caracterización TEM para ver cómo cambió la estructura de la PANI tratada a diferentes temperaturas. También se realizaron análisis de XPS para encontrar las funcionalidades de los materiales dopados, así como su concentración relativa.

3.1. Caracterización electroquímica

Se realizaron voltamperometrías cíclicas antes y después de la calcinación de la PANI para observar su comportamiento. Las pruebas se llevaron a cabo en un potenciostato CorrTest Electrochemical Workstation con un arreglo de tres electrodos. La tinta para evaluar se depositó en la placa de carbón vítreo que fue el electrodo de trabajo, como contraelectrodo se usó una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de sulfato de mercurio, el electrolito fue ácido sulfúrico 0.5 M.

Para calcular el área electroactiva (ECSA, por sus siglas en inglés) de los materiales la capacitancia se determinó con voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (20, 40, 60, 80 y 100 mV/s). En el mismo arreglo de las voltamperometrías.

Para evaluar la actividad catalítica de las muestras hacia la ORR, se realizaron voltamperometrías lineales con disco rotatorio de carbón vítreo con un arreglo de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usó un electrodo de carbón vítreo (0.07068 cm^2) donde se depositó el material como tinta, como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de óxido de mercurio en un electrolito de KOH 0.1 M. Los barridos se realizaron a diferentes velocidades de rotación (400, 800, 1200, 1600, 2000 y 2500 rpm) en una ventana de 0.25 a -0.6 V contra la referencia, a una velocidad de barrido de 5 mV/s manteniendo un burbujeo de O_2 durante toda la prueba. Estas pruebas se realizaron para los materiales calcinados a todas las temperaturas y también para el material sintetizado con ácido fítico.

Del comportamiento observado, se seleccionaron los materiales PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P (material sintetizado con ácido fítico) para hacer las pruebas en batería. Para esto se hicieron tintas de los dos materiales utilizando 1 mL etanol al 96% y 100 µL de nafión como agente aglutinante por cada mg de material, estas se depositaron en papel sigracet con un área de 2.25 cm² por medio de un aerógrafo para poder obtener una superficie uniformemente cubierta del material catalítico.

4. BET

Una vez teniendo el material, se determinó la superficie de éste con la técnica BET. El área superficial es una de las propiedades físicas más importantes de un catalizador. Una de las primeras técnicas introducidas para la caracterización de catalizadores fue la medición de su área superficial usando la adsorción de un gas y la aplicación de la ecuación de Bruauer-Emmett-Teller. Los datos obtenidos dan resultados de área superficial y porosidad. (Anton & Aitani, 1995).

De estos análisis, se encontró que la muestra PANI6h presentó mayor área superficial (27 m²/g). El material obtenido con esta síntesis se usó para las pruebas posteriores.

5. SEM

SEM, se refiere a Scanning Electron Microscopy, que es el equivalente a microscopía electrónica de barrido. Un microscopio electrónico usa un rayo de partículas de electrones en vez de luz visible para iluminar el espécimen y producir una imagen magnificada. La microscopía electrónica de barrido puede alcanzar una resolución de 0.05 nm y magnificaciones de hasta 10,000,000x. Hay dos tipos principales de microscopio electrónicos: Microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM); y, más recientemente, un microscopio electrónico combinado de barrido y transmisión (STEM). Los SEM colectan la respuesta de electrones reflejados y fotones para generar una imagen, mientras el TEM colecta electrones transmitidos a través de la muestra, aunque los TEM pueden tener detectores para colectar las mismas señales que los SEM generan.

Cuando el haz de electrones generado por una pistola de electrones penetra la muestra, causa una emisión de electrones con diferentes espectros de energía, así como otras

radiaciones. La emisión contiene información acerca de la topografía de la superficie de la muestra, estructura cristalográfica, composición química y otras propiedades.

Las imágenes TEM son proyectadas en una pantalla fluorescente donde se pueden grabar en una película negativa, placas de imagen o en cámaras CCD. (Kwiecińska et al., 2019).

6. EDS

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

7. XPS

La espectroscopía fotoelectrones emitidos por rayos X es una técnica capaz de proveer información atómica y molecular acerca de la superficie de un material sólido. En XPS la muestra es irradiada con rayos X ocasionando que los átomos de la superficie emitan electrones luego que toda la energía de los fotones es transferida a ellos. (de Giglio et al., 2014).

La espectroscopia XPS permite determinar la composición elemental (cualitativa y cuantitativa), fórmula empírica, y los estados de oxidación de los elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea de forma rutinaria en la caracterización de polímeros, aleaciones, semiconductores, minerales, tintas, adhesivos, materiales inorgánicos, vidrios, películas delgadas, recubrimientos, etc. y en el estudio de procesos/efectos de superficie como segregación, difusión, adsorción, absorción y desorción, corrosión, degradación, adhesión, soldadura, contaminación, limpieza, recubrimiento, funcionalización, etc.

8. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una tecnología de espectros vibracionales que puede ser usada para estudiar estados vibracionales de moléculas excitadas en un material. Esta técnica es usada a menudo como una herramienta complementaria para la espectroscopia infrarroja. Cuando el fotón incidente afecta los materiales, ocurrirá dispersión que es sensible a la estructura molecular. El grado del cambio de Raman está relacionado a la vibración de enlaces moleculares en los materiales afectados y, por lo tanto, puede proveer información de la estructura como fuerza de enlace, estados químicos de las interacciones moleculares y algunas locales como enlaces de hidrógeno. (Tang et al., 2021).

Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo.

9. Voltamperometría lineal de disco rotatorio

En esta técnica se varía el potencial de manera lineal con el tiempo (la señal aplicada es una rampa de voltaje) con velocidades de barrido desde los 10 mV/s hasta 1000 V/s con electrodos convencionales. En este experimento se acostumbra a registrar la corriente como función del potencial, que es obviamente equivalente a registrar corriente contra tiempo.

Como se observa en la figura 8, se aplica un potencial que va aumentando con el tiempo, a su vez, se va registrando en otro gráfico la variación de la corriente con el potencial. Cuando se está cerca de E° la reducción de la especie comienza y la corriente fluye. Mientras el potencial crece más negativamente la concentración de la especie en la superficie debe caer, por lo que el flujo a la superficie incrementa. Si el potencial pasa E° , la concentración en la superficie es casi cero, la transferencia de masa de la especie a la superficie alcanza una velocidad máxima y luego disminuye mientras el efecto de agotamiento se establece. El resultado es una curva potencial-corriente con forma de pico.

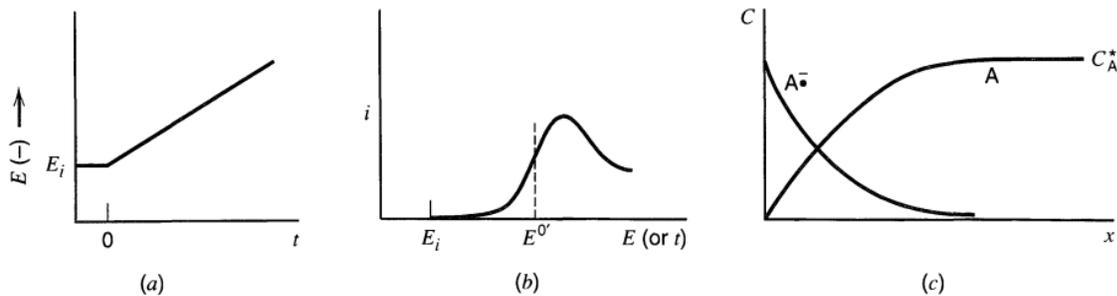


Figura 8. Perfiles en voltamperometría lineal. a) Perturbación aplicada. b) Respuesta de la corriente contra potencial. c) Perfil de concentraciones de la especie electroactiva.

(Bard & Faulkner, 2000).

Para evaluar el efecto del electrocatalizador sintetizado hacia la reacción de reducción del oxígeno, estas pruebas se realizarán con el material carbonoso dopado en sentido de reducción para poder evidenciar si la reducción se da por un paso de 4 electrones, que es lo que se busca, o por dos pasos de 2 electrones.

El disco rotatorio es uno de los pocos sistemas de electrodo convectivos para los que las ecuaciones hidrodinámicas y la ecuación de convección-difusión han sido resueltas en el estado estable. Este electrodo consiste en un disco del material del electrodo empotrado en una barra de material aislante, una forma común de este electrodo involucra platino sellado en un tubo de vidrio, con el extremo perpendicular al eje de la barra. El metal está empotrado en teflón, resina epóxica u otro tipo de plástico. Es importante que no haya fugas de la solución entre el material del electrodo y el aislante. La barra está unida a un motor que gira a cierta frecuencia (revoluciones por segundo). La forma más útil de describir la velocidad de rotación es la velocidad angular. Se hace una conexión eléctrica al electrodo, el ruido observado en la corriente en el electrodo de disco rotatorio depende de este contacto. Frecuente mente se usan materiales de carbono-plata.

El disco rotatorio arrastra el fluido hacia su superficie y, debido a la fuerza centrífuga, arroja la solución hacia afuera del centro en una dirección radial. El fluido en la superficie del disco es reabastecido por un flujo normal a la superficie.

Para esta técnica se usa la ecuación de Levich:

$$i = 0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^*$$

Donde C_0^* es la concentración de la especie, ω es la velocidad angular, ν es la viscosidad cinética de la disolución, n es número de electrones, F la constante de Faraday, A es en área del electrodo y D es el coeficiente de difusión de la especie. (Bard y Faulken, 2000).

10. Cronoamperometría

Esta es una técnica en la que se varía rápidamente el potencial de un electrodo de trabajo, sumergido en una disolución en reposo, mientras se mide la corriente que pasa entre el electrodo de trabajo el electrodo auxiliar. Si el analito se puede reducir y el potencial del electrodo de trabajo se ve haciendo más negativo, al principio no hay reducción, a un cierto potencial empieza a reducirse el analito y aumenta la corriente. A medida que el potencial se hace más negativo, aumenta la corriente, hasta que no queda prácticamente analito en la superficie del electrodo. Entonces la corriente disminuye aun cuando el potencial se haga más negativo. El máximo de corriente es proporcional a la concentración del analito en el seno de la disolución (Daniel C, 2007).

Se impone un pulso constante de potencial mediante un potencióstato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva $i - t$ refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo. (Bard & Faulkner, 2000).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación de tiempo de síntesis.

La polianilina sintetizada a diferentes tiempos se caracterizó por FTIR y Raman. En la figura 9 se muestran los espectros de FTIR de la polianilina y sus bandas características. La banda en 3219 cm^{-1} se debe al estiramiento de N-H. Las bandas a 1565 y 1483 cm^{-1} se deben al estiramiento de los anillos de quinona y benceno, respectivamente. Las bandas en 1302 y 1244 cm^{-1} corresponden al estiramiento del enlace C-N en las vecindades del anillo de quinona y benceno. Para 1065 cm^{-1} se asigna al doblamiento del enlace C-H en anillo aromático y bandas debajo de 1000 cm^{-1} son propios de estiramientos C-H fuera del plano.

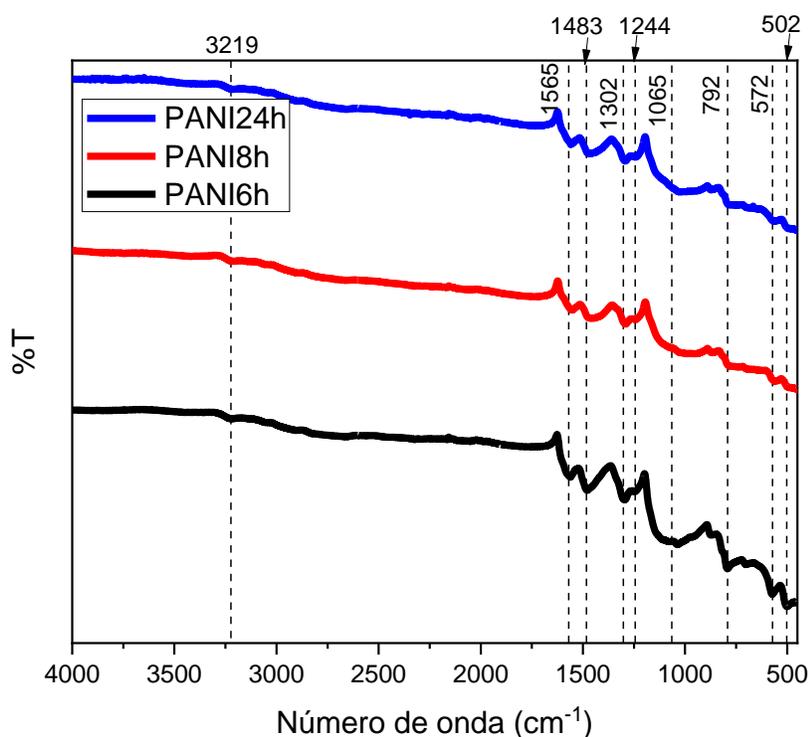


Figura 9. Espectros FTIR de PANI sintetizada a 6, 8 y 24 h.

La figura 10 muestra los espectros Raman de la PANI sintetizada a diferentes tiempos usando un láser de 632 nm . Los picos más importantes que se encuentran están en: 1611 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} , 1356 cm^{-1} , 1307 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} , 768 cm^{-1} y 538 cm^{-1} , que corresponden a estiramiento de C-C en benceno, C=C en el anillo de quinona, estiramiento de C=N de iminas de quinona, a la deslocalización de carga en $\text{C}\approx\text{N}^+$, doblamiento de C-H del anillo de quinona en la esmeraldina, deformación de la imina (C-N-C) en anillos de quinona, a la deformación en plano de la imina y deformación fuera

de plano en anillos de benceno, respectivamente. Se hicieron análisis de área superficial BET para determinar las mejores condiciones de síntesis.

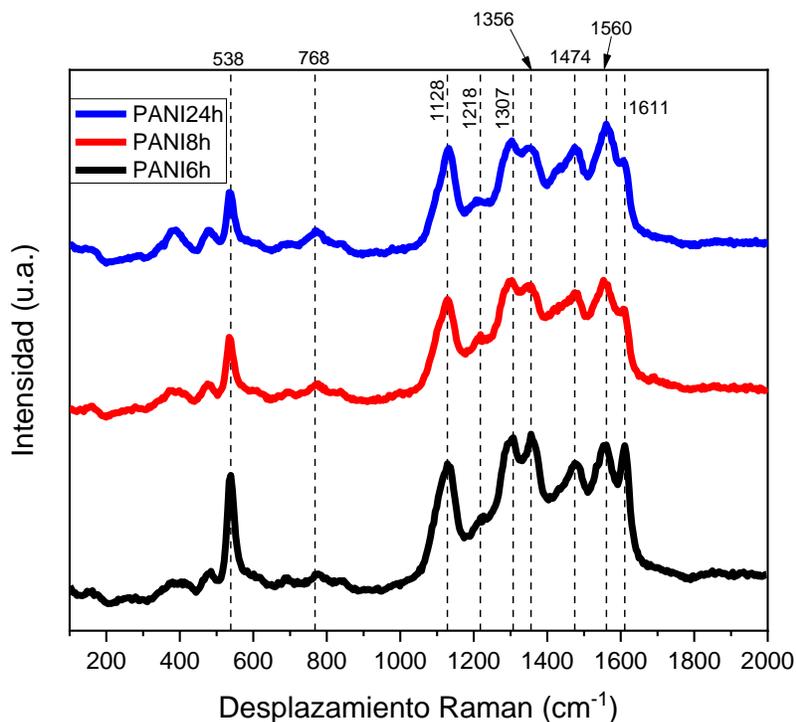


Figura 10. Espectros Raman de PANI sintetizada a 6, 8 y 24 h.

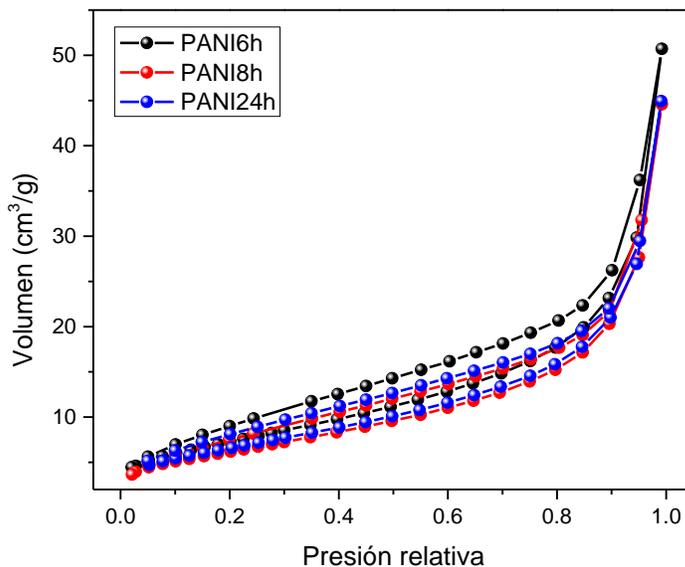


Figura 11. Isothermas BET de adsorción/desorción.

Tabla 2. Áreas superficiales de PANI a diferentes tiempos de síntesis.

PANI6h	PANI8h	PANI24h
27 m ² /g	23 m ² /g	24 m ² /g

En la figura 11 se muestran las isotermas de adsorción/desorción para la PANI sintetizada a diferentes tiempos y en la tabla 2 están los valores obtenidos de área superficial. Para la rama de adsorción, a todos los tiempos, se obtuvo una isoterma tipo 2, que se da por la fisisorción del gas en adsorbentes no porosos o macroporosos, lo que concuerda con los resultados de área bajos de la PANI, comparados con materiales carbonosos sintetizados con plantillas (500-1200 m²/g). (J. Zhang et al., 2015). También se tiene una histéresis H3 (Thommes et al., 2015), donde los bucles se dan por redes de macroporos que no se llenan completamente con el condensado de poro. En la siguiente figura 12 se muestran las micrografías SEM de la PANI sintetizada a diferentes tiempos. Se observa que es un material con estructura granular y se presenta en agregados relativamente grandes con poros. También se realizaron análisis de EDS a las muestras sintetizadas para ver la composición y distribución elemental (Fig. 13 a 15).

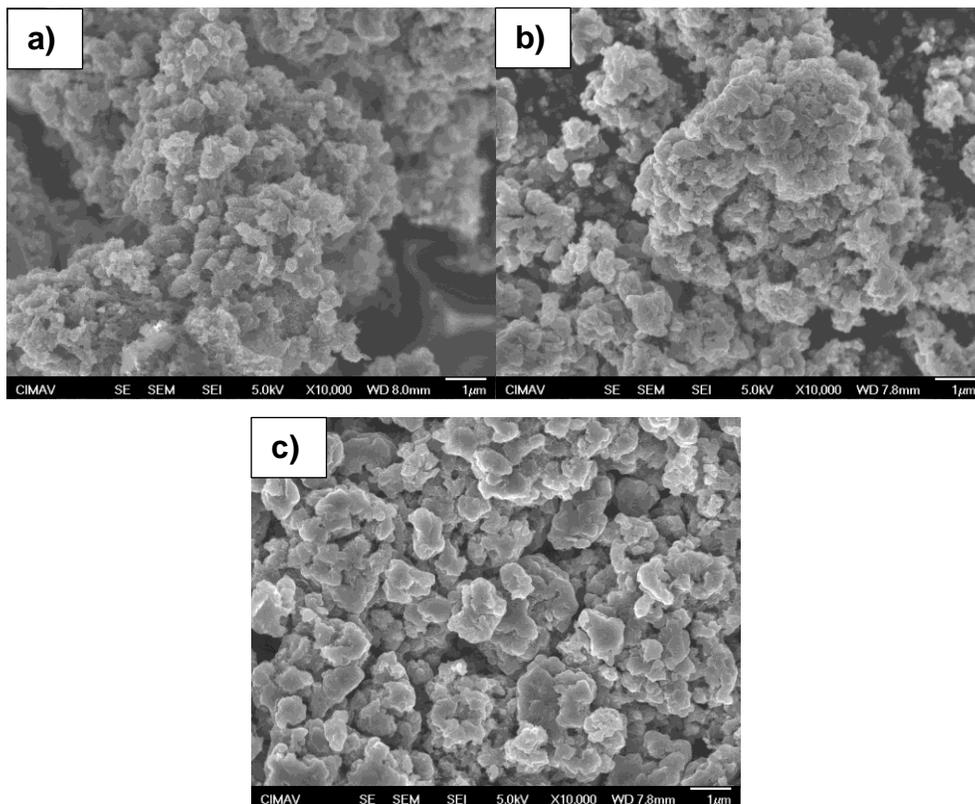


Figura 12. Micrografías SEM de PANI sintetizada a diferentes tiempos. a) PANI6h, b) PANI8h y c) PANI24h.

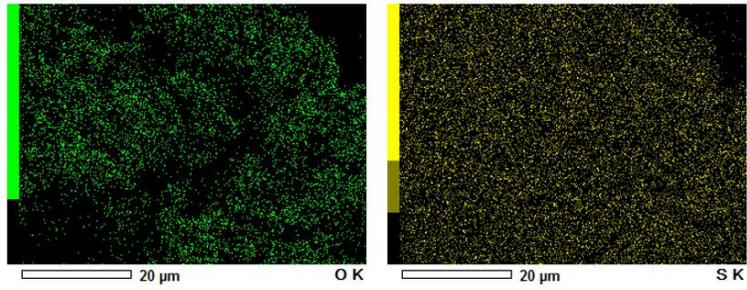
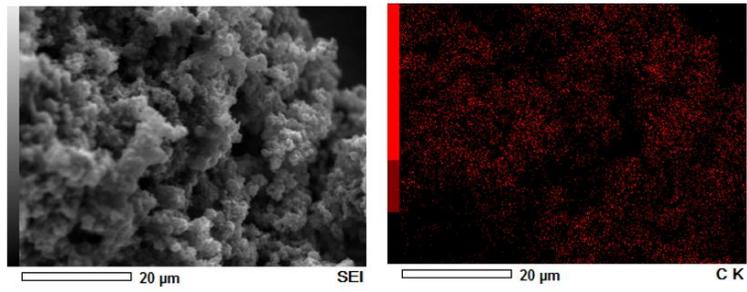


Figura 13. Análisis de EDS para PANI6h.

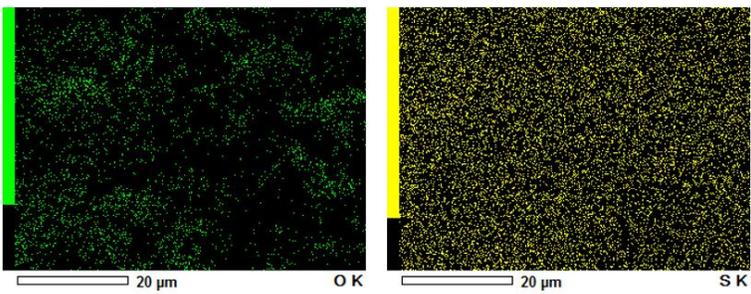
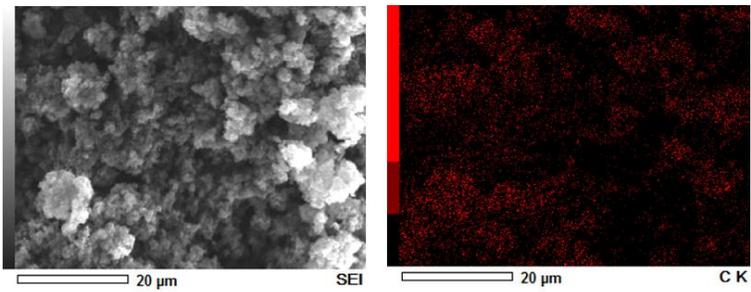


Figura 14. Análisis de EDS para PANI8h.

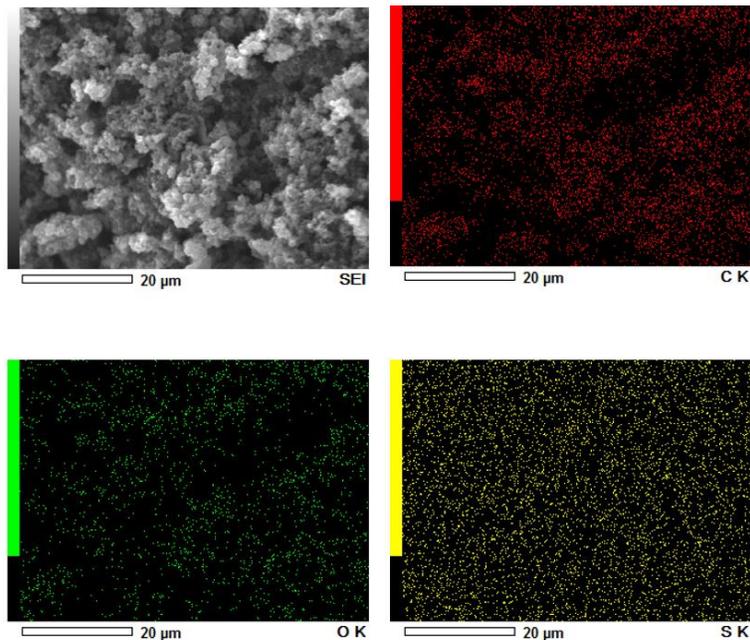


Figura 15. Análisis de EDS para PANI24h.

En la tabla 3 se muestran los contenidos en masa de C, O y S para las diferentes síntesis de PANI a partir de los resultados de mapeo elemental.

Tabla 3. Contenidos de C, O y S para la PANI sintetizada a diferentes tiempos.

Muestra	Elemento	Porcentaje en masa	Porcentaje atómico
PANI6h	C	61.96	72.53
	O	24.51	21.54
	S	13.53	5.93
PANI8h	C	69.83	79.67
	O	17.33	14.84
	S	12.85	5.49
PANI24h	C	70.72	79.71
	O	18.70	15.82
	S	10.58	4.47

Estos resultados demuestran que se tiene una distribución uniforme de los elementos en el material y que el mayor contenido de azufre se obtiene con la síntesis de menor tiempo, lo que indica un mayor nivel de dopaje de la PANI que sus contrapartes a tiempos

mayores. El menor contenido de azufre en las otras muestras se asocia a la disolución de los iones sulfato en el agua del medio durante la síntesis.

En la siguiente figura (Fig. 16) se muestran los voltamperogramas cíclicos de la polianilina sintetizada a diferentes tiempos. Se observan los picos propios de procesos redox en la polianilina. Las áreas superficiales arrojadas por los materiales son similares entre sí, pero la mayor se obtuvo con un tiempo de síntesis de 6 h, por esto y por el comportamiento observado en los voltamperogramas se decidió seguir con este método de síntesis para las pruebas posteriores.

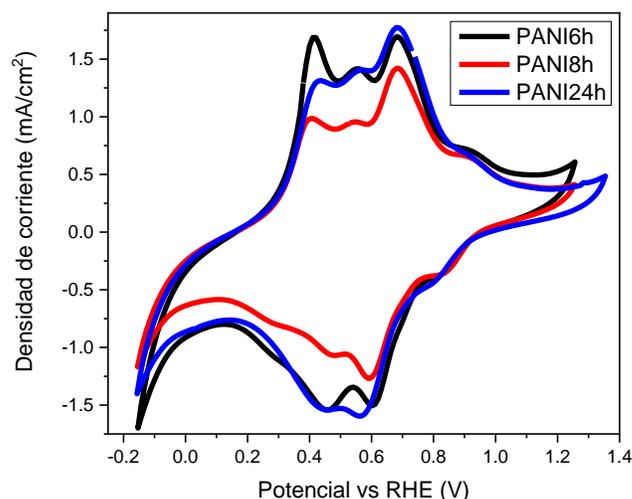


Figura 16. Perfiles electroquímicos de PANI a 6, 8 y 24 h de síntesis. Electrolito: 0.5 M H_2SO_4 .

Posterior a la síntesis de la PANI y después de encontrar el tiempo en el cual se obtuvo una mejor área superficial, se procedió a tratar térmicamente el material con atmósfera de nitrógeno y calcinarlo a diferentes temperaturas con el fin de obtener un material con nitrógeno y de mayor área electroactiva para la ORR.

Evaluación de la temperatura de tratamiento térmico.

Con la PANI6h sintetizada se siguió la metodología con lo que se sometió a un tratamiento térmico con atmósfera de nitrógeno para obtener un material carbonoso enriquecido con heteroátomos de N, con el fin de aumentar su actividad catalítica. Los tratamientos se hicieron a 500, 600, 700, 800 y 900 °C por un periodo de 2 h. A estos

materiales se les realizaron caracterizaciones de FTIR, Raman, XRD, BET y perfiles con voltamperometría cíclica.

En la siguiente figura (Fig. 17) se aprecian micrografías SEM de la PANI antes y después del tratamiento térmico. Se observa un cambio en la estructura del material, la PANI6h empieza como un material granuloso de grandes agregados, al aumentar la temperatura, se obtiene un material más fino y con una mezcla de micro, meso y macroporos (Zdravkov et al., 2007), lo que provoca un aumento de área superficial, así como la creación de caminos para que las especies activas puedan moverse en el material.

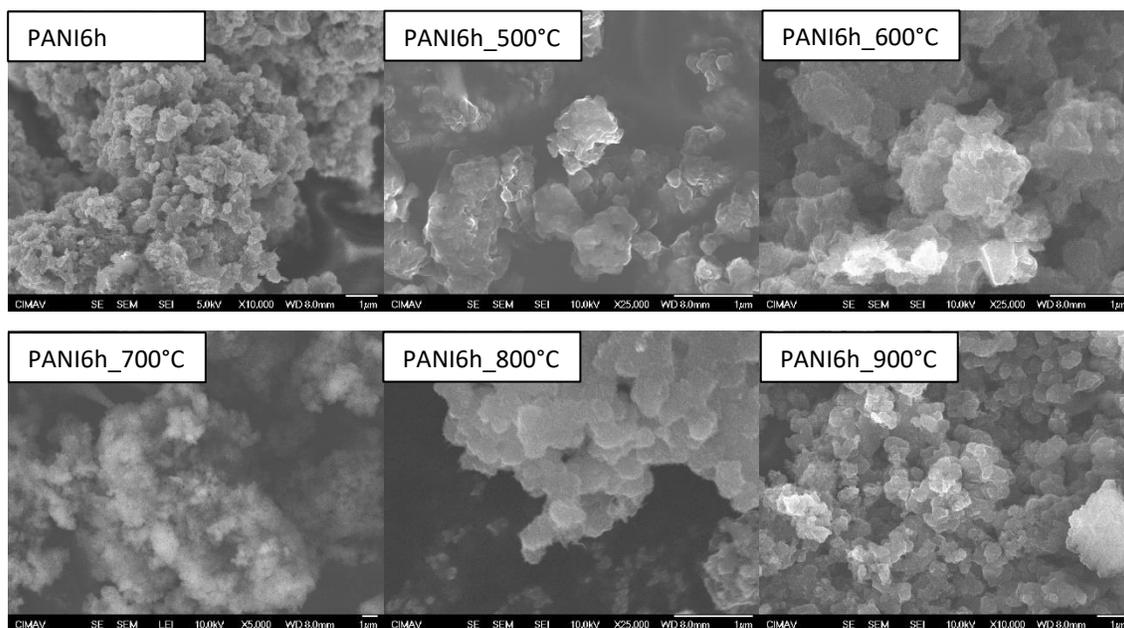


Figura 17. Imágenes SEM de PANI antes y después de calcinar.

La evaluación de FTIR se hizo para el material calcinado antes y después de la funcionalización con ácido nítrico. En la figura 18, se tienen bandas en 1607, 1448, 1309 y 1226 cm^{-1} , que corresponden a estiramientos del anillo de quinona, estiramiento del enlace C-C en anillo aromático, estiramiento asimétrico de C-N y vibraciones de C-C sp^2/sp^3 que se desplazan con la temperatura. Estas señales van desapareciendo a medida que aumenta la temperatura pues se pierde la característica de la polianilina, que pasa a ser una estructura carbonosa, como se observa a 500 °C contra 700 °C, el número

de señales disminuye a prácticamente dos. Alrededor de 2225 cm^{-1} , la señal que es muy débil corresponde a los grupos nitrilo de la estructura.

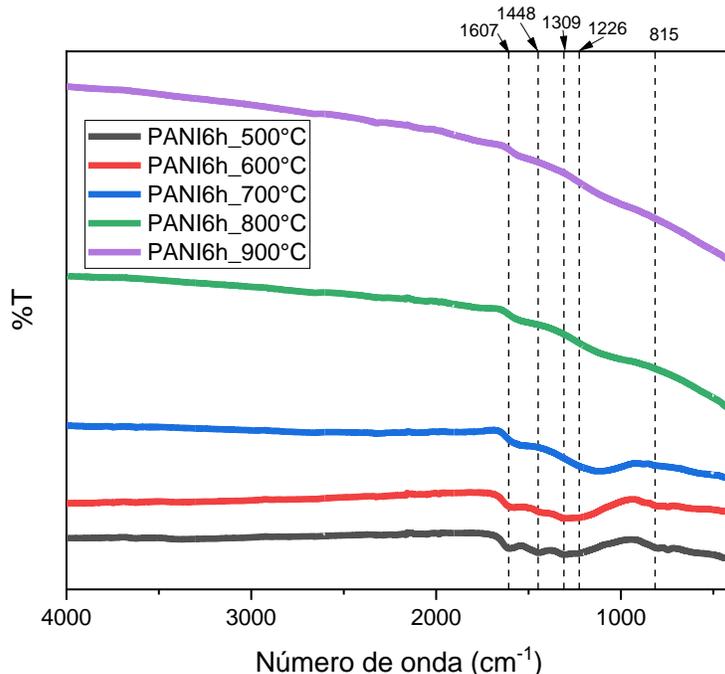


Figura 18. Espectros de infrarrojo de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas.

El espectro Raman de la PANI calcinada a diferentes temperaturas se muestra en la figura 19. Las dos bandas que destacan en estos espectros se encuentran localizadas en 1329 y 1565 cm^{-1} que corresponden a las bandas D y G, respectivamente, típicas de materiales carbonosos. La banda G se genera por el estiramiento de enlaces C-C en materiales grafiticos y sistemas de carbono sp^2 . La banda D* puede deberse a la estructura mezclada de sp^2 - sp^3 o al aumento de defectos como resultado de la oxidación (Ramya et al., 2016). A medida que la temperatura de calcinación aumenta, también lo hace la intensidad de la banda D que se da por una estructura desordenada con defectos, lo que es benéfico para la generación de sitios activos en la electrocatálisis de la ORR. Se procedió a deconvolucionar los picos de los espectros para calcular la relación I_D/I_G y, de acuerdo con Cançado y colaboradores (Cançado et al., 2011), se calcularon la distancia entre defectos y la densidad de defectos para definir qué material tenía más defectos. En la siguiente tabla se muestran los resultados.

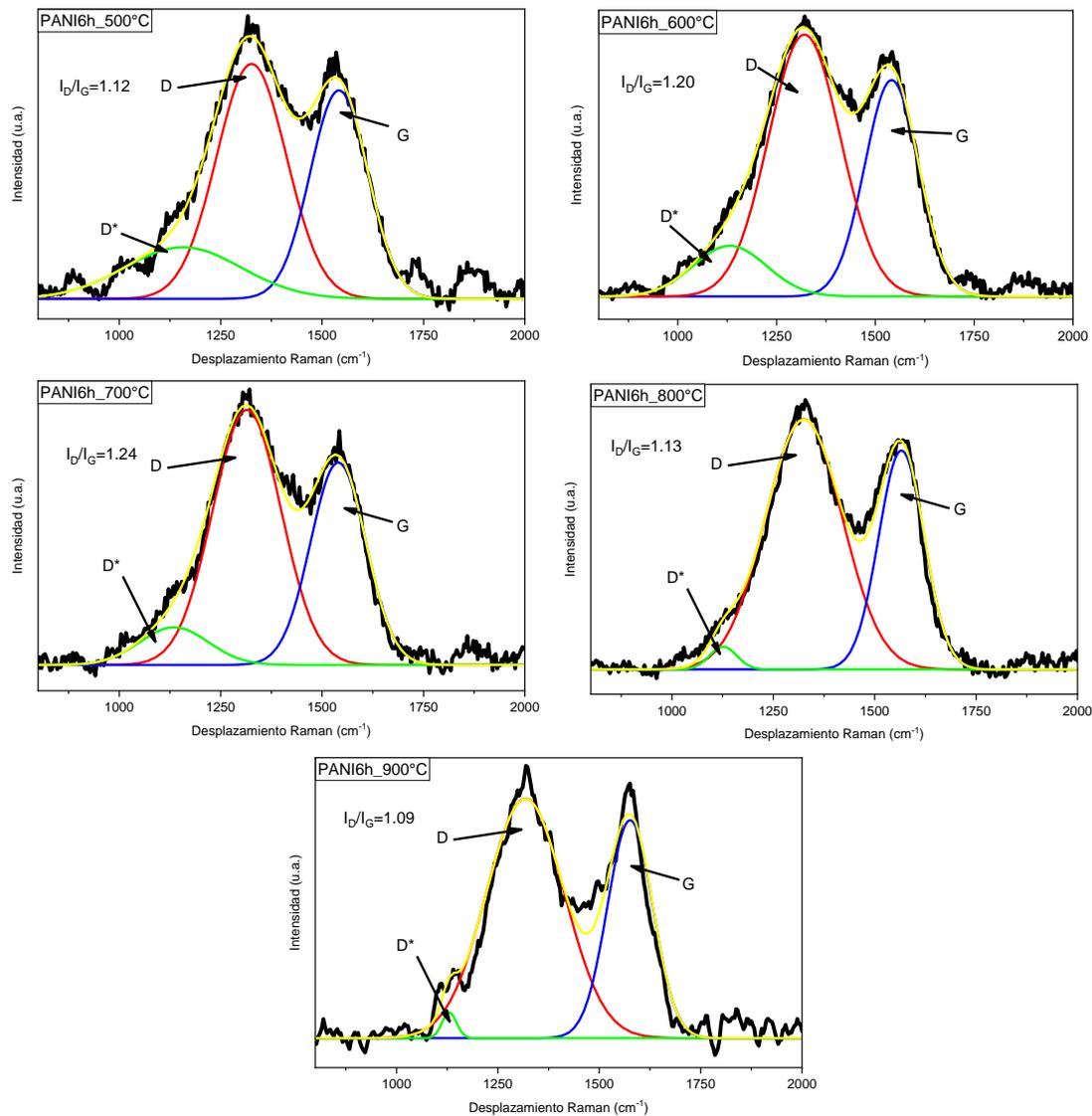


Figura 19. Espectros Raman de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas.

Tabla 4. Relación de intensidades de banda D y G, distancia entre defectos y densidad de defectos por centímetro cuadrado en muestras carbonosas.

Muestra	I_D/I_G	L_D (nm)	n_D (cm ⁻²)
PANI6h_500°C	1.12	16.05	1.26×10^{11}
PANI6h_600°C	1.20	15.51	1.35×10^{11}
PANI6h_700°C	1.24	15.26	1.39×10^{11}
PANI6h_800°C	1.13	15.98	1.27×10^{11}

PANI6h_900°C	1.09	16.27	1.22x10 ¹¹
--------------	------	-------	-----------------------

La muestra calcinada a 700°C presentó mayor cantidad de defectos, lo que la convirtió en una candidata para evaluar la ORR. A mayor temperatura sucede la descomposición de dopantes lo que explica la disminución de defectos a mayores temperaturas. (J. Zhang et al., 2015). Se realizó un análisis de XRD para ver la cristalinidad de las muestras luego de la calcinación. Los Difractogramas se muestran en la figura 20. La difracción de rayos X se usó para caracterizar los cambios estructurales en las muestras calcinadas. Al calentar la PANI a 500 °C, se tiene a $2\theta=24.5^\circ$ un halo de carbono amorfo, el cual se mueve a ángulos mayores al aumentar la temperatura de calcinación, característico de que se obtiene una estructura más compacta. La señal a $2\theta=44^\circ$ es propia de estructuras como las del grafito, se asocia al plano (101).

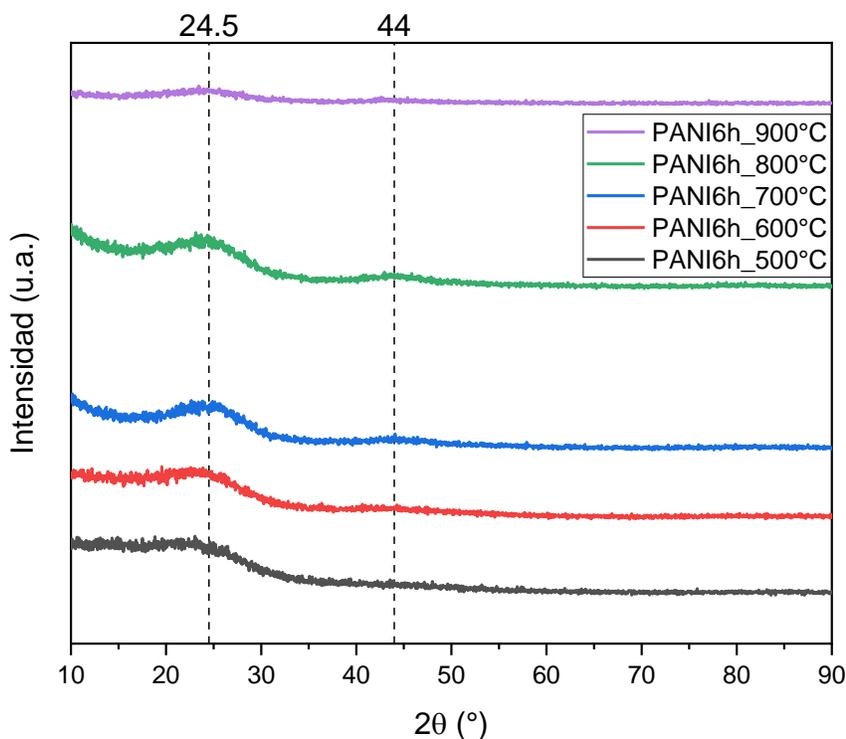


Figura 20. Difractogramas de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas.

Se realizó un análisis BET (figura 21) de las muestras calcinadas para conocer sus áreas superficiales y cómo se relacionan con el aumento de la temperatura en el tratamiento térmico.

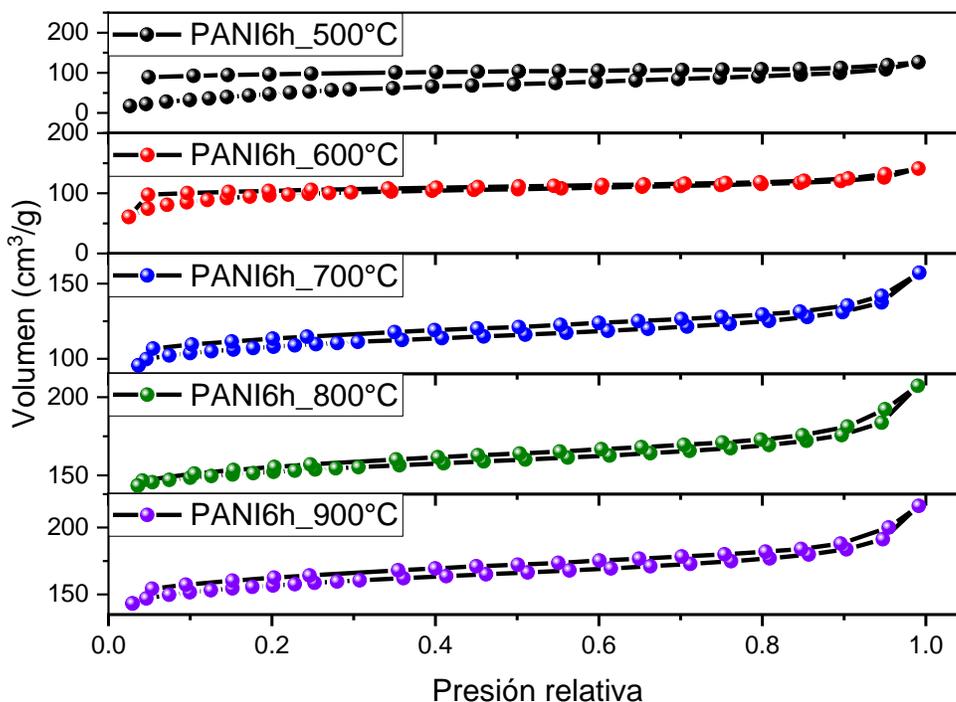


Figura 21. Isothermas BET de adsorción/desorción para PANI6h calcinada a diferentes temperaturas.

Las 5 muestras presentan el mismo tipo de isoterma tipo II que es dada por la adsorción de gases en adsorbentes macroporosos. La histéresis H1 se encuentra en materiales que exhiben mesoporos uniformes como los carbonos mesoporosos (Thommes et al., 2015). Se observa que la gráfica no inicia en cero, ese es el volumen de nitrógeno debido al llenado de los microporos. Junto con las imágenes SEM de estos materiales y las isothermas se observa que los materiales tienen una mezcla de tamaño de poro. Las áreas superficiales que se obtuvieron se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5. Áreas superficiales de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
PANI6h_500°C	179.6
PANI6h_600°C	362.2
PANI6h_700°C	336.3
PANI6h_800°C	469.0
PANI6h_900°C	601.9

El área superficial aumenta de manera considerable con la temperatura de calcinación en comparación el área de la PANI6h sin calcinar. El material a tratado a 900°C arrojó un valor de 601.9 m²/g parecido a valores previamente reportados (J. Zhang et al., 2015). También se hicieron análisis de XPS a las muestras para cuantificar e identificar las funcionalidades que había en los materiales (Figura 22).

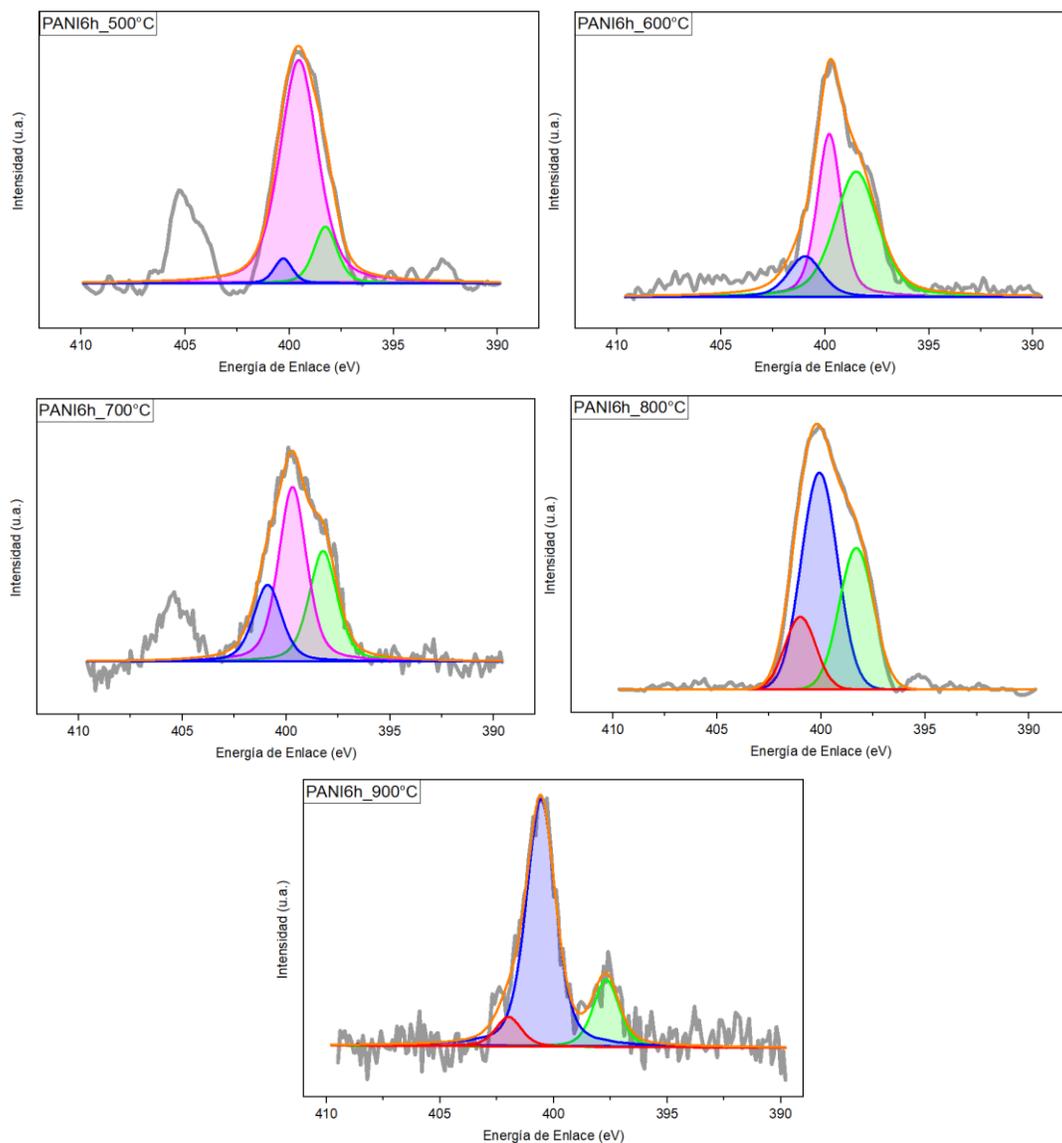


Figura 22. Espectros XPS de PANI calcinada a diferentes temperaturas. Funcionalidades de nitrógeno: Piridínico (verde), Pirrólico (rosa), Graffítico (azul), Óxido Piridínido (rojo).

A las temperaturas más bajas se observa que el nitrógeno pirrólico ocupa un gran porcentaje del nitrógeno presente, esta funcionalidad no es de las más activas hacia la ORR. Cuando la temperatura de tratamiento aumenta, la concentración de nitrógeno piridínico y grafitico también lo hacen, éstas son las funcionalidades más activas para llevar a cabo la ORR, siendo el grafitico mejor que el piridínico. A partir de los 600 °C el nitrógeno pirrólico ya no es la funcionalidad de mayor concentración, empiezan a tener más protagonismo las otras a tal punto que, a más temperatura, el piridínico y el grafitico ocupan casi la totalidad del nitrógeno presente siendo a 900°C donde se tiene la mayor concentración de nitrógeno grafitico, (también se encuentra el óxido piridínico a partir de los 800 °C) por lo que se esperaría que este material tuviera un mejor desempeño en cuanto a actividad catalítica para la ORR se refiere. Se midió el porcentaje atómico de N en las muestras calcinadas por medio de EDS, los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6. Porcentajes atómicos de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas.

Material	%at C	%at O	% at N
PANI6h_500°C	93.1	2.3	4.6
PANI6h_600°C	93.5	2.7	3.8
PANI6h_700°C	94.7	2.5	2.9
PANI6h_800°C	95.4	2.3	2.2
PANI6h_900°C	96.5	2.0	1.5

Como se observa en la tabla 6, el contenido de nitrógeno va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura, debido a la transición de polianilina a un material carbonoso con estructura grafitica y desprendimiento de ciertos grupos funcionales de la misma. A pesar de esta disminución, como lo indican los análisis de XPS, hay un aumento en la concentración de nitrógeno cuaternario y piridínico, esto indicó que del nitrógeno que quedaba, éste permanecía como una funcionalidad útil para la reducción de oxígeno.

Para evaluar por voltamperomería cíclica los materiales, se prepararon tintas con 3 mg de material y 80 µL de etano se pusieron las muestras en ultrasonido por 15 minutos y luego se les agregaron 20 µL de nafión, se sonicó por otros 15 minutos y se procedió a depositar en un electrodo de carbón vítreo. En la siguiente figura se muestran los perfiles

obtenidos donde se observan picos de reducción de oxígeno para todos los materiales en KOH 0.1 M saturado con O₂ y N₂.

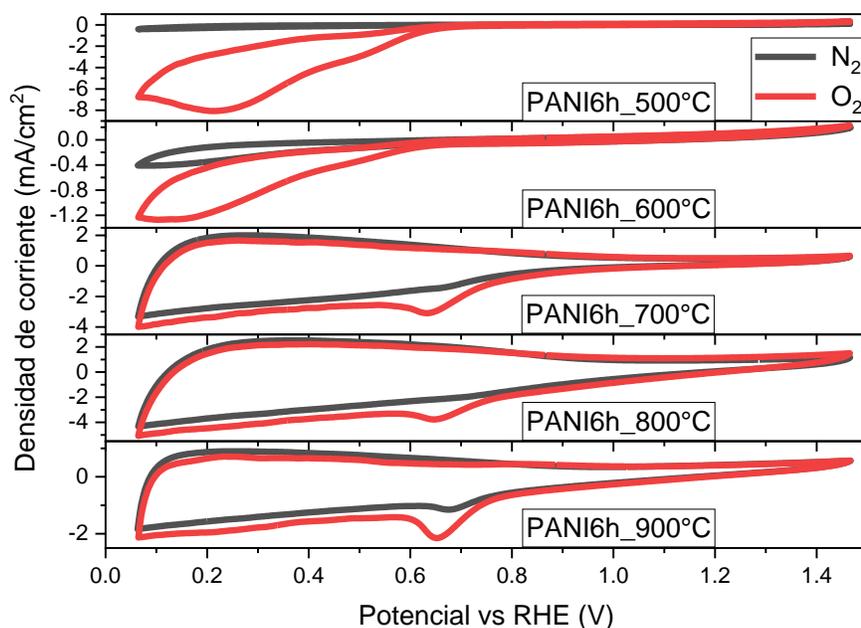


Figura 23. Perfiles electroquímicos de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas en nitrógeno y oxígeno.

Se observa en la figura 23 que el efecto de la temperatura de calcinación afecta al área bajo la curva de los voltamperogramas. A temperaturas más bajas (500 y 600 °C) el material no se transforma por completo en una estructura carbonosa, aún se tienen remanentes de la PANI y el área es menor. A mayor temperatura, crece el área bajo la curva, sin embargo, a los 900 °C decae hasta ser menor que el área a 700 °C, en esta temperatura los dopantes podrían estar descomponiéndose, lo que genera menos defectos y, por lo tanto, menos sitios activos a pesar de haber tenido una mayor área superficial y mayor cantidad de nitrógeno gráfico. También, el potencial de reducción aumenta con la temperatura ya que normalmente esto lleva a un grado mayor de grafitización con una mayor conductividad eléctrica y mejor actividad electrocatalítica.

Se realizaron voltamperometrías cíclicas para determinar la capacitancia de la doble capa y área electroactiva de los materiales. Un primer voltamperograma cíclico permitió encontrar una zona capacitiva, donde se tomó un potencial y se realizaron barridos a 5,

10, 15, 20 y 25 mV/s (Figura 24). Se determinaron las corrientes capacitivas en el voltaje de inicio en sentido anódico y catódico, estas se graficaron contra la velocidad de barrido y el promedio del valor absoluto de sus pendientes es la capacitancia de la doble capa. Para encontrar el área electroactiva (figura 25), el valor de capacitancia de doble capa se dividió entre el valor de capacitancia específica del material, que en el caso de materiales carbonosos en ácido sulfúrico 0.5 M es de $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (McCroory et al., 2013). Los resultados se muestran en la tabla 7. El material con la mayor área electroactiva y capacitancia de la doble capa fue PANI6h_800°C y al aumentar la temperatura a 900 °C el área electroactiva disminuyó lo que se puede atribuir a la descomposición de heteroátomos dopados, sin embargo, el área superficial aumentó a esa temperatura significando que, si bien los sitios activos disminuyen, se están creando poros y caminos en el material para que la molécula de oxígeno se mueva en el material, lo que se reflejó en el aumento del área superficial.

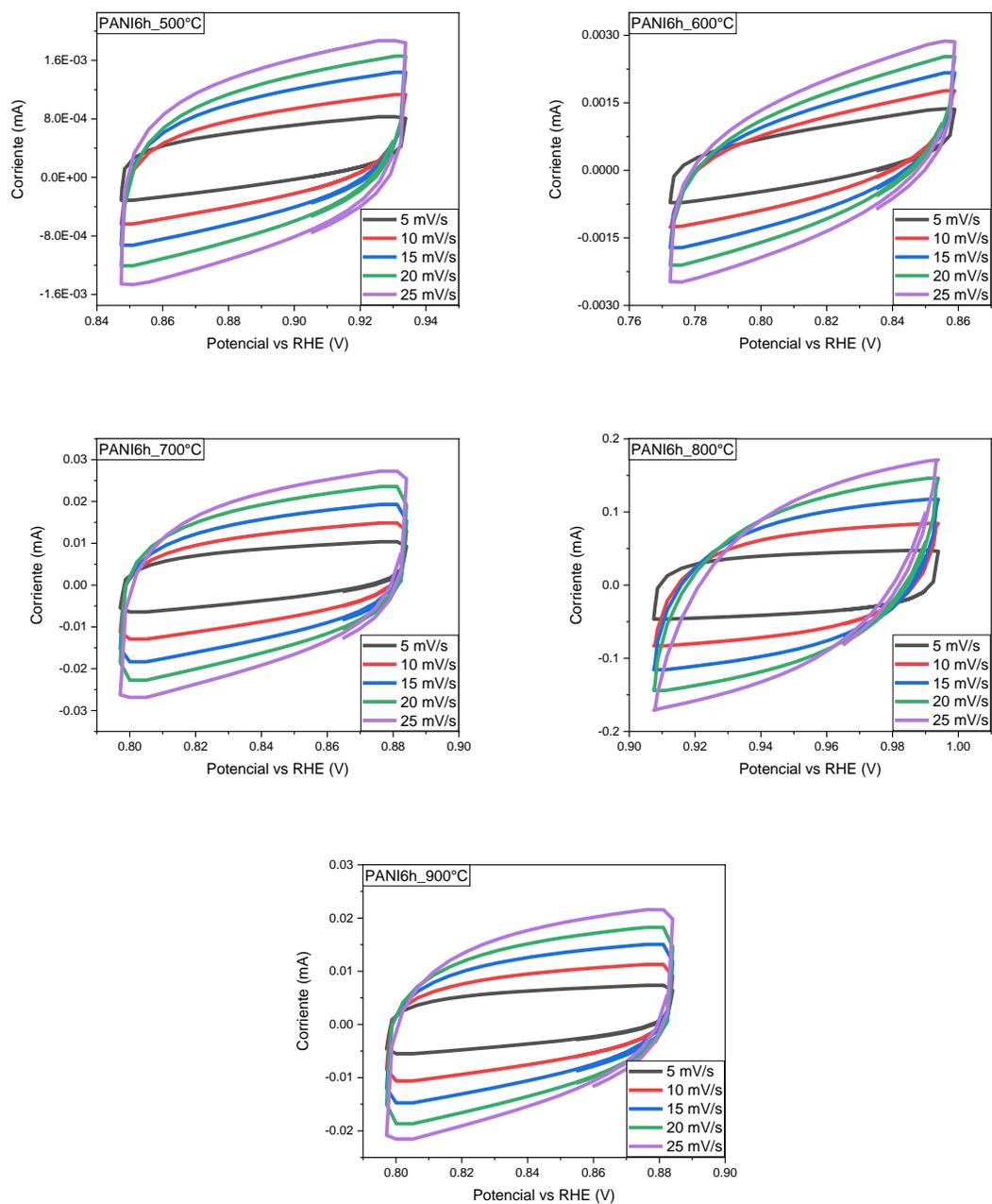


Figura 24. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido para PANI6h a diferentes temperaturas de calcinación.

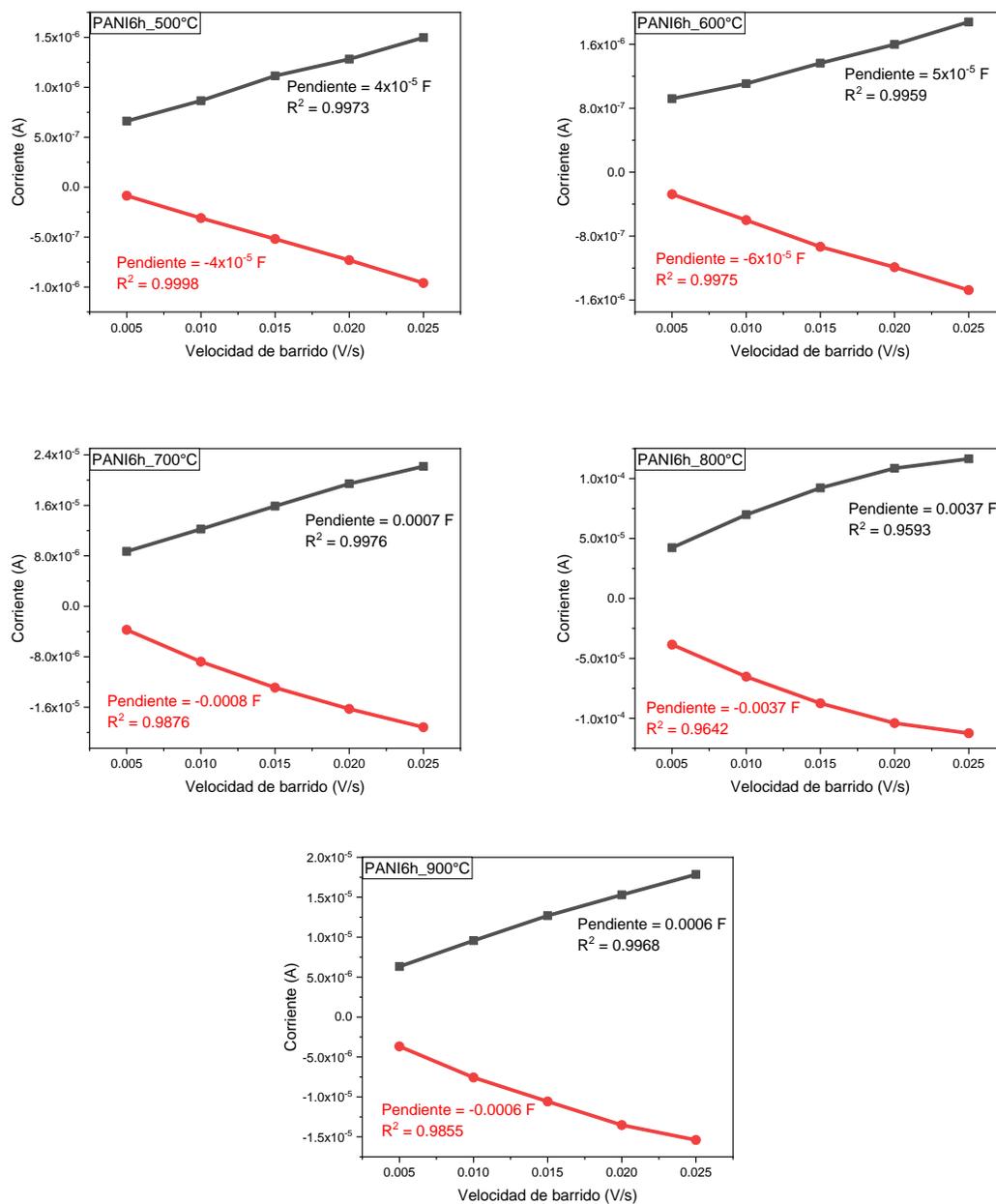


Figura 25. Gráficas de corriente vs velocidad de barrido.

Tabla 7. Capacitancias y áreas electroactivas de PANI a diferentes temperaturas.

Muestra	Capacitancia de doble capa (F)	Área electroactiva (cm ²)
PANI6h_500°C	4.0x10 ⁻⁵	1.00
PANI6h_600°C	5.5x10 ⁻⁵	1.25
PANI6h_700°C	7.5x10 ⁻⁴	18.75
PANI6h_800°C	3.7x10 ⁻³	92.50
PANI6h_900°C	6.0x10 ⁻⁴	15.00

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales carbonosos para la reacción de reducción del oxígeno se llevaron a cabo pruebas de voltamperometría de barrido lineal en disco rotatorio (Figura 26).

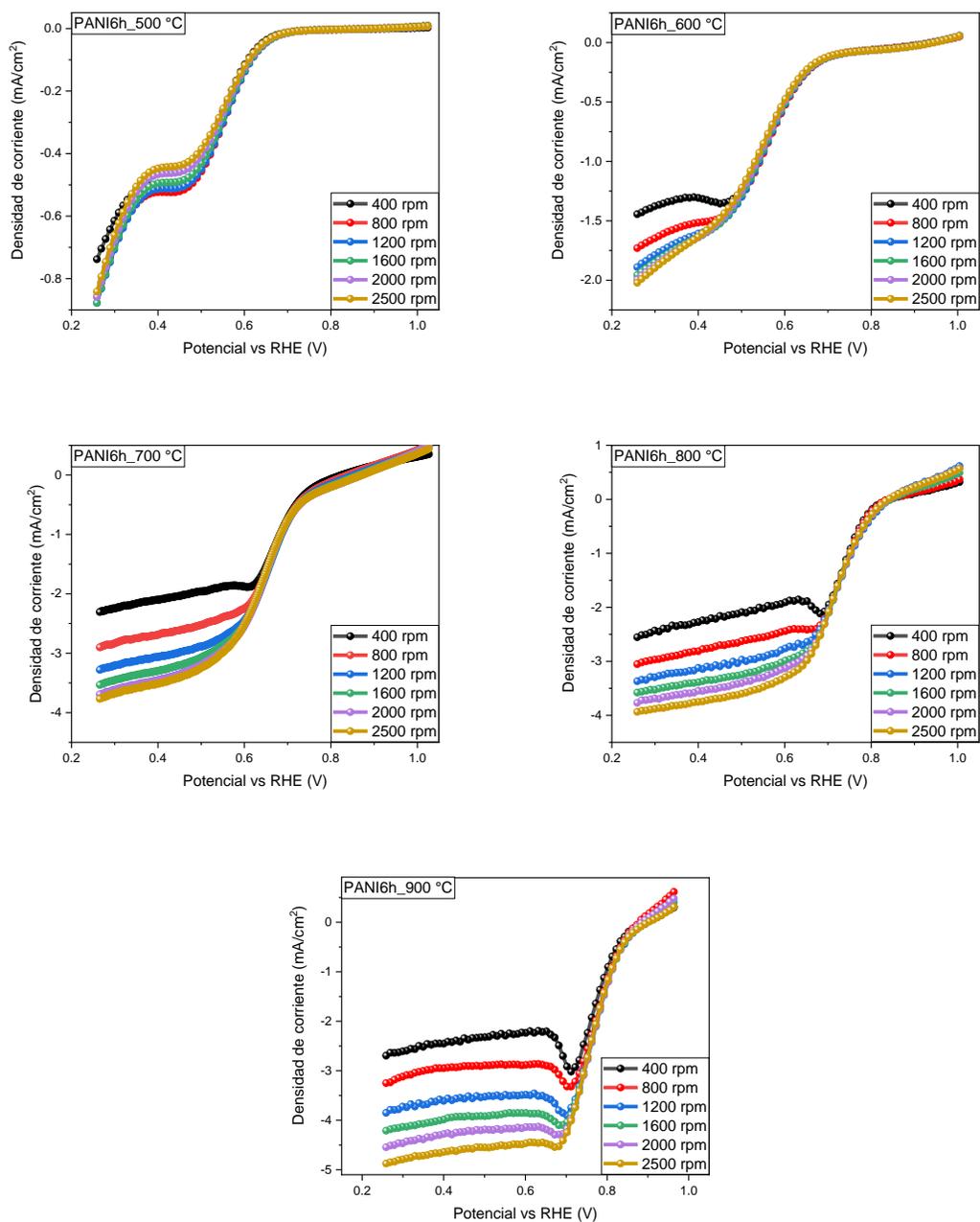


Figura 26. Voltamperometrías de barrido lineal de los materiales carbonosos calcinados a diferentes temperaturas.

En la figura 26 están graficados los perfiles para la reducción de oxígeno de los materiales carbonosos calcinados desde 500 a 900 °C, donde se ve que a 500 y 600 °C no se llega a una corriente límite estable y en el resto sí se alcanza, los valores de densidad de corriente alcanzada por cada material son, en orden ascendente de temperatura: 0.87, 1.95, 3.53, 3.57 y 4.21 mA/cm² a 1600 rpm (velocidad de rotación usada para comparar materiales). Los valores de potencial de media onda y de inicio de reacción para la PANI6h_900°C son 0.77 V y 0.88 V, respectivamente, valores comparables a los del Pt/C en la figura 27 (0.88 V y 1.03 V, respectivamente y una densidad de corriente de 4.40 mA/cm²). En las temperaturas menores aún hay restos de PANI que no se van durante el tratamiento térmico, lo que explica el pobre desempeño de esas muestras, a medida que el tratamiento se hace a mayor temperatura, la PANI hace una transición a una estructura carbonosa dopada con nitrógeno la cual sí tiene propiedades para catalizar la ORR.

De aquí se observa que, a pesar de tener más defectos, la PANI6h_700°C no presenta mejor actividad hacia la ORR que la PANI6h_900°C, es decir, no todos los defectos que pueda tener la muestra son benéficos para fines catalíticos.

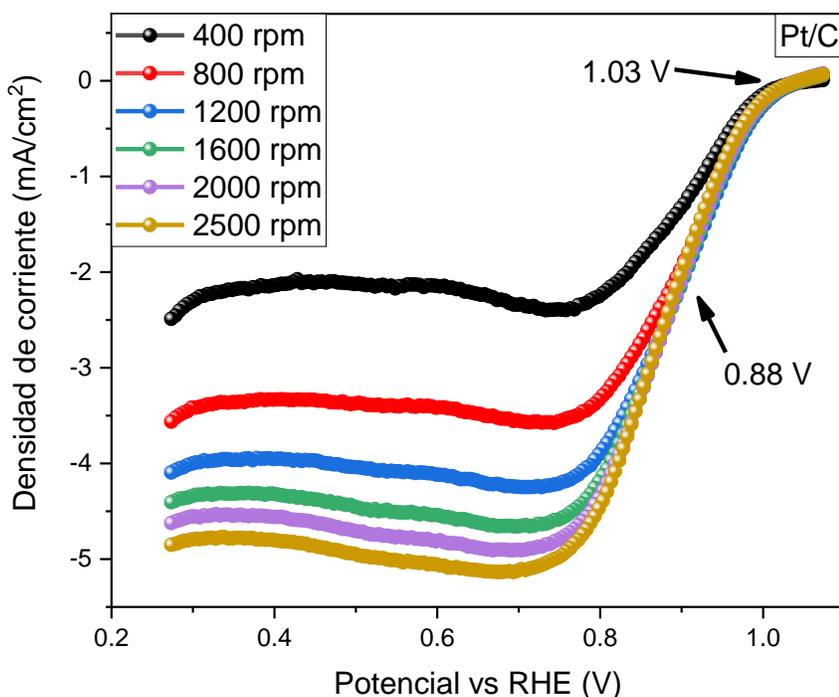


Figura 27. Voltamperometría de barrido lineal de Pt/C.

Para fines comparativos, en la figura 27 se muestra la prueba de voltamperometría de barrido lineal con Pt/C (20/80) como material de referencia, obteniendo valores de 0.88 V para potencial de media onda y 1.03 V para el potencial de inicio de reacción.

Evaluación de la adición de ácido fítico.

Con el objetivo de incluir al P como dopante, éste se adicionó durante la síntesis de la PANI, se trató térmicamente y se evaluó como las demás muestras para la ORR.

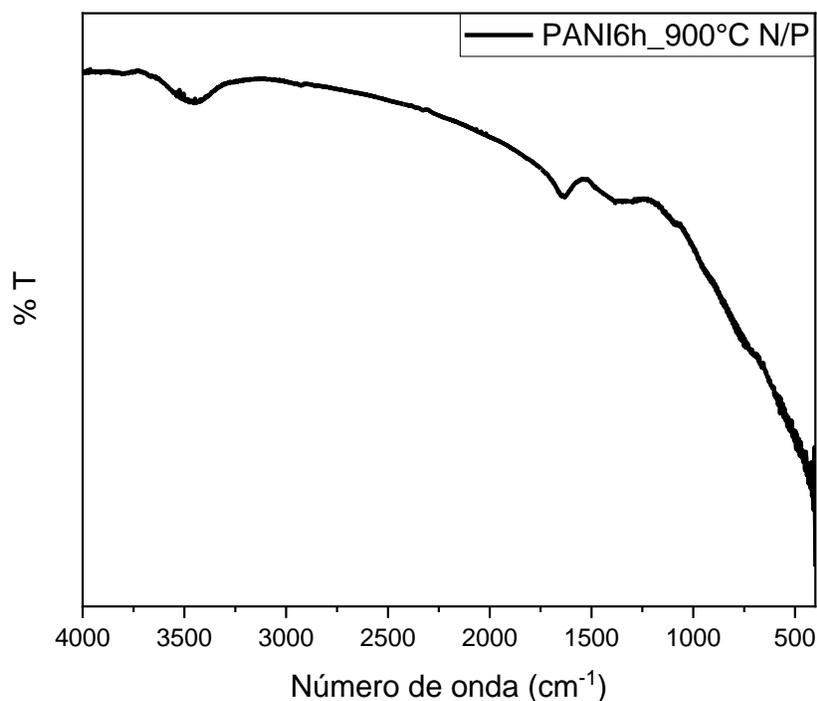


Figura 28. Espectro infrarrojo de PANI6h con ácido fítico calcinada a 900°C.

Luego de la calcinación de la PANI6h con ácido fítico a 900°C, el espectro presentó las mismas señales que sus contrapartes sin el ácido, vibraciones por estiramientos del enlace C-C en anillos aromáticos, estiramientos asimétricos del enlace C-N y vibraciones sp^2/sp^3 en la estructura gráfica, dando un indicio de que el material no cambió estructuralmente con referencia a las otras muestras. Alrededor de los 3400 cm^{-1} la señal observada es debida a las vibraciones del agua adsorbida por el material ya que este se vuelve higroscópico luego del tratamiento térmico.

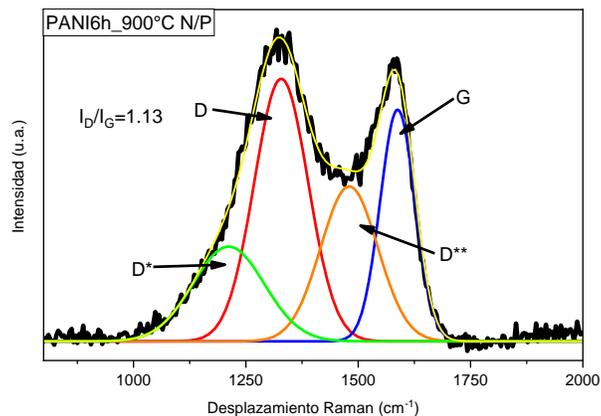


Figura 29. Espectro Raman de PANI6h con ácido fítico calcinada a 900°C.

En concordancia con el espectro de infrarrojo, el espectro Raman de la muestra tratada con ácido fítico también muestra un espectro simplificado en comparación a la PANI sin calcinar. Como con los otros materiales calcinados se aprecian las bandas D** y D* que surgen por la fracción amorfa del material carbonoso y a la estructura mezclada de sp^2 - sp^3 o al aumento de defectos como resultado de la oxidación, respectivamente (Ramya et al., 2016). Además, dos bandas correspondientes a un material gráfitico con defectos que son las bandas D y G también se presentan, con una relación I_D/I_G de 1.13, dando como resultado una densidad de defectos n_D de $1.27 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ y una distancia entre defectos de 15.98 nm, representando una mayor cantidad de defectos que su material análogo a la misma temperatura lo que se atribuyó al posible dopaje del P en la matriz carbonosa por el tipo de síntesis de la PANI.

Para este material también se evaluó su área superficial por medio de análisis BET.

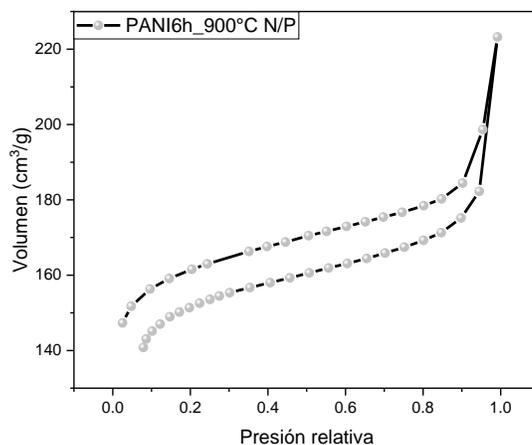


Figura 30. Isotherma BET de adsorción/desorción para PANI6h_900°C N/P.

Para este caso la figura 30 exhibe un comportamiento parecido a los otros materiales con isothermas tipo II e histéresis H1, lo que nos dice que hay gases adsorbidos en macroporos y también existen mesoporos uniformes, con las imágenes de SEM se observa también que hay microporos, entonces se tiene una mezcla en el tamaño de los poros. El bucle que no cierra puede deberse a que los microporos atrapan el nitrógeno debido a su forma (poro tipo cuello de botella) dando esa diferencia entre la adsorción y desorción. El valor de área superficial fue de $462.8 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo un valor menor que el material calcinado a la misma temperatura, pero sin fósforo, lo que puede atribuirse a que posiblemente el número de poros disminuyó con este material y se tradujo en una disminución del área.

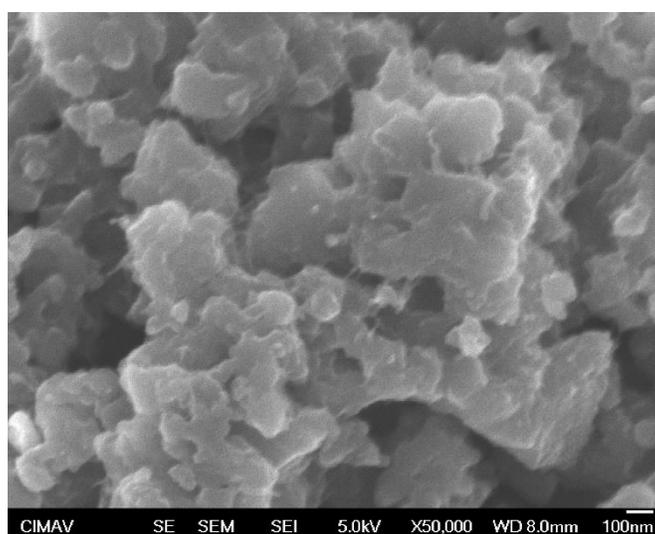


Figura 31. Imagen SEM de PANI6h_900°C.

La figura 31 muestra cómo el material calcinado a 900°C y con fósforo tiene una estructura granulosa y con una variedad en tamaño de poros, muy parecida a las imágenes de los otros materiales, lo que concuerda al ver que las isothermas tienen la misma tendencia con o sin fósforo.

En las gráficas de XPS que se muestra a continuación se puede apreciar el tipo de defectos que presenta este material. Además de los esperados por el dopaje con nitrógeno se observaron defectos de fósforo como el P-C, P-O y P=O, siendo la primera la mayor funcionalidad presente, esto indicó que el fósforo se había dopado de manera exitosa en la estructura carbonosa con la adición del ácido fítico durante la síntesis de la polianilina. Como mayor funcionalidad del nitrógeno se tiene el nitrógeno gráfico o

cuaternario que se encarga de mejorar la conductividad del material, también tiene presencia de nitrógeno piridinico que es el responsable del aumento de sitios activos para la reacción de reducción del oxígeno. En cuanto a los resultados de difracción de rayos X para la muestra tratada con heteroátomos de P presenta los mismos picos que sus contrapartes a 24.5 y 44°, con una menor intensidad, pero de igual manera son picos anchos propios de un material carbonoso amorfo.

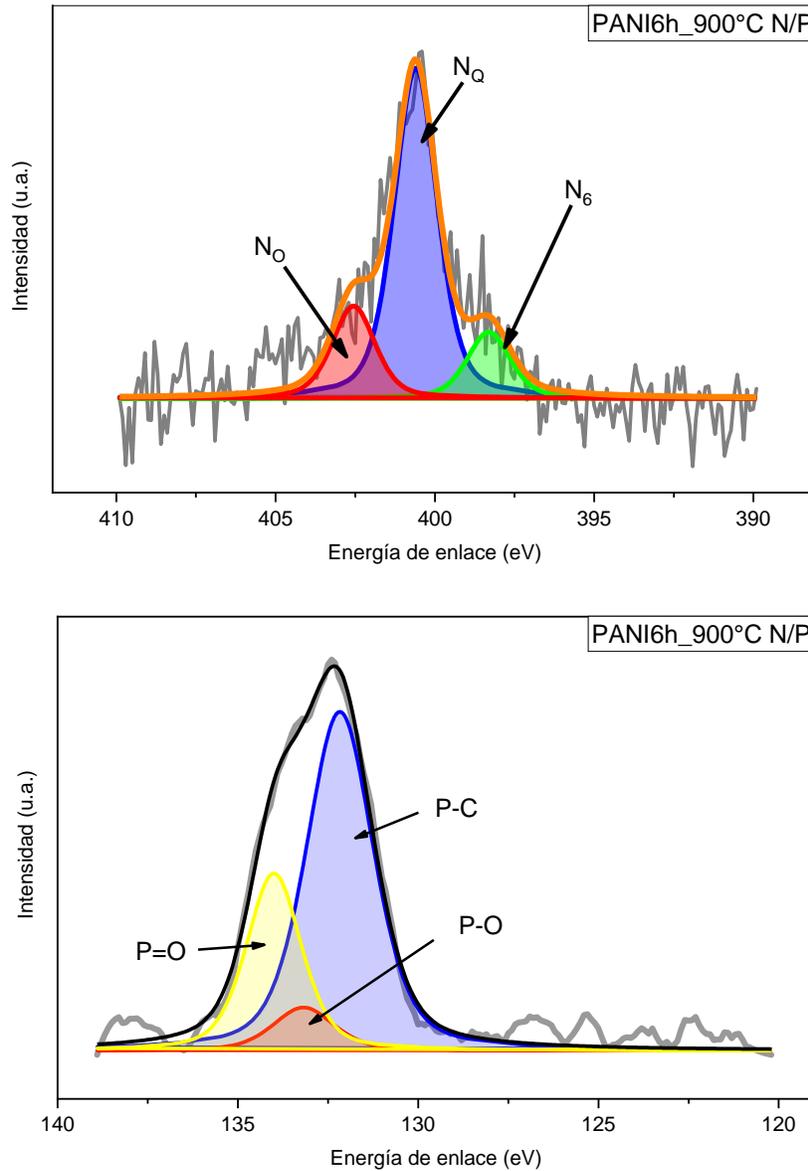


Figura 32. Espectros XPS de alta resolución para PANI6h_900°C N/P. (arriba) N_{1s}, (abajo) P_{2p}.

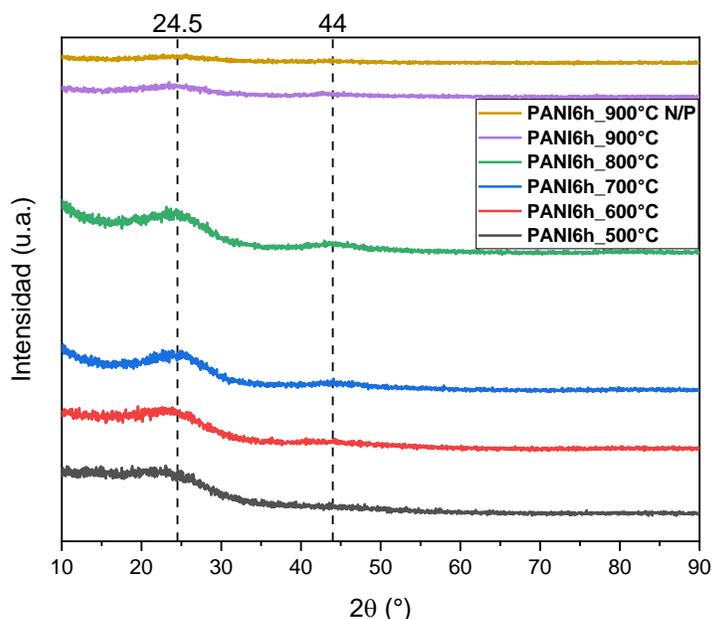


Figura 33. Difractogramas de PANI6h calcinada a diferentes temperaturas y PANI6h_900°C N/P.

Se realizaron pruebas de voltamperometrías cíclicas para el material dopado con fósforo para poder calcular su área electroactiva. En la figura 34 están graficados los resultados de las voltamperometrías y las rectas para la capacitancia de la doble capa.

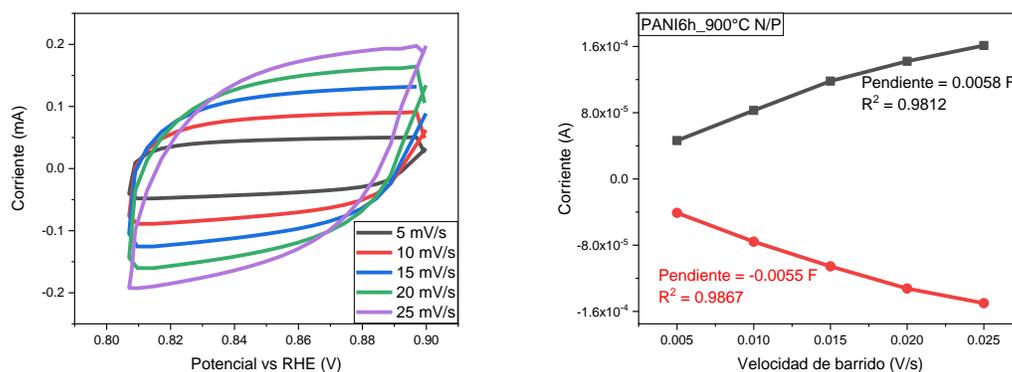


Figura 34. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido (izquierda) y gráfica de corriente vs velocidad de barrido (derecha) para PANI6h_900°C N/P.

El valor de área electroactiva para este material se calculó de la misma manera que los otros a diferentes temperaturas y se encontró un valor de 141.25 cm^2 , siendo un valor mayor que el material calcinado a 900°C sin fósforo, que se atribuyó a un mayor número

de sitios activos gracias a la adición de este heteroátomo y a su efecto sinérgico con el nitrógeno.

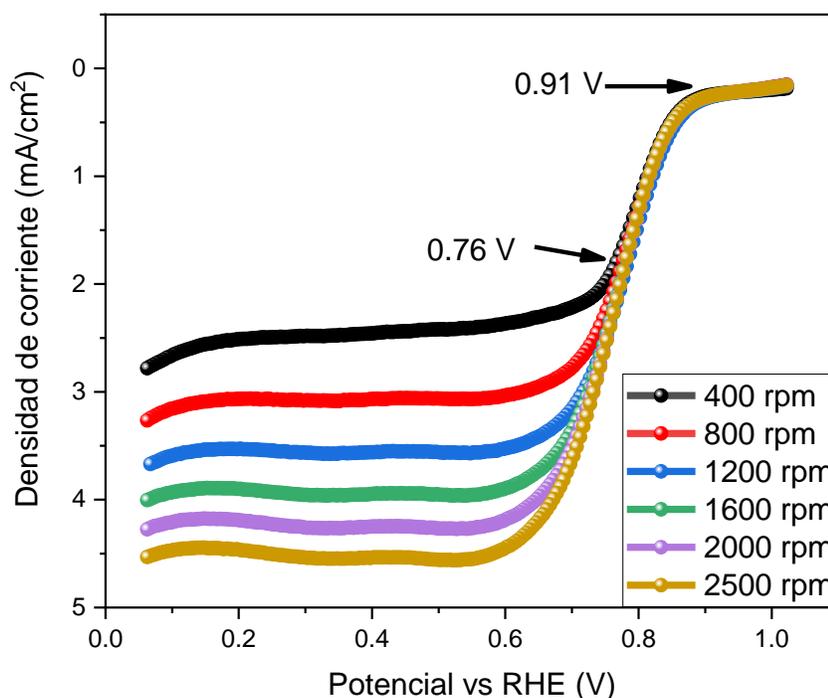


Figura 35. Voltamperometrías de barrido lineal de PANI6h_900°C Ácido fólico/Ácido sulfúrico (1:1).

En la figura anterior, el material tratado ahora tenía como dopante adicional al P con lo que se logró alcanzar una corriente límite de 4.0 mA/cm², menor que la corriente obtenida por la PANI6h_900°C, sin embargo, en los análisis de XPS posteriores se observó que se logró la introducción del fósforo sin la necesidad de hacerlo en postratamiento a la síntesis, lo que ahorró tiempo y recursos energéticos al no usar el horno tubular.

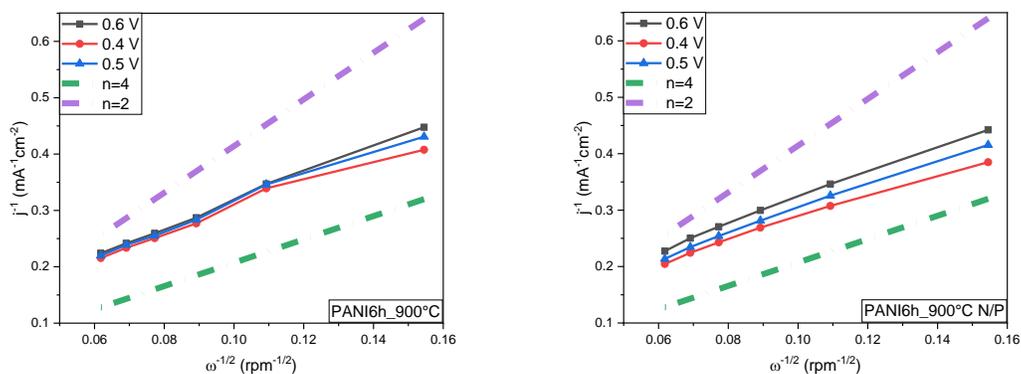


Figura 36. Gráficos de Koutechy-Levich para PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P.

Las gráficas anteriores demuestran que las reacciones de reducción de oxígeno para ambos materiales catódicos tienden más a un mecanismo de 4 electrones por la tendencia de las pendientes que son mas parecidas a la línea de abajo (4 electrones, un paso), como lo haría un cátodo de Pt/C.

En la figura 37 se muestra una comparación de barridos lineales de potencial del material PANI6h_900°C y Pt/C, en cuanto al potencial de media onda, el material carbonoso se encuentra 0.12 V de bajo del platino y no llega a una densidad de corriente tan alta como el metal, sin embargo, en las pruebas posteriores de batería este material tiene un comportamiento comparable al platino.

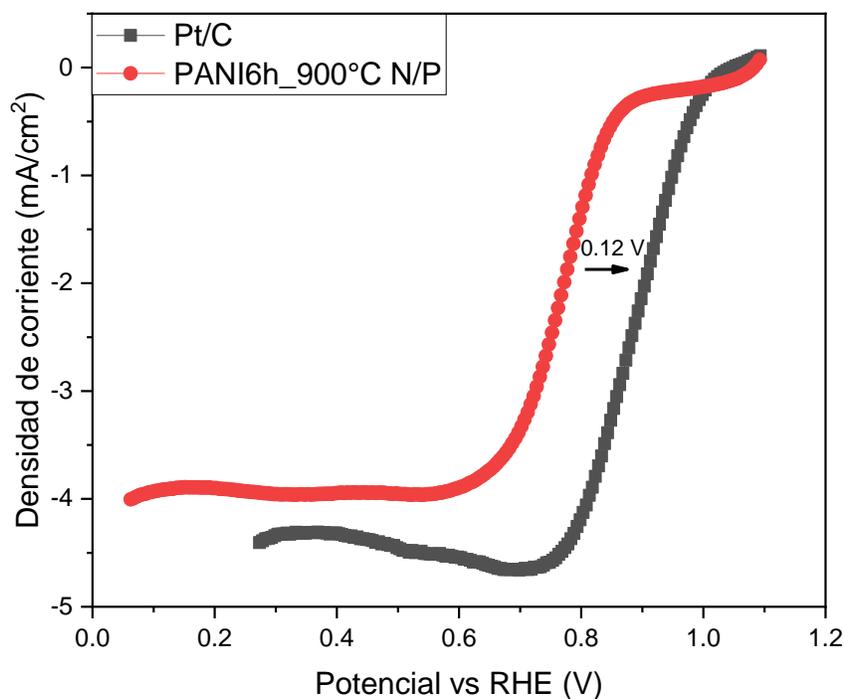


Figura 37. Comparación de voltamperometrías de barrido lineal a 1600 rpm para PANI6h_900°C y Pt/C.

Evaluación en batería primaria Zn-Aire.

Posteriormente se procedió a armar la batería y realizar pruebas de impedancia electroquímica, voltamperometría lineal, curvas de descarga a diferentes densidades de corriente y curvas de estabilidad. Para estas pruebas se usaron los materiales

PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P con el objetivo de compararlas y ver el efecto de la adición de P como heteroátomo, también se usaron diferentes cargas para los cátodos y se observó el efecto de la cantidad de material catalítico. En la siguiente figura se muestra el tipo de batería que se usó donde se tienen 3 piezas: la pieza con la rejilla para el cátodo de aire, la pieza donde se coloca el ánodo de zinc y una pieza central con un contenedor cilíndrico que lleva el electrolito.



Figura 38. Fotografía de batería ensamblada usada para las pruebas.

La primera prueba que se realizó en este tipo de arreglos es una espectroscopía de impedancia electroquímica, la cual nos indicó si había un problema con el ensamble de la batería, lo que se pudo haber visto reflejado en un aumento de la impedancia registrada.

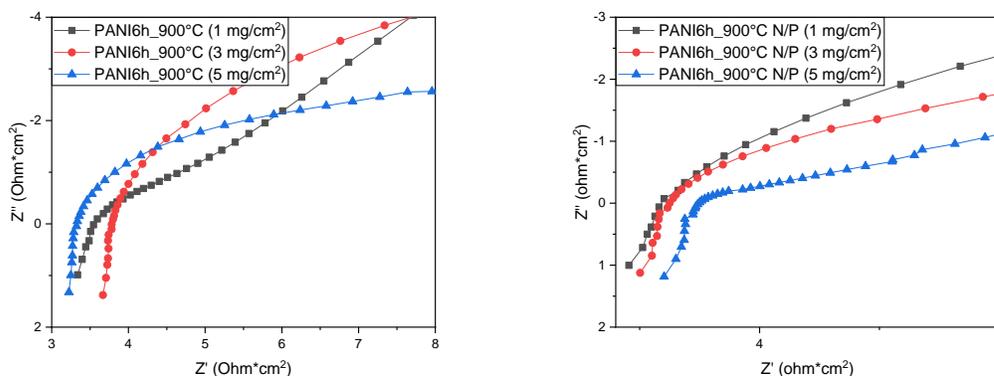


Figura 39. Espectroscopías de impedancia electroquímica para las baterías con cátodos de PANI6h_900°C (izquierda) y PANI6h_900°C N/P (derecha).

Para los dos materiales se observó una resistencia de la solución muy parecida, para todos los casos por debajo de 4 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, lo que fue un indicador de que la batería estaba bien armada.

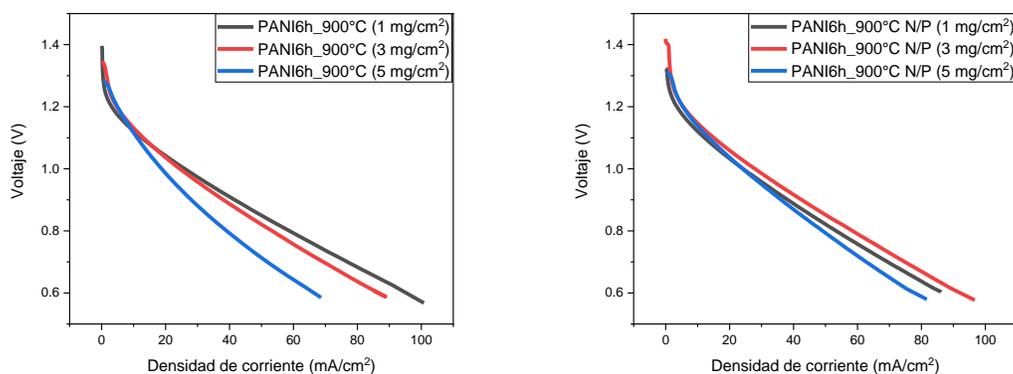


Figura 40. Voltamperometrías lineales de las baterías con cátodo de PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P.

En la figura anterior se observan las curvas de polarización para las baterías con cátodos de PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P a diferentes cargas catalíticas. En esta prueba se realizó un barrido de voltaje desde el potencial de circuito abierto hasta los 0.6 V para todas las condiciones y se registró la densidad de corriente máxima alcanzada. Para la PANI6h_900°C se obtuvieron densidades de corriente de 100.8, 88.8 y 68.6 mA/cm², para las cargas de 1, 3 y 5 mg/cm², respectivamente, mientras que para el material PANI6h_900°C N/P los valores fueron de 86.2, 96.6 y 81.6 mA/cm², para las cargas de 1, 3 y 5 mg/cm², respectivamente. Se observó que la carga catalítica tiene un efecto en la densidad de corriente que puede alcanzar la batería. Para el primer caso de la PANI sin fósforo la menor carga entregó el mayor valor de densidad de corriente y fue disminuyendo a medida que se aumentaba la carga, aquí, el cátodo con la mayor carga tuvo más afectación por pérdidas óhmicas que sus contrapartes, lo que puede atribuirse al mayor tamaño de la capa de difusión gaseosa que se tenía al haber más material depositado. Para la PANI dopada con fósforo, la mayor densidad de corriente se obtuvo con la carga de 3 mA/cm², seguida por 1 y finalmente 5 mg/cm², sin embargo, con 3 mg/cm² se tuvieron mayores pérdidas por activación, es decir, se necesitó un mayor sobrepotencial para poder vencer la energía de activación y empezar la reacción de reducción de oxígeno. A partir de la densidad de corriente máxima, se usaron corrientes correspondientes al 1, 3 y 5% de esta para hacer las pruebas de descarga de escalera como se muestran en la siguiente figura.

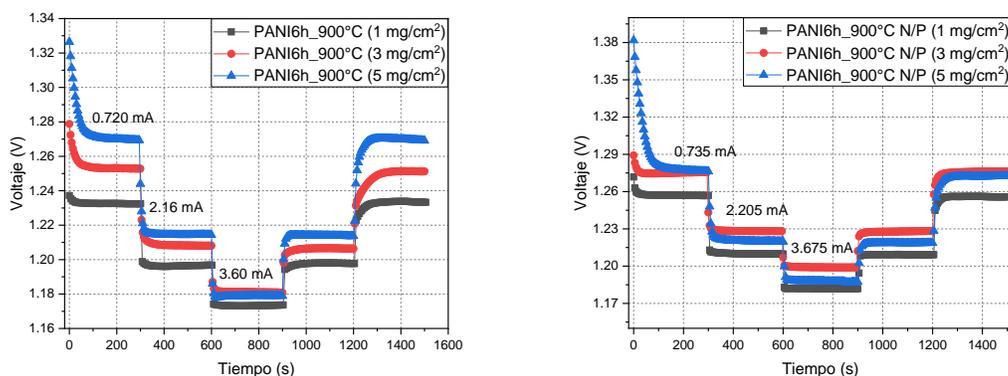


Figura 41. Descargas de escalera para la PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P.

Ambas pruebas muestran un buen comportamiento de recuperación del voltaje al exigirles 1, 3 y 5% de la corriente máxima por 5 minutos, el voltaje inicial y el final son muy parecidos, lo que indica que se puede obtener prácticamente el mismo voltaje de la batería luego de haber sido sometida a una descarga progresiva y regresar a la corriente inicial. Comparando ambos materiales, de las gráficas se observa que el material dopado con fósforo entrega mayores voltajes que el no dopado al exigirles los mismos porcentajes de corriente, indicativo que, bajo las mismas condiciones de demanda de corriente, la PANI6h_900°C N/P tiene un mejor desempeño gracias al dopaje con el fósforo y su efecto sinérgico con el nitrógeno.

Para poder comparar estos materiales, se realizaron pruebas de estabilidad galvanostática donde se demandó un 3% de la corriente máxima alcanzada en las pruebas de voltamperometría de barrido lineal para las baterías, esto hasta que el voltaje cayera a 0 V, además, se usó una batería cuyo material catalítico era Pt soportado en carbón Vulcan a una relación (20/80) como material de referencia.

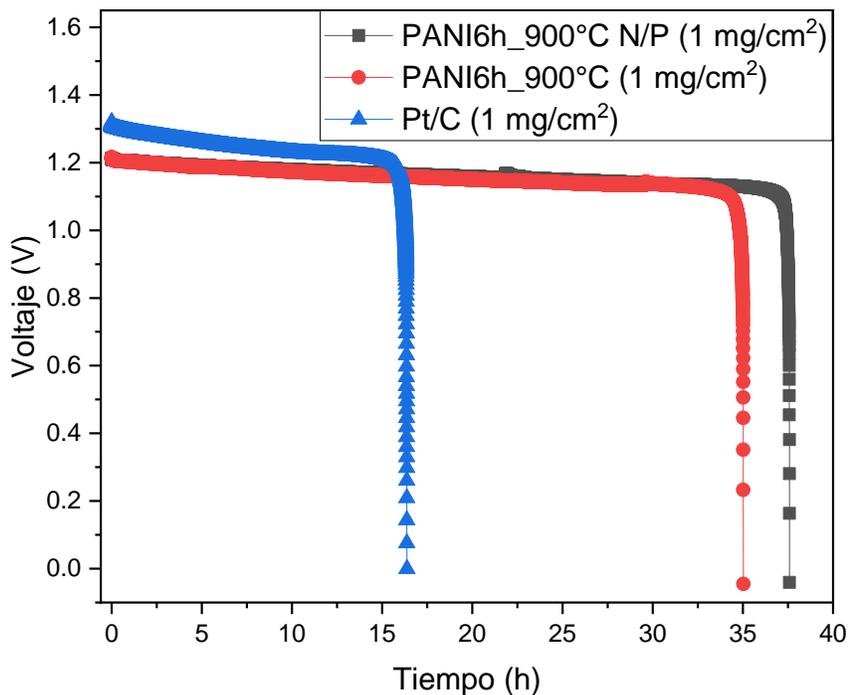


Figura 42. Pruebas de estabilidad galvanostática para baterías con cátodo de PANI6h_900°C, PANI6h_900°C N/P y Pt/C.

En la figura anterior se aprecia cómo al inicio de la prueba el Pt/C entrega un mayor voltaje que los otros materiales, sin embargo, al pasar 15 h el voltaje empieza a caer de manera importante hasta llegar a 0 V a las 16.37 h, donde la batería ya no puede seguir funcionando, en cambio, los cátodos de los materiales carbonosos obtenidos en este trabajo tuvieron una duración superior a la del Pt/C, prácticamente el doble de tiempo. Para el cátodo de PANI6h_900°C, la batería entregó un voltaje constante por aproximadamente 32 h para llegar a un voltaje de corte a las 35 h y para el cátodo con el material carbonoso dopado con P el voltaje permaneció prácticamente constante por 36.5 h para luego llegar al voltaje de corte a las 37.6 h, probando que estos materiales pueden desempeñarse de manera efectiva en dispositivos de Zn-Aire.

Al término de las pruebas de estabilidad en batería se analizó por microscopía de barrido la superficie del ánodo de zinc para ambas baterías con PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P para ver si tenía algún efecto en el zinc.

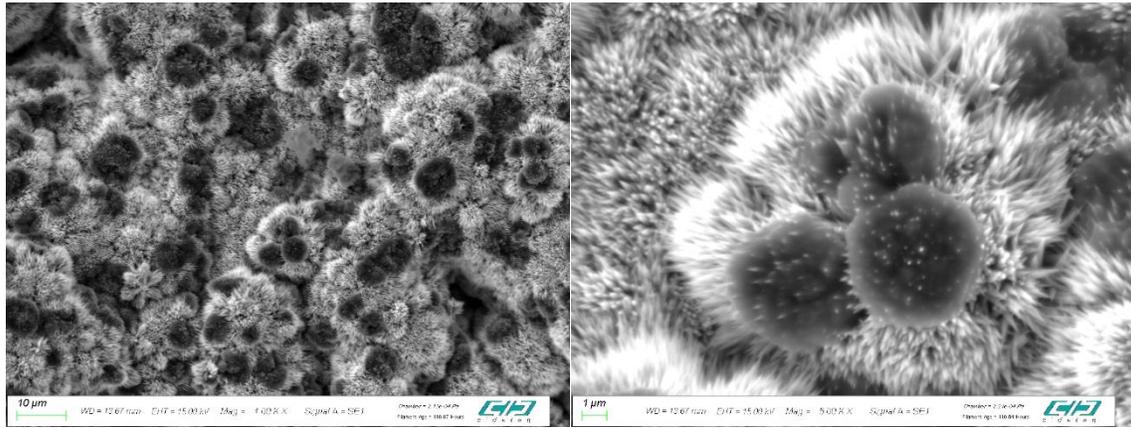


Figura 43. Micrografías por espectroscopía de barrido electrónico del ánodo de Zn para la batería con el cátodo de PANI6h_900°C.

Para el ánodo de Zn que se usó en la batería con el cátodo sin fósforo, la espectroscopía de barrido electrónico muestra un crecimiento dendrítico del óxido del metal a manera de cúmulos con espinas y sobre estos, aparecieron unos agregados más oscuros cuasi-esféricos que fueron perforados por las dendritas, con una distribución uniforme en toda el área expuesta al electrolito. De un análisis de EDS se determinaron los elementos que componían a los agregados.

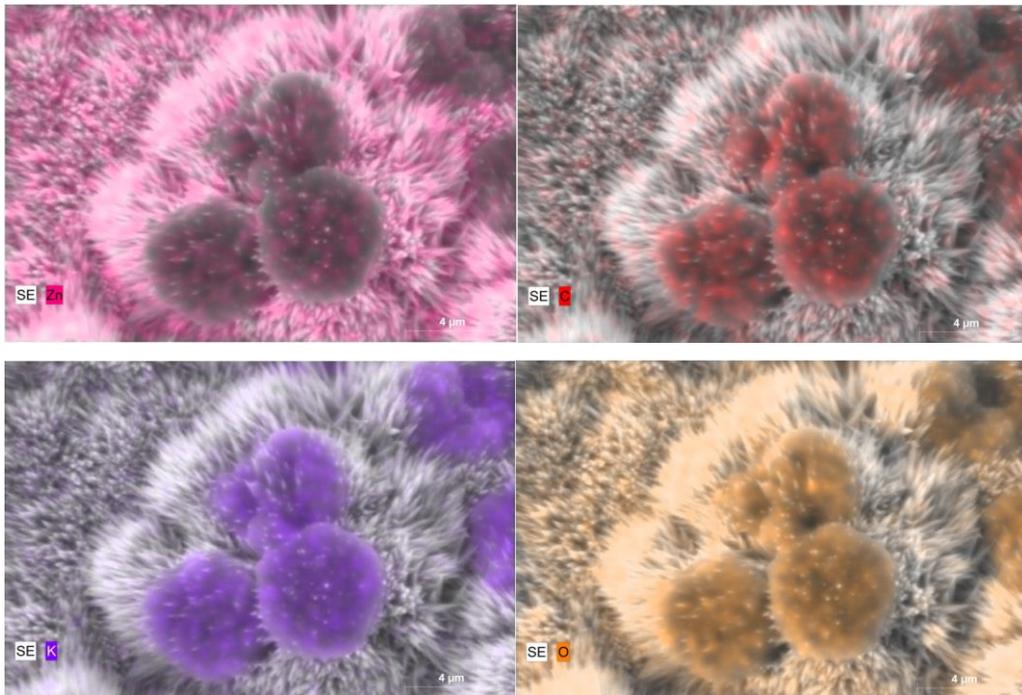


Figura 44. Imágenes EDS del ánodo de Zn para la batería con el cátodo de PANI6h_900°C.

En la figura anterior se tienen las imágenes de EDS que nos muestran que las dendritas son de ZnO. De manera importante hay una concentración de potasio, carbono y oxígeno en los agregados oscuros que se observan en las micrográficas, lo que se puede atribuir a que eran formaciones de carbonatos de potasio proveniente del electrolito (KOH 6M) y del dióxido de carbono que está en el aire de la atmósfera.

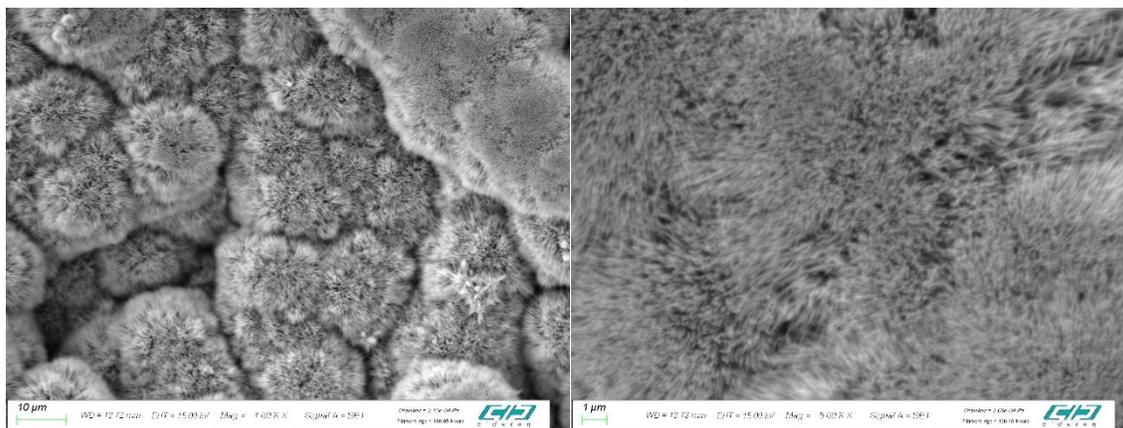


Figura 45. Micrográficas por espectroscopía de barrido electrónico del ánodo de Zn para la batería con el cátodo de PANI6h_900°C N/P.

En este caso, el ánodo de Zn muestra la misma morfología de las dendritas de ZnO, sin embargo, no hay rastro de agregados oscuros sobre este como en la batería donde el cátodo no estaba dopado con fósforo. Con el análisis EDS (Fig. 46) se determinó que no había restos de potasio que estuvieran agregados en la superficie del ánodo, se encontraron restos de carbono en zonas donde también había restos de oxígeno, lo que significó una formación de carbonatos, sin embargo, no se depositó potasio y se evitó la formación de cúmulos grandes de carbonatos en el ánodo.

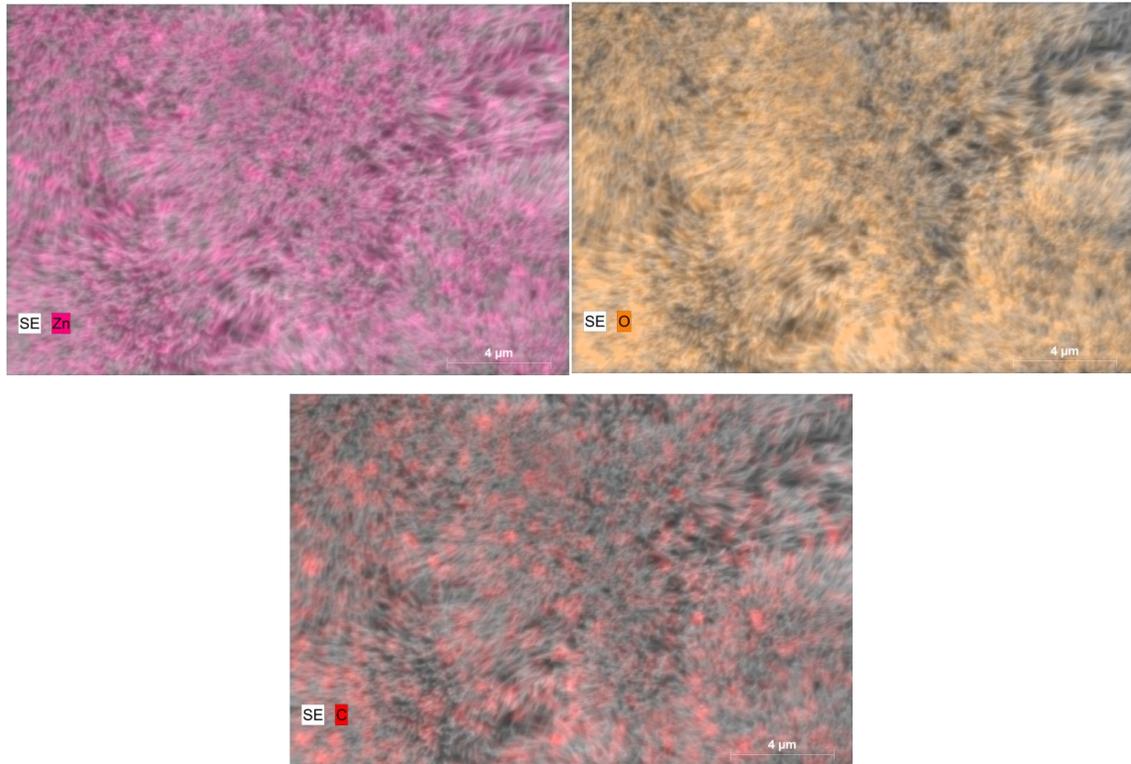


Figura 46. Imágenes EDS del ánodo de Zn para la batería con el cátodo de PANI6h_900°C N/P.

Al hacer el análisis de los ánodos por difracción de rayos X y comparar los resultados con las cartas cristalográficas (96-900-8523-7 y 96-900-4179), se determinó que los picos encontrados en los ánodos usados para ambos materiales catódicos fueron los mismos y estos coincidían con los planos de las cartas cristalográficas, para ambos ánodos se tenían picos propios del Zn metálico y del ZnO, confirmando que las estructuras con forma de aguja de las micrografías SEM eran formaciones de óxido de Zn. Sin embargo, en los primeros 3 picos se nota una diferencia en las intensidades de la señal para el plano (002), se observa que es más intensa para para el ánodo usado con la PANI6h_900°C, este pico de difracción representa el crecimiento preferencial de nanobarras de ZnO y para el ánodo usado con la PANI6h_900°C N/P el pico más intenso es el del plano (101) que corresponde al crecimiento de nanopartículas del óxido de zinc (Patil et al., 2016; Vanalakar et al., 2012).

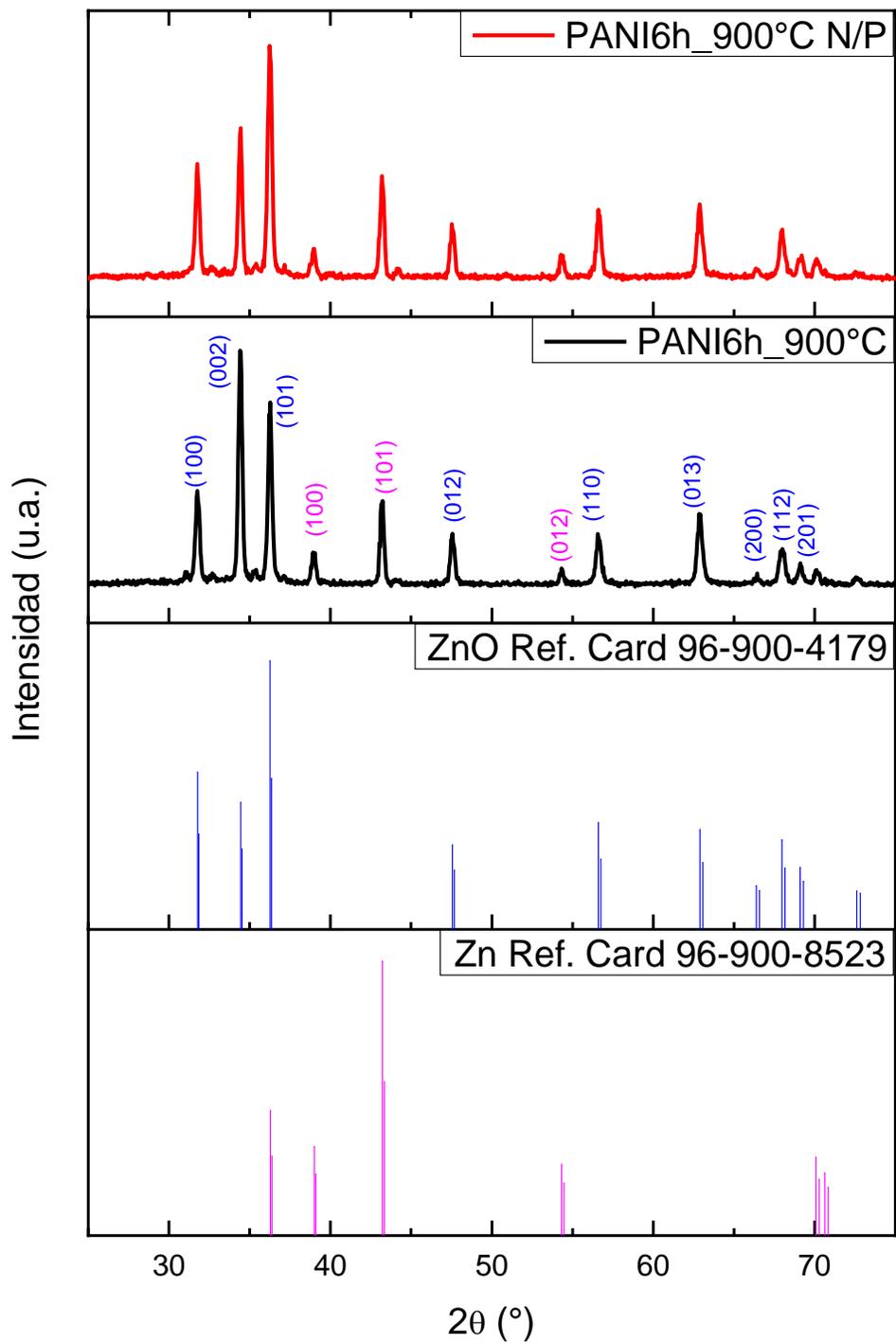


Figura 47. Patrones de difracción de rayos X para los ánodos de Zn usados en las baterías con PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P como cátodos y sus cartas cristalográficas.

Conclusiones

Se logró sintetizar polianilina por una vía de polimerización oxidativa, variando el tiempo de síntesis y encontrando que 6 h fue el tiempo idóneo pues se tenía el mismo producto en menor tiempo, optimizando el proceso. Tras calcinar la polianilina a diferentes temperaturas (500, 600, 700, 800 y 900 °C), se determinó que a mayor temperatura se obtenía más área superficial y mayor cantidad de sitios activos de nitrógeno piridínico y cuaternario que ayudaron a catalizar la reducción de oxígeno, por lo que se eligió 900 °C como la temperatura a usar para los materiales a probar en la batería.

Se logró tener materiales carbonosos dopados con N como lo mostraron los resultados de XPS, además, esta técnica también pudo confirmar que fue posible incorporar un dopaje con fósforo en un método anterior a la calcinación, siendo haciéndolo desde la síntesis de la polianilina al agregar ácido fítico al medio de polimerización. De los materiales calcinados el que tuvo mejor desempeño para la catalizar la reducción de oxígeno fue la PANI6h_900°C, debido al efecto sinérgico del nitrógeno con el fósforo, pudiendo alcanzar valores de 0.76 V como potencial de media onda y 0.91 V para el potencial de inicio, valores comparables con los del Pt/C (0.88 V y 1.03 V, respectivamente).

Se evaluó el desempeño de baterías ensambladas cuyo cátodo tenía el material catalítico de PANI6h_900°C y PANI6h_900°C N/P, a su vez, se compararon con una batería de cátodo de Pt/C. Con la misma carga de catalizador la mayor densidad de corriente se obtuvo con el material carbonoso sin fósforo, pero se encontró que la batería con PANI6h_900°C N/P como cátodo tuvo un mejor desempeño en la descarga galvanostática durando más del doble de h que la batería con Pt/C y ligeramente más que el dispositivo con cátodo PANI6h_900°C. En general, el fósforo y el nitrógeno agregados como heteroátomos dopados en el material carbonoso ayudaron a mejorar el desempeño en pruebas de media celda y en las pruebas de batería (celda completa).

Además, luego de las pruebas de estabilidad, se observó que los ánodos de la batería con cátodo dopado con fósforo y nitrógeno suprimieron el crecimiento de agregados de bicarbonato de potasio en la superficie del zinc a diferencia que su contraparte donde sí se depositó la sal. Finalmente, fue posible sintetizar un material carbonoso a partir de polianilina y dopar el material modulando el medio de polimerización de manera sencilla.

Referencias

- Anton, G., & Aitani, A. (1995). *Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded (Chemical Industries)* (G. Anton & A. Aitani, Eds.; 2nd ed.). Marcal Dekker, Inc.
- Araujo, P. T., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S. (2012). Defects and impurities in graphene-like materials. In *Materials Today* (Vol. 15, Issue 3, pp. 98–109). [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70045-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70045-7)
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (n.d.). *Electrochemical methods : fundamentals and applications*.
- Boehm, H.-P., Diehl, E., Heck, W., & Sappok, R. (1964). Surface Oxides of Carbon. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(10), 669–677. <https://doi.org/10.1002/anie.196406691>
- Cançado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., Moutinho, M. V. O., Lombardo, A., Kulmala, T. S., & Ferrari, A. C. (2011). Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8), 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>
- Cheng, F., Shen, J., Peng, B., Pan, Y., Tao, Z., & Chen, J. (2011). Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nature Chemistry*, 3(1), 79–84. <https://doi.org/10.1038/nchem.931>
- Choi, C. H., Chung, M. W., Park, S. H., & Woo, S. I. (2013). Additional doping of phosphorus and/or sulfur into nitrogen-doped carbon for efficient oxygen reduction reaction in acidic media. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(6), 1802–1805. <https://doi.org/10.1039/c2cp44147k>
- Daniel C, H. (2007). *Análisis químico cuantitativo* (Reverté, Ed.; 3rd ed., Vol. 1).
- de Giglio, E., Ditaranto, N., & Sabbatini, L. (2014). 3-polymer-surface-chemistry-characterization-by-xpsXPS. *Polymer Surface Characterization*, 3.
- Feast, W. J., Tsibouklis, J., Pouwer, K. L., Groenendaal, L., & Meijer, E. W. (1996). *Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers* (Vol. 37, Issue 22). [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00439-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00439-9)
- Feng, X., Bai, Y., Liu, M., Li, Y., Yang, H., Wang, X., & Wu, C. (2021). Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 14, Issue 4, pp. 2036–2089). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1ee00166c>
- Gates Energy Products. (1998). Rechargeable Cells and Batteries. In *Rechargeable Batteries Applications Handbook*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-075067006-7/50003-6>
- Gawri, I., Khatta, S., Singh, K. P., & Tripathi, S. K. (2016). Synthesis and characterization of polyaniline as emeraldine salt. *AIP Conference Proceedings*, 1728. <https://doi.org/10.1063/1.4946338>
- Gu, Y., Wang, X., Bao, A., Dong, L., Zhang, X., Pan, H., Cui, W., & Qi, X. (2022). Enhancing electrical conductivity of single-atom doped Co₃O₄ nanosheet arrays at grain boundary by phosphor doping strategy for efficient water splitting. *Nano Research*. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4738-z>
- Kwiecińska, B., Pusz, S., & Valentine, B. J. (2019). Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. In *International Journal of Coal Geology* (Vol. 211). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.010>

- Lee, J. S., Kim, S. T., Cao, R., Choi, N. S., Liu, M., Lee, K. T., & Cho, J. (2011). Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. In *Advanced Energy Materials* (Vol. 1, Issue 1, pp. 34–50). <https://doi.org/10.1002/aenm.201000010>
- Li, F., Sun, L., Luo, Y., Li, M., Xu, Y., Hu, G., Li, X., & Wang, L. (2018a). Effect of thiophene S on the enhanced ORR electrocatalytic performance of sulfur-doped graphene quantum dot/reduced graphene oxide nanocomposites. *RSC Advances*, *8*(35), 19635–19641. <https://doi.org/10.1039/c8ra02040j>
- Li, F., Sun, L., Luo, Y., Li, M., Xu, Y., Hu, G., Li, X., & Wang, L. (2018b). Effect of thiophene S on the enhanced ORR electrocatalytic performance of sulfur-doped graphene quantum dot/reduced graphene oxide nanocomposites. *RSC Advances*, *8*(35), 19635–19641. <https://doi.org/10.1039/c8ra02040j>
- Li, R., Wei, Z., & Gou, X. (2015). Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Graphene/Carbon Nanosheets as Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution. *ACS Catalysis*, *5*(7), 4133–4142. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00601>
- Li, W., Wang, D., Zhang, Y., Tao, L., Wang, T., Zou, Y., Wang, Y., Chen, R., & Wang, S. (2020). Defect Engineering for Fuel-Cell Electrocatalysts. In *Advanced Materials* (Vol. 32, Issue 19). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201907879>
- Li, Y., Yang, J., Huang, J., Zhou, Y., Xu, K., Zhao, N., & Cheng, X. (2017). Soft template-assisted method for synthesis of nitrogen and sulfur co-doped three-dimensional reduced graphene oxide as an efficient metal free catalyst for oxygen reduction reaction. *Carbon*, *122*, 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.046>
- McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(45), 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>
- Okamura, M., Kondo, M., Kuga, R., Kurashige, Y., Yanai, T., Hayami, S., Praneeth, V. K. K., Yoshida, M., Yoneda, K., Kawata, S., & Masaoka, S. (2016). A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation. *Nature*, *530*(7591), 465–468. <https://doi.org/10.1038/nature16529>
- Patil, V. L., Vanalakar, S. A., Kamble, A. S., Shendage, S. S., Kim, J. H., & Patil, P. S. (2016). Farming of maize-like zinc oxide via a modified SILAR technique as a selective and sensitive nitrogen dioxide gas sensor. *RSC Advances*, *6*(93), 90916–90922. <https://doi.org/10.1039/c6ra06346b>
- Qu, L., Liu, Y., Baek, J. B., & Dai, L. (2010). Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, *4*(3), 1321–1326. <https://doi.org/10.1021/nn901850u>
- Ramya, A. V., Mohan, A. N., & Manoj, B. (2016). Wrinkled graphene: Synthesis and characterization of few layer graphene-like nanocarbons from kerosene. *Materials Science- Poland*, *34*(2), 330–336. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0061>
- Sapurina, I. Yu., & Shishov, M. A. (2012). Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. In *New Polymers for Special Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/48758>
- Shackelford, J. F. (2004). *Introduction to materials science for engineers* (6th edition). Pearson.

- Shang, W., Nagappan, M., & Hassan, A. E. (2015). Studying the relationship between logging characteristics and the code quality of platform software. *Empirical Software Engineering*, 20(1). <https://doi.org/10.1007/s10664-013-9274-8>
- Stejskal, J., & Sapurina, I. (2005). Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 77(5), 815–826. <https://doi.org/10.1351/pac200577050815>
- Tang, C., Ling, T. C., & Mo, K. H. (2021). Raman spectroscopy as a tool to understand the mechanism of concrete durability—A review. In *Construction and Building Materials* (Vol. 268). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121079>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (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. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Vanalakar, S. A., Mali, S. S., Pawar, R. C., Dalavi, D. S., Mohalkar, A. V., Deshamukh, H. P., & Patil, P. S. (2012). Farming of ZnO nanorod-arrays via aqueous chemical route for photoelectrochemical solar cell application. *Ceramics International*, 38(8), 6461–6467. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.023>
- Yang, Q., Xiao, Z., Kong, D., Zhang, T., Duan, X., Zhou, S., Niu, Y., Shen, Y., Sun, H., Wang, S., & Zhi, L. (2019). New insight to the role of edges and heteroatoms in nanocarbons for oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, 66. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104096>
- Yu, S., Yang, X., Liu, Y., Zhan, F., Wen, Q., Li, J., & Li, W. (2020). High power density Al-air batteries with commercial three-dimensional aluminum foam anode. *Ionics*, 26(10), 5045–5054. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03618-1>
- Yu, T., Cai, R., & Chen, Z. (2018). *Zn-Air Batteries*.
- Zdravkov, B. D., Čermák, J. J., Šefara, M., & Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, 5(2), 385–395. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>
- Zhang, H. M., Shimizu, Y., Teraoka, Y., Miura, N., & Yamazoe, N. (1990). Oxygen Sorption and Catalytic Properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ Perovskite-Type Oxides. In *JOURNAL OF CATALYSIS* (Vol. 121).
- Zhang, J., Zhao, Z., Xia, Z., & Dai, L. (2015). A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Nature Nanotechnology*, 10(5), 444–452. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.48>
- Zhao, C., Li, Z., Fan, T., Xiao, C., & Xie, Y. (2020). Defects Engineering with Multiple Dimensions in Thermoelectric Materials. *Research*, 2020. <https://doi.org/10.34133/2020/9652749>
- Zhu, J., & Mu, S. (2020). Defect Engineering in Carbon-Based Electrocatalysts: Insight into Intrinsic Carbon Defects. In *Advanced Functional Materials* (Vol. 30, Issue 25). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001097>
- Zou, S., Li, J., Wu, X., Lu, Y., Liu, X., & Dong, D. (2021). Electrospun N-doped carbon nanofibers decorated with Fe₃C nanoparticles as highly active oxygen reduction electrocatalysts for rechargeable Zn–air batteries. *Chemical Physics Letters*, 778. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138769>

