

**“INGENIERÍA DE HETEROESTRUCTURA EN  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$   
- NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA ELECTRO-  
OXIDACIÓN DE ETILENGLICOL EN  
ELECTROCATALIZADORES LIBRES DE METALES  
NOBLES”**

TESIS PRESENTADA POR:

**M.C.I.M. Javier Alexander Suárez Barajas**

DIRIGIDA POR:

**DR. WALTER NOÉ VELÁZQUEZ ARJONA**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA**

**NOVIEMBRE, 2024**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M.C.I.M. Javier Alexander Suárez Barajas

DIRIGIDA POR:

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

CODIRIGIDA POR:

Dra. Lorena Álvarez Contreras

## SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova

**Presidente**

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. Francisco Mherande Cuevas Muñiz

**Secretario**

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. Jesús Adrián Díaz Real

**Vocal**

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Minerva Guerra Balcázar

**Vocal**

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. José Eduardo García Béjar

**Vocal**

\_\_\_\_\_

Firma

## RESUMEN

---

La electro-oxidación eficiente de combustibles líquidos en electrocatalizadores libres de metales nobles representa un reto crucial en el campo de la generación y almacenamiento de energía limpia. En esta investigación, se presenta una estrategia novedosa basada en la ingeniería de heteroestructuras, dirigida al diseño de composites eficientes para la electro-oxidación de etilenglicol. La mejora de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  se logró mediante la generación controlada de vacancias de oxígeno y la incorporación de heteroátomos de fósforo, conjuntando este material con nanotubos de carbono de paredes múltiples con grafeno dopados con heteroátomos de nitrógeno. El etilenglicol se empleó como promotor de vacancias de oxígeno en diferentes concentraciones, mientras que, el dopaje de fósforo se llevó a cabo mediante fosfatación a alta temperatura.

Los estudios morfológicos mediante SEM y TEM evidenciaron una transición de nanobarras a semiesferas nanométricas conforme aumentaba la concentración de EG. El análisis de XPS reveló un incremento en el contenido de vacancias de oxígeno, del 23% al 57%, asociado a la generación de defectos en la superficie de la cobaltita  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . Los estudios comparativos de desempeño electrocatalítico demostraron un rendimiento notable de los composites modificados, atribuido a la mejora en la estructura electrónica del sistema, la disminución en energías de adsorción, energías de activación aparente y resistencias de transferencia de carga.

El mejor potencial de inicio para la electro-oxidación de etilenglicol (0.95 V vs RHE) se observó en el catalizador  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ , alcanzando un voltaje de circuito abierto de 1.53 V y una densidad de potencia máxima de  $50 \text{ mW cm}^{-3}$ , superando inclusive a los materiales nobles reportados en la literatura para la oxidación de EG en celdas de combustible microfluídicas. Estos hallazgos subrayan el potencial de la ingeniería de heteroestructuras para el desarrollo de electrocatalizadores no basados en metales del grupo del platino (non-PGMs), impulsando el avance hacia tecnologías más sostenibles en el ámbito de la electrocatálisis.

## ABSTRACT

---

The efficient electro-oxidation of liquid fuels in noble metal-free electrocatalysts represents a crucial challenge in the field of clean energy generation and storage. This research presents a novel approach based on heterostructure engineering, aimed at designing highly efficient composites for the electro-oxidation of ethylene glycol (EG). The enhancement of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was achieved through the controlled generation of oxygen vacancies and the incorporation of phosphorus heteroatoms, along with nitrogen heteroatoms introduced into multi-walled carbon nanotubes mixed with graphene (N-CNTG). Ethylene glycol was employed as a promoter of oxygen vacancies at varying concentrations, while phosphorus doping was carried out through high temperature phosphatization.

Morphological studies via SEM and TEM revealed a transition from nanobars to nanometric hemispheres as the concentration of EG increased. XPS analysis showed a significant increase in oxygen vacancy content, from 23% to 57%, associated with the generation of defects on the surface of the NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cobaltite. Comparative electrocatalytic performance studies demonstrated remarkable efficiency in the modified composites, attributed to improvements in the electronic structure of the system, as well as reductions in adsorption energies, apparent activation energies, and charge transfer resistances.

The best onset potential for ethylene glycol electro-oxidation (0.95 V vs RHE) was observed in the P<sub>d800</sub>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG catalyst, reaching an open-circuit voltage (OCV) of 1.53 V and a maximum power density of 50 mW cm<sup>-3</sup>, surpassing even noble metal-based materials reported in the literature for EG oxidation in microfluidic fuel cells. This outstanding performance underscores the potential of heterostructure engineering in developing non-platinum group metal (non-PGM) electrocatalysts, advancing progress towards more sustainable technologies in the field of electrocatalysis.



**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. Lorena Álvarez Contreras (CIMAV) y fue financiado a través del proyecto Ciencia de Frontera 39569.**

## IMPACTO SOCIAL DEL PROYECTO DE TESIS

---

De acuerdo con los objetivos del Desarrollo Sustentable de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), se tiene en el numeral 7, la Energía asequible y no contaminante, que busca garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna. En este sentido, los sistemas electroquímicos de conversión de energía basados en la electro-oxidación directa de alcoholes en celdas de combustible, es una tecnología ambientalmente amigable, moderna y segura. Cuya limitante es la asequibilidad debido al empleo de metales nobles para su operación. Por ello, para cumplir los requisitos del numeral 7, en este proyecto se planteó el desarrollo de electrocatalizadores libres de metales nobles basados en ingeniería de heteroestructura de composites espinela-soporte carbonoso al incorporar defectos de superficie tipo vacancia de oxígeno y dopaje con heteroátomos, para lograr desarrollar materiales económicamente atractivos que permitan asegurar la generación asequible y sostenible de electricidad.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar estos agradecimientos dedicando mis más sinceras palabras a mi esposa, quien ha sido mi mayor apoyo y fuente de inspiración. Su constante ánimo, entrega y optimismo me han impulsado a continuar trabajando con dedicación y a enfrentar cada día con una sonrisa. Gracias por estar a mi lado en cada paso de este arduo pero gratificante camino.

A mis padres y mi hermana, quienes desde mi infancia me inculcaron el valor del esfuerzo y la constancia. Gracias por motivarme a dar siempre lo mejor de mí, incluso en las tareas más pequeñas, y por haber sembrado en mí la perseverancia que ha sido fundamental para llegar hasta este momento.

A mi segunda familia, mis suegros, quienes me han adoptado en su hogar con el cariño y la calidez que solo una familia puede ofrecer. Agradezco profundamente que siempre me hayan considerado como uno más, enseñándome no solo a ser parte de su familia, sino también a conocer y valorar las costumbres y tradiciones de Querétaro y de México.

A mis amigos y compañeros de laboratorio: César, Yahre, Ana, Jorge, Isaac y Óscar, quienes, con sus valiosas enseñanzas, no solo me han ayudado a crecer como electroquímico, sino también como persona. La camaradería, el apoyo y los conocimientos que me han brindado han sido invaluable en este proceso.

Extiendo mi agradecimiento a los doctores Walter, Minerva, Lorena, Liliana, Lalo y Anabel, por permitirme ser parte de este maravilloso grupo de trabajo llamado Nanomatlab. Sus continuas enseñanzas y orientación en sus respectivos campos de expertis han enriquecido enormemente mi formación y desarrollo profesional.

Finalmente, quisiera agradecer al CIDETEQ y a cada uno de sus miembros. Este instituto ha sido fundamental en mi camino investigativo, ofreciéndome no solo los recursos y el espacio para crecer como investigador, sino también un entorno de constante aprendizaje y colaboración.

A todos ustedes, mi más sincero agradecimiento.

## Índice de Contenido

<b>1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN, GENERALIDADES Y FUNDAMENTOS .....</b>	<b>18</b>
<b>1.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.....</b>	<b>21</b>
1.2.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	21
1.2.2. CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICAS.....	23
1.2.3. CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO (DIRECT ALCOHOL FUEL CELL, DAFC) .....	24
1.2.4. ETILENGLICOL COMO COMBUSTIBLE LÍQUIDO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	26
1.2.5. ELECTROCATALIZADORES LIBRES DE METALES NOBLES PARA LA OXIDACIÓN DE ETILENGLICOL: UN ENFOQUE DESDE LA TEORÍA DE LA BANDA <i>D</i> .....	29
1.2.6. DEFECTOS SUPERFICIALES EN LAS ESPINELAS BIMETÁLICAS .....	36
1.2.7. INGENIERÍA DE HETEROESTRUCTURAS EN LAS ESPINELAS BIMETÁLICAS .....	40
<b>1.3. JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>41</b>
<b>1.4. HIPÓTESIS .....</b>	<b>42</b>
<b>1.5. OBJETIVOS .....</b>	<b>42</b>
1.5.1. OBJETIVO GENERAL.....	42
1.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	42
<b>2. CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>43</b>
2.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR COBALTITA DE NÍQUEL ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ).....	44
2.2. SÍNTESIS DEL COMPOSITO CATALIZADOR COBALTITA DE NÍQUEL ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) CON SOPORTE CARBONOSO .....	45
2.3. LLENADO DE LAS VACANCIAS DE OXÍGENO CON HETEROÁTOMOS DE FOSFORO. ....	47
2.4. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA .....	47
2.5. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA. ....	48
2.6. MÉTODOS COMPUTACIONALES .....	50
2.7. CELDA DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICA SIN MEMBRANA .....	50
<b>3. CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS ESPINELAS DE <math>\text{NiCo}_2\text{O}_4</math> AJUSTANDO LAS VACANCIAS DE OXIGENO .....</b>	<b>52</b>
3.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LAS MUESTRAS DE HIDRÓXIDOS BIMETÁLICOS. ....	53
3.2. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LAS MUESTRAS DE ÓXIDOS BIMETÁLICOS. ....	54
3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	54
3.2.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X .....	55
3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y BET .....	58
3.3. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CATALIZADOR $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ SOBRE PAPEL TORAY EN LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE EG UTILIZANDO COMO SOPORTE CARBONO VULCAN.....	66
<b>4. CAPÍTULO 4: EVALUACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS FORMADAS CON <math>\text{NiCo}_2\text{O}_4</math> Y LOS N-CNTG COMO SOPORTE CARBONOSO.....</b>	<b>73</b>



4.1.	CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE ESPINELAS $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ MODIFICADOS CON INGENIERÍA DE INTERFAZ. ....	74
4.2.	EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CATALIZADOR $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ SOBRE PAPEL TORAY EN LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE EG UTILIZANDO COMO SOPORTE CARBONOSO N-CNTG .....	78
4.2.1.	DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN APARENTE. ....	83
4.2.2.	EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES EN LA EGOR. ....	85
4.2.3.	ESTRUCTURA, Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LA SUPERFICIE DE $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .....	87
4.2.4.	ADSORCIÓN DE ÉTILENGLICOL SOBRE LA SUPERFICIE DE LOS ÓXIDOS BIMETÁLICOS Ni-Co.....	88
<b>5.</b>	<b><u>CAPÍTULO 5: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN DE LAS VACANCIAS DE OXÍGENO EN EL CATALIZADOR <math>\text{NiCo}_2\text{O}_4</math>/EG<sub>33</sub>/ N-CNTG POR HETEROÁTOMOS DE FOSFORO.....</u></b>	<b>90</b>
5.1.	EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ESPINELAS P- $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ /N-CNTG MODIFICADOS INGENIERILMENTE .....	91
5.1.1.	DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN APARENTE. ....	92
5.1.2.	EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES EN LA EGOR. ....	94
5.1.3.	EVALUACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROQUÍMICA POR EIS.....	95
5.2.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS MUESTRAS DE ESPINELAS MODIFICADOS POR FOSFATACIÓN GASEOSA.	98
<b>6.</b>	<b><u>CAPÍTULO 6: VALIDACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LOS ELECTROCATALIZADORES EN CELDA DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICA .....</u></b>	<b>102</b>
6.1.	CELDA DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICA DE EG (MFCEG) CON CÁMARA DE ENTRADA BIFÁSICA. ....	103
6.2.	DISEÑO DE CELDA DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICA CON CÁMARA OVALADA Y FLUJO CIRCULANTE. ....	106
<b>7.</b>	<b><u>CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....</u></b>	<b>112</b>
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
	<b><u>ANEXOS .....</u></b>	<b>126</b>
	ANEXO 1: RESULTADOS DE LAS DECONVOLUCIONES DE LOS ESPECTROS XPS.....	127
	ANEXO 2: EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN CATÓDICA EN MEDIO ACIDO. ....	130

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> Sección transversal de una celda de combustible mostrando los pasos principales de la generación de energía [25].....	22
<b>Figura 2</b> Curva de descarga típica de una celda de combustible [3]. .....	22
<b>Figura 3</b> Arquitectura esquemática de MFC (a) flujo unidireccional; (b1) co-dirección; (b2) contracorriente; (c) triple; (d) bidimensional sobre su superficie; (e) electrodo respiratorio bidimensional; (f) flujo a través de su estructura [30]. .....	24
<b>Figura 4</b> Rutas de síntesis del Etilenglicol produciendo ácido oxálico [11].....	27
<b>Figura 5</b> Catalizadores utilizados mediante la combinación de metales nobles con metales de transición, fuente grupo de trabajo. ....	29
<b>Figura 6</b> Interacción entre los niveles de energía de valencia del adsorbato y los estados deslocalizados s-p y la banda d en metales de transición.[48] .....	31
<b>Figura 7</b> Esquema de a) los diferentes tipos de defectos en óxidos bimetálicos b) típicos defectos de punto [77]. .....	37
<b>Figura 8</b> Adsorción de especies intermediarias de la oxidación de alcoholes sobre cobaltitas con alto grado de vacancias de oxígeno [79].....	38
<b>Figura 9</b> Diseño y ensamble de la celda microfluídica propuesta con cámara ovalada. ....	51
<b>Figura 10</b> IR radiación infrarroja de las muestras de hidróxidos bimetálicos NiCo <sub>2</sub> (OH)DI y NiCo <sub>2</sub> (OH)EG <sub>33</sub> .....	53
<b>Figura 11</b> Análisis termogravimétrico (TGA) de los hidróxidos bimetálicos .....	54
<b>Figura 12</b> Patrones de difracción realizados a las muestras cobaltita de Ni sintetizados con diferentes %EG. ....	54
<b>Figura 13</b> Deconvolución de los espectros XPS relacionados a NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI y NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG (a y e) O <sub>1s</sub> core-levels, (b y f) Co <sub>2p</sub> , y Ni <sub>2p</sub> (c y g). (d) porcentaje de los componentes pico de O <sub>1s</sub> y (h) relación iónica de Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup> y Ni <sup>3+</sup> /Ni <sup>2+</sup> . ....	57
<b>Figura 14</b> Micrografías FE-SEM y análisis BET para los materiales no soportados a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI, b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> , c) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub> y d) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG. Las curvas de distribución de poros se presentan en el interior del análisis BET. ....	58
<b>Figura 15</b> FE-SEM para cobaltita de Ni sintetizadas con a) 0% EG, b) 33% EG, c) 66% EG y d) 100%......	59
<b>Figura 16</b> Micrografías electrónicas de transmisión para NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI a 100 k y 400 k de aumentos .....	60
<b>Figura 17</b> Micrografías electrónicas de transmisión para NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> a 100 k y 600 k de aumentos .....	61
<b>Figura 18</b> Micrografías electrónicas de transmisión para NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub> a 100 k y 800 k de aumentos .....	62

<b>Figura 19</b> Micrografías electrónicas de transmisión para NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG a 100 k y 500 k de aumentos .....	62
<b>Figura 20</b> Micrografías TEM a diferentes aumentos para a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI y b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> sin soporte como materiales representativos. También se presentan patrones SAED, análisis de profundidad e imágenes FFT construidas a partir de regiones seleccionadas. ....	63
<b>Figura 21</b> Distribución del tamaño de partícula en términos de nanopartículas hemisféricas que forman las nanobarras para a) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI, b) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> and c) NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub> . La distribución del tamaño de partícula para las hemisferas se presenta en d) para NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG. ....	64
<b>Figura 22</b> Espectros de energía de dispersión de rayos X para las muestras de cobaltita de Ni sintetizados con variación en el porcentaje de EG. ....	65
<b>Figura 23</b> Perfil electroquímico de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C en 1 M KOH a 50 °C en función del solvente utilizado.....	66
<b>Figura 24</b> Electro-oxidación de EG de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C sobre papel Toray en 1 M KOH en función del solvente utilizado en la síntesis solvotermal. ....	67
<b>Figura 25</b> Reacciones redox en 1 M KOH y electrooxidación de 1 M EG sobre cobaltitas de níquel sintetizadas con DI y 33% de EG. ....	68
<b>Figura 26</b> Electrooxidación de 1 M EG sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /C variando la concentración de KOH .....	69
<b>Figura 27</b> Electrooxidación de EG en 1 M KOH sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/C variando la concentración de EG.....	69
<b>Figura 28</b> Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH a 50 °C sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C sintetizado a diferentes %EG. ....	70
<b>Figura 29</b> diagramas de Impedancia Nyquist de las cobaltitas de Ni soportadas en C evaluadas en 1 M EG + 3 M KOH 50° C.....	71
<b>Figura 30</b> a) Micrografías SEM para NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N–CNTG. b) Análisis EDX a partir de los resultados de TEM. c) Micrografías TEM de campo oscuro. d) La relación de áreas para especies oxigenadas encontrada a partir de la deconvolución y la relación M <sup>3+</sup> /M <sup>2+</sup> para las especies de Co y Ni para NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N–CNTG y NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/N–CNTG con y sin soporte.....	74
<b>Figura 31</b> Deconvolución de los espectros XPS relacionados a NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/N-CNTG y NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG (a y e) core-levels O <sub>1s</sub> , (b y f) Co <sub>2p</sub> , (c y g) Ni <sub>2p</sub> (d y h) N <sub>1s</sub> .....	76
<b>Figura 32</b> Perfil electroquímico de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N–CNTG y NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/N–CNTG con y sin EG en 1 M KOH.....	78
<b>Figura 33</b> Comparación de actividad para NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> con y sin el soporte modificado ingenierilmente.....	79
<b>Figura 34</b> Electro-oxidación de etilenglicol en 1 M KOH a 50 °C sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG en función de la concentración de EG .....	79

<b>Figura 35</b> Electrooxidación de 1 M EG sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/N-CNTG variando la concentración de KOH .....	80
<b>Figura 36</b> Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C a 50 °C .....	81
<b>Figura 37</b> Diagramas Nyquist de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> y NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI evaluados en 1 M EG + 3 M KOH 50° C .....	82
<b>Figura 38</b> Oxidación de 3 M EG en 1 M KOH a 1.4 V sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG variando la temperatura de la disolución.....	84
<b>Figura 39</b> Relación entre 1/T vs log j para diferentes catalizadores a temperaturas entre 20 °C a 60 °C y 5 min de EGOR .....	84
<b>Figura 40</b> Oxidación cronoamperométrica a 1.4 V de 1 M EG + 3 M KOH a 50° C durante 5 h. ....	85
<b>Figura 41</b> Pérdida de la actividad catalítica en la oxidación de 1 M EG en 3 M KOH para 5 horas de reacción.....	86
<b>Figura 42</b> Densidad de estados (DOS) para a) superficie de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100), b) superficie de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100) con vacancias de oxígeno, c) superficie de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100) con vacancias de oxígeno y soportada sobre carbono dopado con N. ....	87
<b>Figura 43</b> a) Energías de adsorción calculadas de formas desprotonadas de EG en superficies de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100) (la línea discontinua es la energía de adsorción de la molécula neutra de EG en la superficie de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100)). Longitud de enlace y estructuras relajadas para diferentes modos de adsorción de EG desprotonado. b) Ni-O en la superficie de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100), c) Ni-O en la superficie de O <sub>v</sub> -NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100). d) Ni-C en la superficie de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100), e) Ni-C en la superficie de O <sub>v</sub> -NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100).....	88
<b>Figura 44.</b> Reacciones redox en 1 M KOH sobre cobaltitas de níquel sintetizadas 33% de EG sin y con tratamiento térmico de fosfatización a 700 y 800°C. ....	91
<b>Figura 45.</b> Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG sin y con tratamiento de fosfatización por 2 horas a las temperaturas de 700 y 800°C. ....	92
<b>Figura 46.</b> a) Oxidación de 1 M EG en 3 M KOH a 1.4 V sobre P <sub>800</sub> -NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG variando la temperatura de la disolución. b) Relación entre 1/T vs log j para diferentes catalizadores a temperaturas entre 20 °C a 60 °C y 5 min de EGOR. ....	93
<b>Figura 47.</b> Oxidación cronoamperométrica de los catalizadores fosfatizados a 1.4 V de 1 M EG + 3 M KOH a 50° C durante 5 h. ....	94
<b>Figura 48.</b> Pérdida de la actividad catalítica en la oxidación de 1 M EG en 3 M KOH para 5 horas de reacción.....	95
<b>Figura 49.</b> Diagramas Nyquist de NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> con dos diferentes soportes carbonosos y sometido a un proceso de dopaje con fósforo (P) en 1 M EG + 3 M KOH 50° C. ....	95
<b>Figura 50.</b> Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH sobre NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> bajo diferentes modificaciones de ingeniería de materiales. ....	97
<b>Figura 51.</b> Micrografías TEM para P <sub>800</sub> NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG a diferentes aumentos. ....	98

<b>Figura 52.</b> Espectros XPS para $P_{800}NiCo_2O_4 EG_{33}/N-CNTG$ a) general b) P2p c) O1s y d) comparativa de la relación de áreas para especies oxigenadas a partir de la deconvolución O1s.....	100
<b>Figura 53.</b> Celda de combustible microfluídica de EG (MFCEG) con cámara de entrada bifásica a) ensamble general, b) vista superior. ....	104
<b>Figura 54.</b> Curvas de polarización y de densidad de potencia para la MFCEG utilizando $P_{800}NiCo_2O_4 EG_{33}/N-CNTG$ en el ánodo y Pt/C en el cátodo variando el flujo de entrada de los electrolitos.....	105
<b>Figura 55.</b> Comportamiento del flujo de la celda de combustible microfluídica propuesta a) Régimen del flujo bajo condiciones de entrada de $5 \text{ ml h}^{-1}$ . b) campo de magnitud de velocidad del fluido. c) Las líneas de flujo. ....	106
<b>Figura 56.</b> Celda de combustible microfluídica de EG (MFCEG) a) ensamble general, b) vista superior con la interfaz generada entre el catolito (azul de metileno utilizado como contraste) y el anolito. ....	107
<b>Figura 57.</b> Voltaje de circuito abierto para la MFCEG utilizando 3 M de KOH + 1 M de EG y $P_{800}NiCo_2O_4 EG_{33}/N-CNTG$ en el ánodo y Pt/C y 0.5 M $H_2SO_4$ en el cátodo. ....	108
<b>Figura 58.</b> Curva de polarización y de densidad de potencia para la MFCEG utilizando 3 M de KOH + 1 M de EG y $P_{800}NiCo_2O_4 EG_{33}/N-CNTG$ en el ánodo y Pt/C y 0.5 M $H_2SO_4$ en el cátodo.....	109
<b>Figura 59</b> Resumen esquemático de materiales utilizados para celdas de combustible utilizando EG.....	109

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1</b> Propiedades electroquímicas de diferentes reactivos usados en celdas de combustible [35]. .....	25
<b>Tabla 2</b> Resumen bibliográfico de materiales libres de metales nobles para EGOR....	33
<b>Tabla 3</b> Solventes utilizados en la síntesis de $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .....	45
<b>Tabla 4</b> Soportes carbonosos utilizados con los materiales sintetizados en relación con el porcentaje de EG.....	45
<b>Tabla 5</b> Cálculo de la distancia interplanar mediante DRX .....	55
<b>Tabla 6</b> Porcentajes atómicos Co, Ni en los materiales $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ evaluados .....	65
<b>Tabla 7</b> Resistencias evaluadas en el sistema de oxidación de EG a 1.3 V sobre cobaltita de Ni variando el %EG en su síntesis.....	71
<b>Tabla 8</b> Resistencias evaluadas en el sistema de oxidación de 1 M EG con 3 M KOH a 1.3 V sobre $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$ y $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}$ variando el soporte carbonoso. ....	83
<b>Tabla 9</b> Energía de activación aparente en la oxidación de 3M EG en 1M KOH para los catalizadores evaluados.....	85
<b>Tabla 10</b> Energía de activación aparente en la oxidación de 3M EG en 1M KOH para los catalizadores evaluados .....	93
<b>Tabla 11</b> Comparativa de las resistencias evaluadas en el sistema de oxidación de EG a 1.3 V sobre $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$ induciendo dopaje con P.....	96
<b>Tabla 12</b> Resumen bibliográfico de materiales utilizados para celdas de combustible utilizando EG.....	110

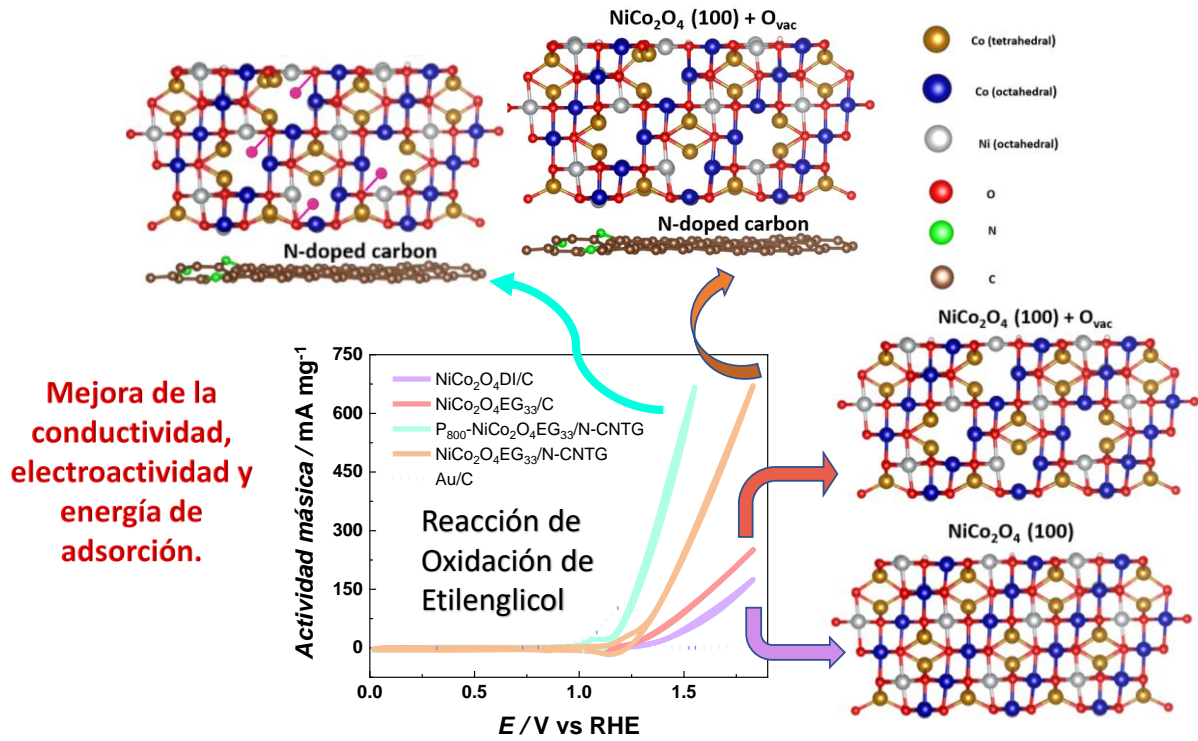
## Lista de Siglas Utilizadas

- **AB-MFC** – Celda de Combustible Microfluídica Tipo "Air Breathing" (Air Breathing Microfluidic Fuel Cell)
- **CA** – Cronoamperometría (Chronoamperometry)
- **DAFC** – Celda de Combustible de Alcohol Directo (*Direct Alcohol Fuel Cell*)
- **DI** – Agua Desionizada (Deionized Water)
- **DFT** – Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory)
- **DRX** – Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction)
- **E<sub>a,app</sub>** – Energía de Activación Aparente (Apparent Activation Energy)
- **EG** – Etilenglicol (Ethylene Glycol)
- **EGOR** – Reacción de Oxidación de Etilenglicol (Ethylene Glycol Oxidation Reaction)
- **EIS** – Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
- **FE-SEM** – Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (Field Emission Scanning Electron Microscopy)
- **FFT** – Transformada Rápida de Fourier (Fast Fourier Transform)
- **FOR** – Reacción de Oxidación de Combustible (*Fuel Oxidation Reaction*)
- **FTIR** – Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
- **GPS** – Sistema de Posicionamiento Global (*Global Positioning System*)
- **KOH** – Hidróxido de Potasio (Potassium Hydroxide)
- **LSV** – Voltamperometría de Barrido Lineal (Linear Sweep Voltammetry)
- **MFC** – Celda de Combustible Microfluídica (*Microfluidic Fuel Cell*)
- **MWCNT** – Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (Multi-Walled Carbon Nanotubes)
- **NHE** – Electrodo de Hidrógeno Normal (Normal Hydrogen Electrode)
- **NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** – Cobaltita de níquel (Nickel Cobaltite)
- **N-CNTG** – Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple Dopados con Nitrógeno (Nitrogen-Doped Multi-Walled Carbon Nanotubes with Graphene Oxide)
- **OER** – Reacción de Evolución de Oxígeno (Oxygen Evolution Reaction)

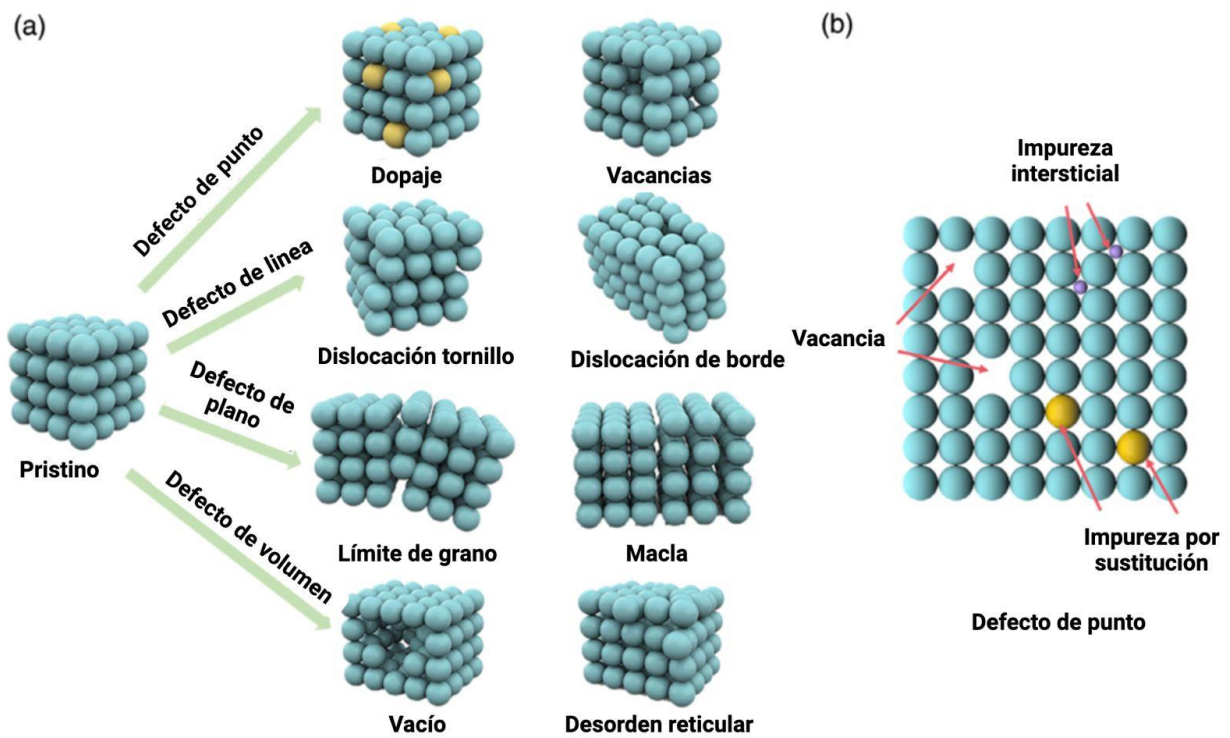
- **ORR** – Reacción de Reducción de Oxígeno (Oxygen Reduction Reaction)
- **Ov** – Vacancias de Oxígeno (Oxygen Vacancies)
- **PAW** – Método de Ondas Aumentadas por Proyector (Projector-Augmented Wave Method)
- **PGM** – Metales del Grupo del Platino (*Platinum Group Metals*)
- **PMMA** – Polimetilmetacrilato (Polymethyl Methacrylate)
- **PVP** – Polivinilpirrolidona (Polyvinylpyrrolidone)
- **R<sub>CT</sub>** – Resistencia a la Transferencia de Carga (Charge Transfer Resistance)
- **RDE** – Electrodo de Disco Rotativo (Rotating Disk Electrode)
- **RHE** – Electrodo Reversible de Hidrógeno (Reversible Hydrogen Electrode)
- **SAED** – Difracción de Electrones en Área Seleccionada (Selected Area Electron Diffraction)
- **SEM** – Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
- **TGA** – Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)
- **TEM** – Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)
- **VASP** – Paquete de Simulación Vienna Ab Initio (Vienna Ab Initio Simulation Package)
- **XPS** – Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- **XRD** – Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction)



# RESUMEN GRAFICO



# 1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN, GENERALIDADES Y FUNDAMENTOS



## 1.1. Introducción

La búsqueda constante de fuentes de energía limpias y de alta densidad energética ha dirigido la investigación electroquímica hacia las celdas de combustible líquidas [1]. Estas celdas, clasificadas como dispositivos galvánicos de conversión energética, permiten transformar energía química en energía eléctrica de manera eficiente, sin inconvenientes en el almacenamiento del combustible. Se consideran fuentes viables para una amplia gama de aplicaciones, desde dispositivos de conversión de energía microfluídicos en el ámbito médico [2], como glucómetros, sensores corporales y marcapasos, hasta aplicaciones en electrónica portátil, como computadoras, teléfonos inteligentes y sistemas de posicionamiento global (GPS) [3], así como en vehículos eléctricos.

Este tipo de celdas pueden operar con diversos combustibles, dentro de los primeros estudiados ha sido el metanol siendo descartado por desventajas como baja temperatura de evaporación, alta toxicidad y flamabilidad [4, 5]. Continuando con la electro-oxidación de moléculas más grandes con grupos hidroxilo y mayores densidades de energía teóricas como el etanol [6, 7], glicerol [8, 9] y etilenglicol (EG) [10]. Dentro de estas fuentes de combustible, el etilenglicol sobresale por no ser volátil, tener una amplia ventana de estabilidad térmica y ser electroquímicamente favorable debido a su capacidad de transferir 10 electrones en su oxidación total hasta dióxido de carbono [11]. Además, es uno de los productos químicos más producidos a nivel mundial, con una producción estimada de 65.04 millones de toneladas métricas [12]. Su sobreproducción lo convierte en un combustible ideal, así como en una fuente de valiosos subproductos de oxidación, como ácido oxálico, ácido glioxílico y ácido glicólico, útiles en otros procesos industriales [13, 14].

Los avances en las celdas de combustible han priorizado el desarrollo de nuevos combustibles y la valorización de residuos, así como la creación de electrocatalizadores más activos, económicos y duraderos, con el fin de optimizar parámetros clave como la cinética de reacción, densidad de corriente, potencia y reducción de sobrepotenciales [15]. Tradicionalmente, la electro-oxidación de alcoholes y polioles ha sido llevada a cabo a través del empleo de metales nobles como paladio, oro y platino, por sus excelentes propiedades catalíticas tanto en la oxidación del combustible (*FOR*, *fuel oxidation reaction*) [1] como en la reducción del oxidante (*ORR*, *oxygen reduction reaction*) [16]. Sin

embargo, el uso de estos catalizadores limita la aplicabilidad de estos dispositivos energéticos por el incremento en costos y por una limitada durabilidad de estos metales. Por lo tanto, el desarrollo de electrocatalizadores alternativos es imperativo.

Una opción prometedora para reemplazar los metales nobles como electrocatalizadores en la *FOR* son los óxidos bimetálicos de transición, como la cobaltita de níquel [17–20]. Estos materiales han mostrado eficiencia en la oxidación de metanol [18], etanol [20] y etilenglicol [20] con bajos porcentajes de platino. Sin embargo, su desempeño se ve limitado debido a sus altos sobrepotenciales para llevar a cabo las reacciones de electrooxidación en comparación con Au, Pd y Pt. Para superar estas limitaciones, se requieren modificaciones a las espinelas desde el punto de vista de la electrocatálisis moderna [21], como la funcionalización superficial, la ingeniería de heteroestructuras y la defectología superficial, con el objetivo de reducir las barreras energéticas de oxidación del etilenglicol.

Las modificaciones superficiales, como las vacancias de oxígeno (Ov), se destacan por su baja energía de formación y su capacidad para ajustar las propiedades electrónicas de los óxidos [22]. Al controlar el contenido de Ov mediante el dopaje de heteroátomos, se permite afinar propiedades claves como la disponibilidad de sitios activos, la conductividad electrónica, la estabilidad catalítica, la deshidrogenación del carbono alfa y la quimisorción de moléculas como el glioxal y ácido glicólico. Estas modificaciones conducen a una reducción en las barreras energéticas y un mejor desempeño en la oxidación de combustibles líquidos [23].

La ingeniería de heteroestructuras, que involucra la modificación de una fase secundaria, como el soporte en electrocatalizadores de óxidos metálicos, permite mejorar aún más sus propiedades electrónicas del material [21]. Esto se debe a la generación de niveles de energía cercanos al nivel de Fermi, facilitados por electrones libres y sitios de coordinación insaturada debido a las deficiencias de oxígeno, así como por el dopaje con heteroátomos del tipo nitrógeno y fósforo en la superficie del soporte y del compuesto, lo que altera la adsorción molecular y la actividad en la oxidación de alcoholes.

En este trabajo, se aplicó la ingeniería de materiales en espinelas de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  mediante la modulación de vacancias de oxígeno y dopaje con heteroátomos de fósforo.

Complementado con el ajuste controlado de las heteroestructuras, mediante la conjugación de las interfases de las cobaltitas con los heteroátomos de nitrógeno en el soporte de nanotubos de carbono multi-capas mezclados con grafeno (N-CNTG) para mejorar las propiedades intrínsecas del compuesto. Las vacancias de oxígeno se ajustaron utilizando diferentes composiciones de etilenglicol (EG) como promotor de defectos y los heteroátomos fueron inducidos por medio de tratamientos térmicos. La actividad electrocatalítica se evaluó optimizando la concentración de combustible y electrolito soporte, a una temperatura de 50°C. La modificación racional de los compuestos permitió disminuir las energías de activación, la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{CT}$ ) y mejorar significativamente el potencial de inicio para la oxidación de etilenglicol (EGOR), optimizando la estructura electrónica de la espinela y las energías de adsorción.

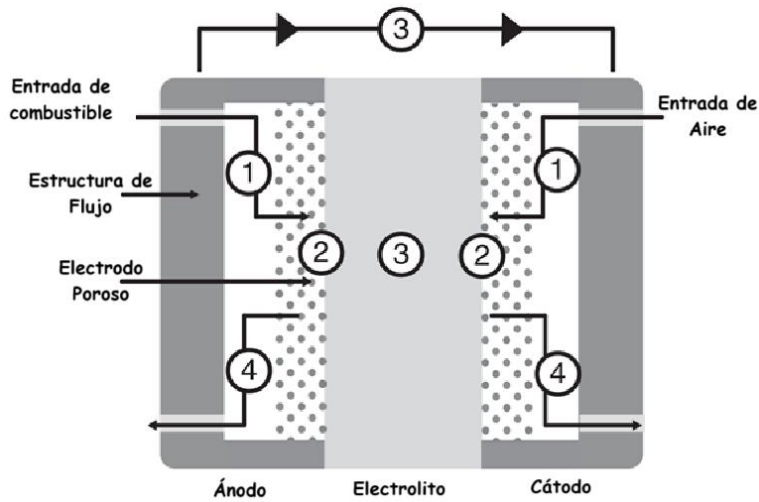
## **1.2. Marco teórico y Antecedentes.**

### **1.2.1. Celdas de combustible**

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos de tipo galvánico que convierten de manera continua la energía química de la combustión en energía eléctrica utilizable [24]. A diferencia de otros sistemas de conversión y almacenamiento de energía, requieren un suministro constante de un oxidante y un combustible para generar energía [25]. Principalmente, se emplean celdas de conversión directa, las cuales operan minimizando pérdidas de energía en forma de calor.

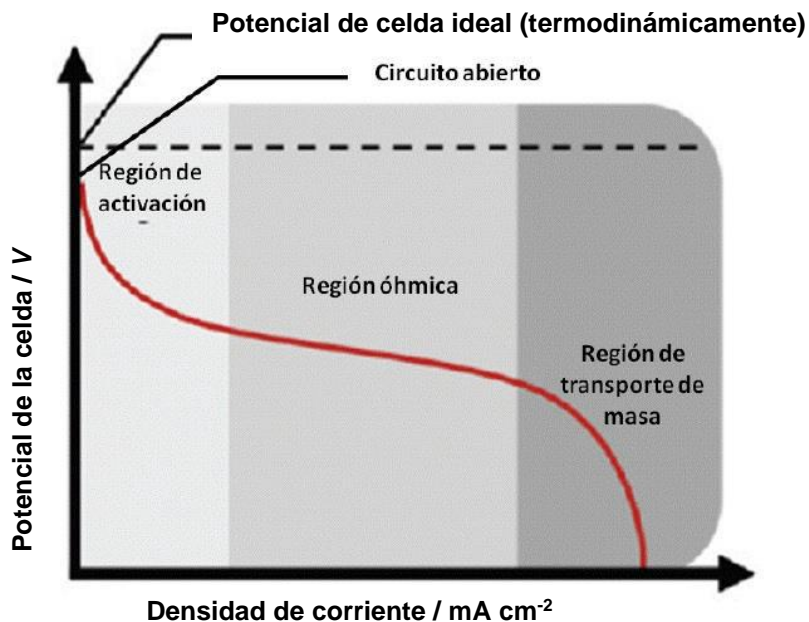
En la Figura 1 se presenta un esquema típico de una celda de combustible, con sus componentes esenciales:

1. Suministro continuo de oxidante al cátodo y combustible al ánodo.
2. Reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.
3. Conducción iónica y electrónica.
4. Sistema de evacuación de productos de reacción y reactivos agotados [25].



**Figura 1** Sección transversal de una celda de combustible mostrando los pasos principales de la generación de energía [25].

El rendimiento de estos dispositivos se evalúa experimentalmente mediante parámetros electroquímicos, como la relación entre densidad de corriente y potencial electroquímico ( $j$  vs  $E$ ), o curva de descarga [26]. La Figura 2 ilustra un ejemplo típico de  $j$  vs  $E$ . La densidad de corriente está directamente relacionada con la cantidad de combustible suministrado, mientras que el diferencial de potencial ideal depende de la concentración, temperatura y estequiometría de las reacciones redox, según la ecuación de Nernst:



**Figura 2** Curva de descarga típica de una celda de combustible [3].

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1)$$

donde  $\Delta E^0$  es el diferencial de potencial en condiciones estándar, (V);  $R$  la constante de los gases;  $T$  temperatura absoluta, (K);  $n$  número de electrones que participan en la reacción;  $F$  constante de Faraday, (C / mol);  $[C]$  y  $[D]$  son las concentraciones molares de los productos, (mol / L) y  $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones molares de los reactivos, (mol / L) [27].

El diferencial de potencial real es inferior al diferencial de potencial termodinámico debido a tres tipos de pérdidas:

- **Pérdidas por activación:** Relacionadas con la cinética de la reacción.
- **Pérdidas óhmicas:** Originadas por el transporte iónico y electrónico.
- **Pérdidas por concentración:** Debidas al transporte másico en el sistema.

Estas pérdidas se observan en la Figura 2, destacando las pérdidas por activación en la región inicial, las pérdidas óhmicas en la región central, y las pérdidas por transporte de masa en la región final [3].

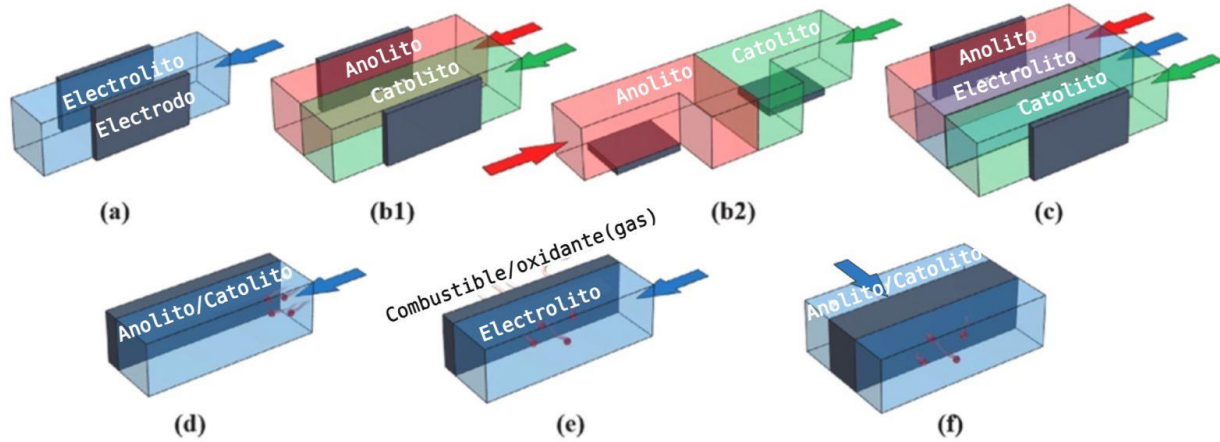
La energía eléctrica generada por una celda de combustible, o densidad de potencia ( $P$ ), es el producto de la densidad de corriente por el potencial. Para evaluar la eficiencia del dispositivo, se monitorean la densidad de corriente y la densidad de potencia, entre otros parámetros.

### 1.2.2. Celdas de combustible microfluídicas.

Se han desarrollado diversos tipos de celdas de combustibles [28], diferenciados según el tipo de electrolito principalmente, como las celdas con membranas poliméricas (*PAFC*, *polymer electrolyte membrane fuel cell*), membranas cerámicas (*SOFC*, *Solid-oxide fuel cell*), o electrolito KOH (*AFC*, *Alkaline fuel cell*) u otros [25]. Cada una de estas celdas se caracteriza por tener aplicaciones específicas. Sin embargo, desde hace algunas décadas los estudios se han enfocado en la miniaturización de celdas de combustible para su integración en dispositivos electrónicos [29, 30], con aplicaciones en campos como el computacional, médico, ambiental entre otros.

Este tipo de celda son denominadas celdas de combustible microfluídicas (*MFC*, *Microfluidic fuel cells*). Se definen como sistemas que integran el flujo de entrada y salida, reacciones electroquímicas, y electrodos estructurados todos dentro de un canal

microfluídico [31]. Algunas veces son también llamadas sin membrana o celdas de combustible basadas en flujo laminar (*LFFC, laminar flow fuel cells*) [32].



**Figura 3** Arquitectura esquemática de MFC (a) flujo unidireccional; (b1) co-dirección; (b2) contracorriente; (c) triple; (d) bidimensional sobre su superficie; (e) electrodo respiratorio bidimensional; (f) flujo a través de su estructura [30].

Dado que estas celdas no utilizan una membrana física para separar las reacciones redox en el cátodo y ánodo, es esencial un flujo laminar controlado que minimice la mezcla convectiva entre el combustible y el oxidante. La Figura 3 ilustra ejemplos de *MFCs* operando a bajo número de Reynolds [30], donde dos flujos de entrada, correspondientes al combustible y al oxidante, avanzan por un canal microfluídico hacia el ánodo y el cátodo (anolito y catolito), separados a una distancia que evita la mezcla convectiva [3].

### 1.2.3. Celdas de combustible de alcohol directo (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC)

En las celdas de combustible, es fundamental maximizar el aprovechamiento del poder energético de los combustibles para lograr una conversión eficiente de energía. Una de las principales clasificaciones de las celdas de combustible se basa en el tipo de combustibles y oxidantes empleados. Generalmente, se utilizan el oxígeno (ya sea puro o contenido en el aire) y el hidrógeno como combustibles más comunes. Sin embargo, el uso de hidrógeno presenta varios desafíos tecnológicos, ya que su producción requiere



procesos complejos, energéticamente intensivos y, en muchos casos, contaminantes. Adicionalmente, el hidrógeno presenta complicaciones en cuanto a su almacenamiento y transporte, lo que limita su aplicabilidad en dispositivos portátiles. En este contexto, el uso de alcoholes como combustibles líquidos en DAFCs se ha posicionado como una alternativa viable y atractiva, dadas sus propiedades inherentes [33].

Los alcoholes, así como los ácidos orgánicos, dioles y polihidroxis, utilizados como combustibles en DAFCs, etanol [20], etilenglicol [20], glicerol [17] y glucosa [34] entre otros [3], se caracterizan por ser líquidos a temperatura y presión ambiente. Esta propiedad simplifica significativamente su almacenamiento, manejo y transporte, convirtiéndolos en combustibles ideales para aplicaciones portátiles de energía. Además, estos combustibles muestran una facilidad notable para la oxidación electrocatalítica, con potenciales de inicio de reacción que son comparables a los del hidrógeno (cerca de 1.2 V vs NHE), pero con densidades de energía volumétricas significativamente superiores. Por ejemplo, el metanol y el etilenglicol presentan una densidad energética más de 26 y 32 veces superiores a la del hidrógeno, como se muestra en la Tabla 1 [35].

*Tabla 1 Propiedades electroquímicas de diferentes reactivos usados en celdas de combustible [35].*

<b>Combustible</b>	<b>Numero de e<sup>-</sup> Transferidos</b>	<b>Potencial global de Reacción vs NHE (V)</b>	<b>Densidad de energía (W h L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Hidrogeno</b>	2	1.229	180 (@1000 psi, 25°C)
<b>Metanol</b>	6	1.213	4820
<b>Etanol</b>	12	1.145	6280
<b>Glicerol</b>	14	1.210	6400
<b>Etilenglicol</b>	10	1.220	5870

A pesar de las ventajas teóricas que ofrecen las DAFCs, su implementación práctica ha sido limitada debido a altas barreras energéticas en la oxidación de los combustibles. Estas barreras generan una discrepancia significativa entre los potenciales termodinámicos de inicio de reacción y los valores cinéticos que presentan los electrocatalizadores actuales. Este problema es particularmente relevante en la ruptura de los enlaces C-C de los combustibles, un paso crítico en la oxidación completa de

alcoholes de cadena más larga como el etanol y el glicerol. Solo el metanol, debido a su estructura molecular simple (sin enlaces C-C), se oxida completamente a temperaturas bajas, pero con el gran inconveniente de la generación de dióxido de carbono.

Otro desafío importante es el entrecruzamiento de los electrolitos y la permeabilidad de los reactivos en las membranas hacia los electrodos opuestos anódicos o catódicos, lo que reduce significativamente la eficiencia faradaica de las celdas. Este fenómeno afecta principalmente a los combustibles con bajo peso molecular como el metanol y el etanol, donde las especies reactivas pueden atravesar la membrana y provocar reacciones no deseadas en el cátodo, disminuyendo la eficiencia global y evitando la oxidación completa del combustible [33].

#### **1.2.4. Etilenglicol como combustible líquido en Celdas de combustible**

Dentro de estos combustibles líquidos utilizados en DAFCs, el más ampliamente estudiado es el etanol. Sin embargo, el rompimiento de los enlaces C-C por debajo de temperaturas de 100°C es inviable, generando como producto de su oxidación el ácido acético. Lo que implica que solo son transferidos 4 electrones en la oxidación de este alcohol, por este motivo encontrar combustibles con mayor estabilidad, mayor densidad energética teórica y disponibilidad es crucial [10].

Una de las principales alternativas es el etilenglicol (*ethylene glycol*, EG), debido a características relevantes como una densidad energética por unidad de volumen de 21.23 MJ L<sup>-1</sup>, un punto de ebullición de 197.60 °C, fácil almacenamiento, ser considerado como uno de los productos químicos con mayor stock con una capacidad de producción anual de 41.8 millones de toneladas métricas (2019) [36] y una tasa de transferencia electrónica cerca del 80% en la generación de oxalato como principal producto de oxidación [37].

La reacción de oxidación de etilenglicol (*Ethylene Glycol Oxidation reaction*, EGOR) en medio alcalino es llevada a cabo por múltiples pasos [11], tal como se muestra en la figura 4, destacándose dentro de los subproductos de la combustión de EG el ácido oxálico, el ácido glioxílico y el ácido glicólico [38]. Cada uno de ellos con uso en múltiples industrias, siendo la EGOR de gran utilidad no solo por el aprovechamiento energético

sino también por la generación de reactivos requeridos para procesos adicionales [13, 14].

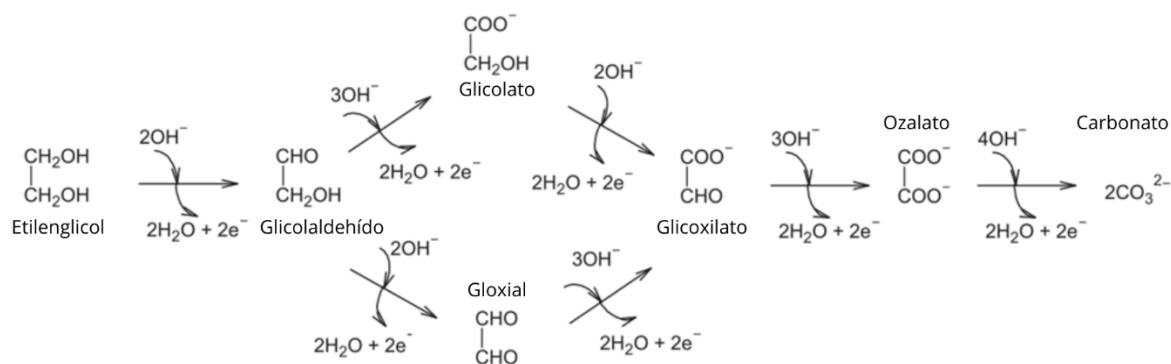
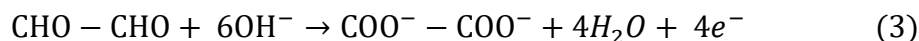
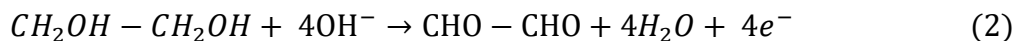


Figura 4 Rutas de síntesis del Etilenglicol produciendo ácido oxálico [11]

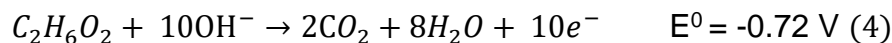
Como se mencionó previamente la EGOR produce principalmente ácido oxálico, siguiendo las reacciones de las ecuaciones 2 y 3 [39]. Obteniendo 8 moléculas de agua y 8 electrones transferidos. Se observa una dependencia en los dos procesos del ion hidróxido principalmente en la conversión de los grupos hidroxilo al ácido oxálico.

Electro-oxidación de etilenglicol:



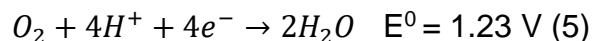
El proceso completo de oxidación del etilenglicol en celdas de combustible involucra la transferencia de 10 electrones, generando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y agua como productos finales [35]. El potencial electroquímico estándar asociado a la reacción anódica de la oxidación de etilenglicol es de -0.72 V, según la siguiente ecuación:

Reacción Anódica en medio básico:



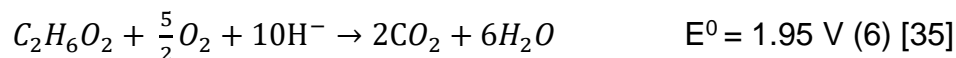
Simultáneamente, en el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido, donde moléculas de oxígeno reaccionan con protones para formar agua. El potencial electroquímico estándar para esta reacción es de 1.23 V:

Reacción Catódica (en medio ácido):



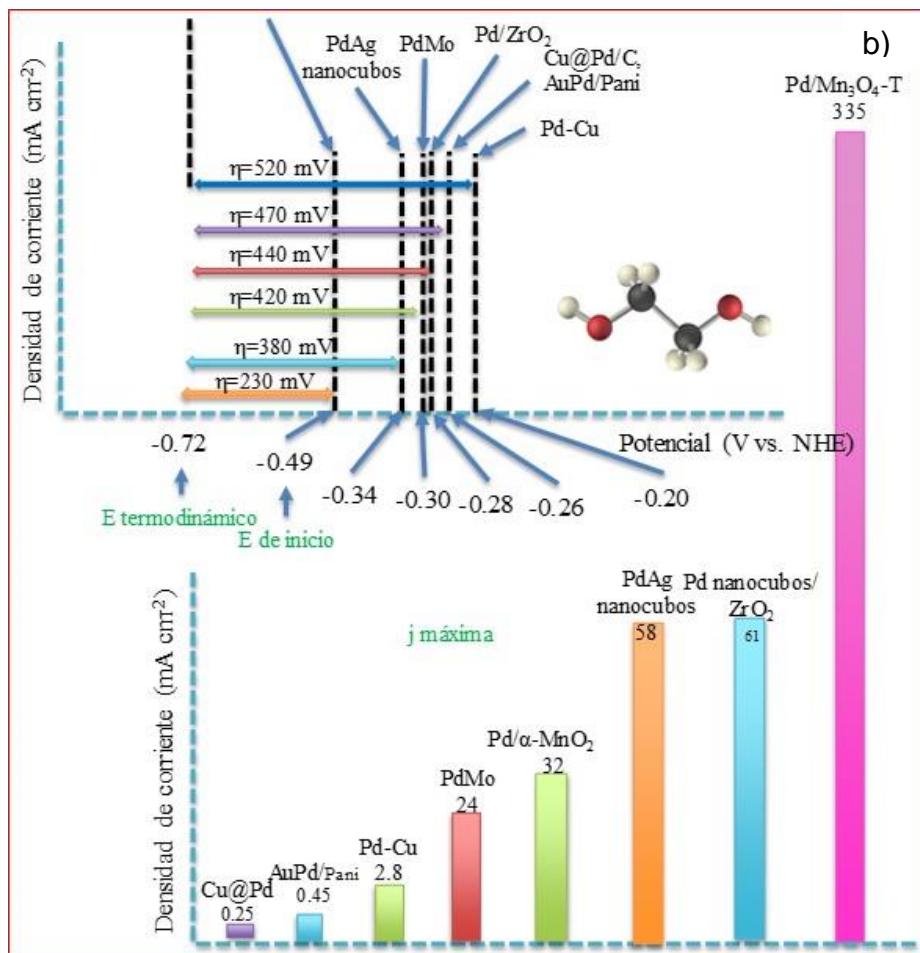
Cuando ambas semirreacciones se combinan en un sistema mixto, donde la oxidación del etilenglicol ocurre en medio alcalino y la reducción del oxígeno en medio ácido, la reacción global puede representarse como:

Reacción Global del sistema:



Este diseño aprovecha las ventajas de ambos medios, optimizando el desempeño de la celda de combustible mediante la mitigación de problemas de estabilidad en el ánodo y el aumento del potencial disponible en el cátodo. El potencial total calculado para este sistema mixto refleja la eficiencia mejorada en comparación con configuraciones convencionales, consolidando su relevancia para aplicaciones prácticas en celdas de combustible.

Los catalizadores más empleados y estudiados para la EGOR son los metales nobles, destacándose el platino [40], el paladio [41] y el oro [42], estos materiales exhiben los potenciales de inicio de reacción  $E_{\text{onset}}$  más cercanos al valor termodinámico de -0.72 V vs NHE o 0.11 RHE. Enfocándose las investigaciones recientes en disminuir esta brecha energética, con estrategias como combinando metales nobles entre sí o inclusive con otros materiales como metales de transición. En el grupo de trabajo se han desarrollado diferentes co-catalizadores modificando las nanoestructuras, la composición química y el ensamblaje de especies, a partir de la combinación de metales nobles con metales de transición, en la figura 5 se observa la disminución en los sobrepotenciales de la reacción de oxidación de etilenglicol hasta valores cercanos a 380 mV en el caso de nanotubos de PdAg [43].



**Figura 5** Catalizadores utilizados mediante la combinación de metales nobles con metales de transición, fuente grupo de trabajo.

Sin embargo, el uso de metales nobles con alto costo y escasez genera un gran inconveniente para el escalamiento de este tipo de tecnologías, atribuido al hecho que la oxidación de etilenglicol sobre Pt, Pd y Au son llevadas principalmente por la ruta del ácido fórmico y posteriormente generación de dióxido de carbono [10], que genera un inconveniente ambiental y disminución de la electrocatalisis por saturación de los sitios activos de los electrocatalizadores. Es por esto por lo que se busca opciones libres de metales nobles.

### 1.2.5. Electrocatalizadores libres de metales nobles para la oxidación de etilenglicol: Un enfoque desde la teoría de la banda *d*

Los metales de transición, en particular el hierro, cobalto y níquel, se destacan como materiales no nobles prometedores para la oxidación de etilenglicol debido a su abundancia, bajo costo y eficiencia aceptable en la oxidación de moléculas pequeñas, como metanol [44, 45] y etanol [46, 47]. La actividad catalítica de estos materiales

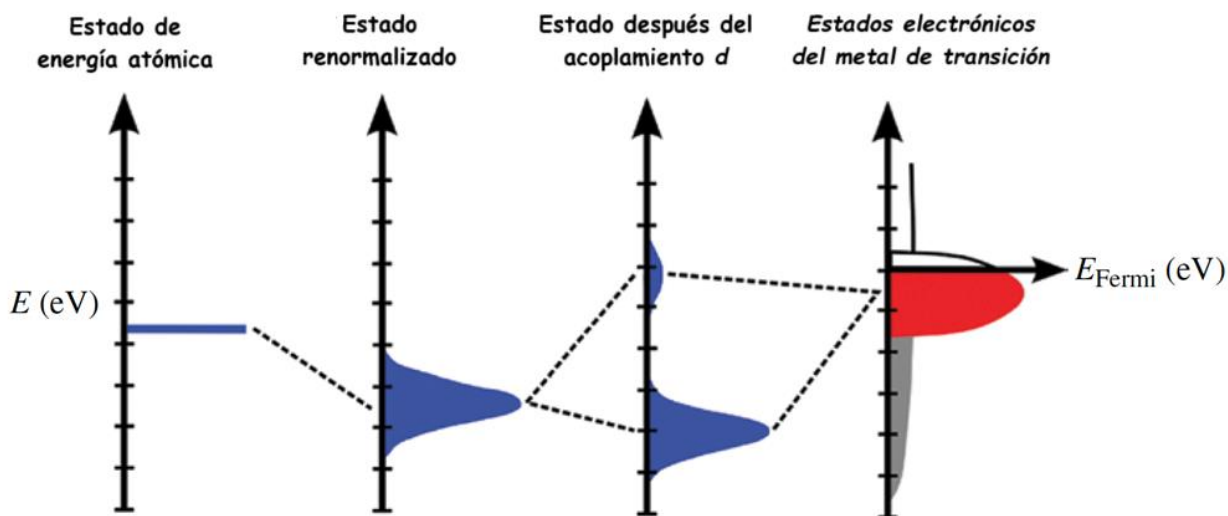
depende críticamente de las interacciones electrónicas entre los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  de los átomos metálicos y las moléculas adsorbidas. Estas interacciones están gobernadas por la teoría de la banda  $d$ , que proporciona un marco fundamental para comprender y optimizar el desempeño catalítico [48].

Los orbitales  $d$  en metales de transición poseen una localización espacial que facilita interacciones selectivas con moléculas adsorbidas. En el caso de la oxidación de alcoholes, como el etilenglicol, estas interacciones dependen de la energía y densidad de estados disponibles en el centro de la banda  $d$ . Los orbitales  $d$  actúan como sitios activos, donando o aceptando electrones para facilitar la transferencia de carga hacia los intermediarios de reacción, como grupos alcohol y aldehído. La posición del centro de la banda  $d$ , relativa al nivel de Fermi, es un factor clave que determina la fuerza de adsorción: una ocupación excesiva o insuficiente de los orbitales  $d$  puede limitar la actividad catalítica debido a una adsorción demasiado débil o fuerte de los intermediarios [49, 50].

Aunque los orbitales  $s$  y  $p$  tienen una menor participación directa en las interacciones específicas con las moléculas adsorbidas, desempeñan un papel esencial al establecer el entorno electrónico del metal. Los orbitales  $s$ , completamente ocupados en metales de transición, contribuyen a la estabilidad estructural del material, mientras que los orbitales  $p$  actúan como un puente energético entre los orbitales  $d$  y los ligandos moleculares. En particular, los orbitales  $p$  del oxígeno interactúan con los orbitales  $d$  del metal mediante acoplamiento sigma o pi, facilitando la transferencia electrónica y estabilizando las especies intermedias críticas durante la reacción [50, 51].

El concepto de *adsorción diferencial*, basado en la teoría de la banda  $d$ , establece que la energía de interacción entre los orbitales  $d$  del metal y los orbitales  $p$  del adsorbato debe ser óptima para maximizar la actividad catalítica. Los metales de transición con orbitales  $d$  parcialmente ocupados, como el níquel y el cobalto, logran un equilibrio ideal entre la donación y aceptación de electrones. Este balance permite adsorber y activar eficientemente las moléculas de alcohol, al tiempo que facilita la desorción de los productos finales, como aldehídos o ácidos carboxílicos [48, 52, 53].

Para optimizar la eficiencia catalítica en la oxidación de alcoholes, es esencial un diseño cuidadoso del material. Esto incluye la modulación de la densidad electrónica y la introducción de ligandos adecuados, lo que permite mejorar las interacciones electrónicas entre los adsorbatos y los orbitales del metal. Dichas estrategias no solo mejoran la actividad catalítica, sino que también contribuyen a la estabilidad y eficiencia global del sistema [49, 50, 54, 55].



*Figura 6 Interacción entre los niveles de energía de valencia del adsorbato y los estados deslocalizados s-p y la banda d en metales de transición.[48]*

La figura 6 muestra cómo la interacción entre los niveles de energía de los electrones de valencia del adsorbato y los estados deslocalizados s-p, así como la banda d de los metales de transición, establece una base para la reactividad catalítica [48]. Si el centro de la banda d está más cercano al nivel de Fermi, se incrementa la superposición entre los orbitales del metal y los estados electrónicos de los adsorbatos, lo que aumenta la energía de adsorción. En cambio, si la banda d se encuentra más alejada del nivel de Fermi, la adsorción será más débil, lo que disminuye la reactividad superficial del catalizador.

Este principio es de vital importancia para entender los mecanismos de la electro-oxidación de moléculas como el etilenglicol, donde la formación y ruptura de enlaces C-O y C-H requiere una fuerte interacción entre los orbitales d de los metales de transición y las especies intermediarias adsorbidas, como OH\*, O\* y HOO\*. En consecuencia, la teoría de la banda d ofrece una explicación fundamental para la variabilidad en el

comportamiento catalítico observada en diferentes configuraciones de metales y óxidos de transición.

Además de la posición de la banda  $d$ , el número de coordinación de los átomos metálicos en la superficie del catalizador influye significativamente en la actividad catalítica. El número de coordinación se refiere al número de átomos vecinos que rodean un átomo metálico en la superficie. Un número de coordinación alto tiende a ensanchar la banda  $d$  y desplazar su centro hacia niveles de energía más bajos, lo que disminuye la energía de adsorción. Por el contrario, un número de coordinación bajo estrecha la banda  $d$ , desplazando su centro hacia niveles de energía más altos, lo que intensifica la adsorción de especies intermedias [48].

Este fenómeno es particularmente observable en estructuras de baja dimensionalidad, como nanopartículas, donde los átomos ubicados en bordes o esquinas tienen un número de coordinación menor, resultando en bandas  $d$  más estrechas y una mayor reactividad superficial. En el caso de las espinelas bimetálicas como  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , esta propiedad es crucial para explicar su alta actividad catalítica y selectividad en reacciones como la electro-oxidación de etilenglicol.

Precisamente, una propiedad sobresaliente de estos metales es su selectividad comprobada para la oxidación de etilenglicol hacia intermediarios como el ácido oxálico, lo cual es crucial para la reducción de la emisión de  $\text{CO}_2$  y la producción de compuestos químicos relevantes para otras industrias. Esta selectividad ha sido demostrada tanto teórica [39] como experimentalmente [56].

En la Tabla 2 se resumen diversos electrocatalizadores utilizados para la oxidación de alcoholes, principalmente etilenglicol. Destacan las combinaciones de dos o más metales de transición, en particular los óxidos bimetálicos, que tienen la fórmula general  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (donde A y B son cationes metálicos), presentan propiedades electrónicas distintivas debido a su composición metálica mixta, como la cobaltita de níquel. Este material juega un papel esencial en la catálisis de la oxidación de etilenglicol (EGOR) debido a su alta área superficial específica y su polivalencia que le permite alternar entre cationes +2 y +3, creando ambientes electrónicos complejos que mejoran la selectividad, actividad catalítica y estabilidad de las reacciones [57].

La interacción entre los electrones  $d$  de estos cationes y las especies adsorbidas, como el  $\text{OH}^*$  y  $\text{O}^*$ , juega un papel crucial en la determinación del desempeño catalítico. Los



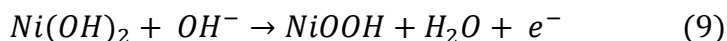
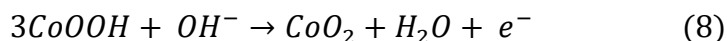
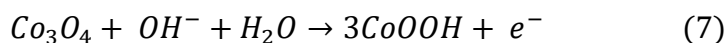
estados *d* de los cationes metálicos de transición se localizan y crean resonancias en la superficie. Estos estados de superficie interactúan con los adsorbatos, influyendo en la energía de adsorción y en la reactividad.

*Tabla 2* Resumen bibliográfico de materiales libres de metales nobles para EGOR.

Material	[Combustible]	[Electrolito Soporte]	Potencial de inicio de Reacción vs RHE (V)	Celda de combustible OCV (V)	Densidad de energía (mW cm <sup>-2</sup> )	Ref.
NiMn(OH) <sub>2</sub>	1 M EG	1 M KOH	~ 1.36	~	~	[58]
RGO-NiMn(OH) <sub>2</sub>	1 M EG	1 M KOH	~ 1.30	~	~	[58]
Fe <sub>60</sub> Co <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> /C	1 M EG	0.5 M KOH	1.23	0.68	33	[59]
Fe <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> /C	1 M EG	0.5 M KOH	1.28	0.64	27	[59]
Fe <sub>60</sub> Co <sub>40</sub> /C	1 M EG	0.5 M KOH	1.31	0.56	14	[59]
NiCoO-46%/SSM	1 M EG	1 M KOH	~ 1.28	~	~	[60]
CoNiB:BO 1:0 500 °C	0.1 M EG	1 M KOH	1.31	~	~	[61]
CoNiB:BO 7:1 400 °C	0.1 M EG	1 M KOH	1.38	~	~	[61]
Co <sub>60</sub> Ni <sub>30</sub> Fe <sub>10</sub> /C	1 M EG	0.5 M KOH	1.21	0.64	32	[62]
Co <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> /C	1 M EG	0.5 M KOH	1.25	0.51	13	[62]
Co <sub>60</sub> Fe <sub>40</sub> /C	1 M EG	0.5 M KOH	1.27	0.6	25	[62]
Nickel boride	0.1 M solketal	1 M KOH	~ 1.37	~	~	[63]
Ni <sub>x</sub> B-µm-3 :1-600	0.1 M glicerol	1 M KOH	1.38	~	~	[63]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanorods	0.5 M metanol	1 M KOH	~ 1.37	~	~	[44]
Ni-Co/RGO/CPE	0.5 M etanol	0.1 M KOH	~ 1.41	~	~	[64]
sinusoidal-wave treatment of Ni electrode	0.1 M glicerol	1 M KOH	1.36	~	~	[65]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/C	1 M EG	3 M KOH	1.27	~	~	Presente Trabajo [66]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /C	1 M EG	3 M KOH	1.11	~	~	Presente Trabajo [66]
NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/N-CNTG	1 M EG	3 M KOH	1.17	~	~	Presente Trabajo [66]
NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG	1 M EG	3 M KOH	1.08	~	~	Presente Trabajo [66]
P <sub>4800</sub> NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG	1 M EG	3 M KOH	0.95	1.52	35	Presente Trabajo [66]

En el caso de los óxidos de espinela, la estructura electrónica a menudo se modifica por la distribución de los estados *d* de los diferentes cationes metálicos. Por ejemplo, en el NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, los cationes Co<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup> contribuyen con estados *d* distintos, que interactúan de manera única con los adsorbatos [67]. Esta interacción compleja mejora el rendimiento catalítico global de los óxidos de espinela en reacciones como la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER).

La electro-oxidación en medio alcalino de diferentes moléculas como el EG han sido realizadas por diferentes estructuras de cobaltita de níquel altamente porosas y con la habilidad de cambiar las valencias de los iones metálicos dentro de su estructura, mediante las siguientes reacciones [19]:



Estas reacciones crean una buena sinergia entre los cationes de Ni y Co, lo que permite alcanzar altas conductividades electrónicas y un mejor desempeño en comparación con los óxidos individuales de NiO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [19].

En estudios iniciales sobre la oxidación de metanol, Sun et al. [68] determinaron la mejor relación Ni/(Ni + Co) para este proceso en medio alcalino, ajustando los precursores de nitrato de Ni y Co para la electrodeposición de espinelas de Ni-Co sobre acero inoxidable. La evaluación electroquímica mediante técnicas como CV, CA y EIS, reveló un comportamiento óptimo con una relación de 46% de Ni, debido a la sinergia entre los óxidos e hidróxidos presentes, lo que resulta en una alta absorción de productos intermediarios a bajos potenciales.

Adicionalmente, Sun et al. [20] llevaron a cabo estudios sobre la electro-oxidación de etanol y etilenglicol, siguiendo la metodología utilizada previamente para la oxidación de metanol. Encontraron que al incrementar el porcentaje atómico de Ni hasta un 46%, se mejora el proceso catalítico, mientras que un bajo contenido de Ni resulta en una disminución en la velocidad de reacción, atribuida al bloqueo del área electroactiva por

productos intermediarios. Utilizando resonancia magnética nuclear, identificaron los subproductos de reacción, encontrando ácido oxálico (COOH-COOH) y ácido acético (CH<sub>3</sub>-COOH) para la oxidación de etilenglicol y etanol, respectivamente.

Otra de las estrategias utilizadas para disminuir el potencial de inicio de reacción e incrementar la densidad de corriente fue la utilizada por Medany y Hefnawy [69], quienes desarrollaron un electrocatalizador compuesto de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modificado con quitosano para mejorar la electrooxidación de etilenglicol en medio alcalino. La incorporación de quitosano incrementó la actividad catalítica, la capacidad de adsorción de la superficie y la densidad de corriente. Se evaluaron parámetros cinéticos y estabilidad a largo plazo, demostrando una sinergia efectiva entre NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y quitosano. Sin embargo, el uso de quitosano como matriz no modificó considerablemente el  $E_{\text{onset}}$ , manteniéndose en aproximadamente 1.28 V vs RHE.

Como se aprecia en la Tabla 2, al modificar la superficie mediante múltiples estrategias como la ingeniería de defectos, materiales con alta entropía y mejora de la interfase, se pueden introducir nuevos estados superficiales derivados de los electrones  $d$ , lo que mejora la adsorción de especies intermediarias en la oxidación del etilenglicol y, por ende, la actividad catalítica. Los valores de potencial de inicio ( $E_{\text{onset}}$ ) para estos catalizadores libres de metales nobles se aproximan a 1.30 V frente al electrodo reversible de hidrógeno (RHE), lo cual es significativamente superior en comparación con los catalizadores basados en Pt, Pd y Au. Este desfase es atribuible a que las modificaciones realizadas en estos sistemas siguen enfoques convencionales de electrocatalisis, como modificaciones estructurales y superficiales, generación de compuestos nanométricos o la formación de aleaciones. A pesar de estas mejoras, el potencial de inicio sigue siendo considerablemente más positivo en comparación con el oro (Au), el menos efectivo entre los metales nobles en términos de  $E_{\text{onset}}$ , cuyo valor se sitúa alrededor de 0.75 V frente a RHE para la oxidación de combustibles como el glicerol, según estudios previos [69].

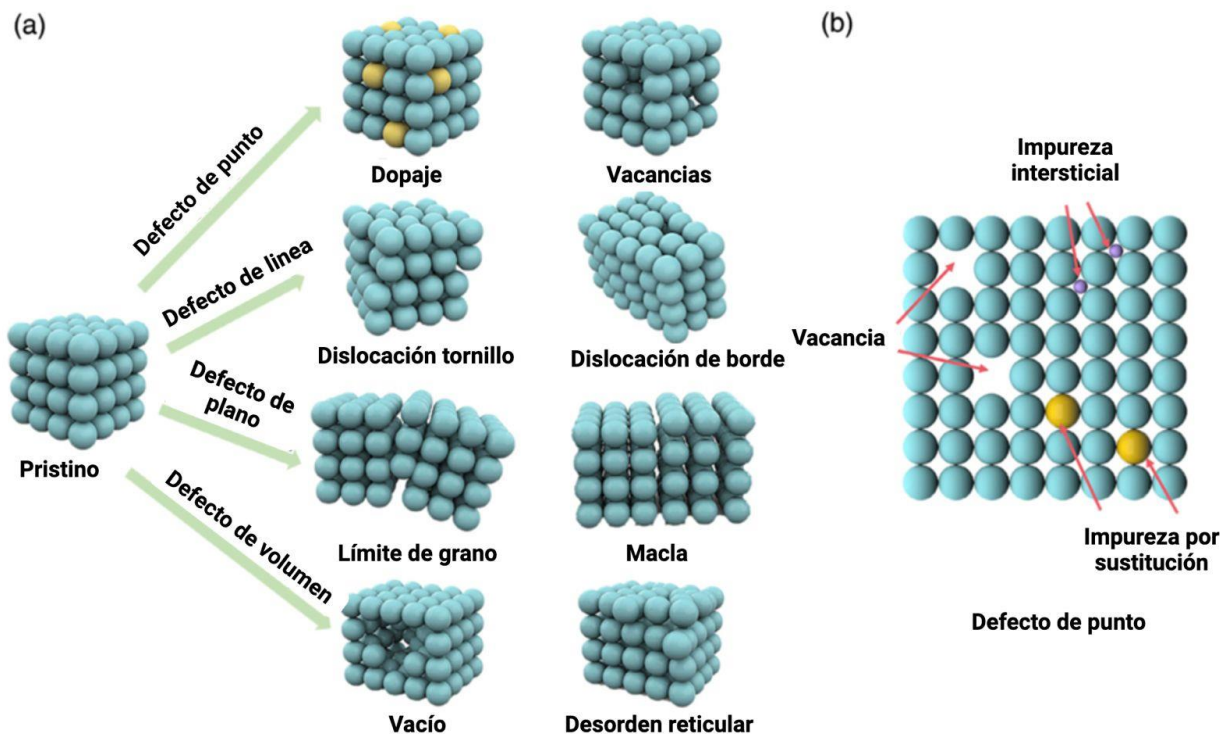
Para reducir esta disparidad en los potenciales de inicio entre las espinelas bimetálicas y los metales nobles, se han propuesto soluciones desde la perspectiva de la electrocatálisis moderna. Entre estas soluciones destacan el diseño a escala atomística, la ingeniería de nanoestructuras con generación controlada de defectos, como vacancias

de oxígeno, o el dopaje con heteroátomos. Asimismo, la construcción de heteroestructuras con el objetivo de mejorar la interfaz catalítica. Estas son estrategias para modificar la banda  $d$  de los metales de transición en las espinelas, mejorando su actividad catalítica. En el caso de los óxidos espinela como el  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , se ha observado que la incorporación de átomos como el fósforo (P) [70, 71] o la creación de vacancias de oxígeno en la estructura del catalizador puede elevar la banda  $d$  más cerca del nivel de Fermi [72], facilitando la transferencia electrónica, incrementando la conductividad eléctrica y facilitando la adsorción de especies intermediarias clave en la oxidación del etilenglicol [73].

### **1.2.6. Defectos superficiales en las espinelas bimetálicas**

La ingeniería de defectos ha demostrado ser una herramienta eficaz para mejorar las propiedades catalíticas de los electrocatalizadores basados en óxidos bimetálicos como  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . Demostrando mayor actividad electrocatalítica, incrementando la densidad de corriente, disminución de los sobrepotenciales y mayor resistencia a la corrosión, que estos materiales sin modificación superficial [74–76]. En la figura 7, se puede apreciar los diferentes tipos de defectos, haciendo principal énfasis en los tipos de defectos superficiales de punto como el dopaje con heteroátomos y las vacancias [77].

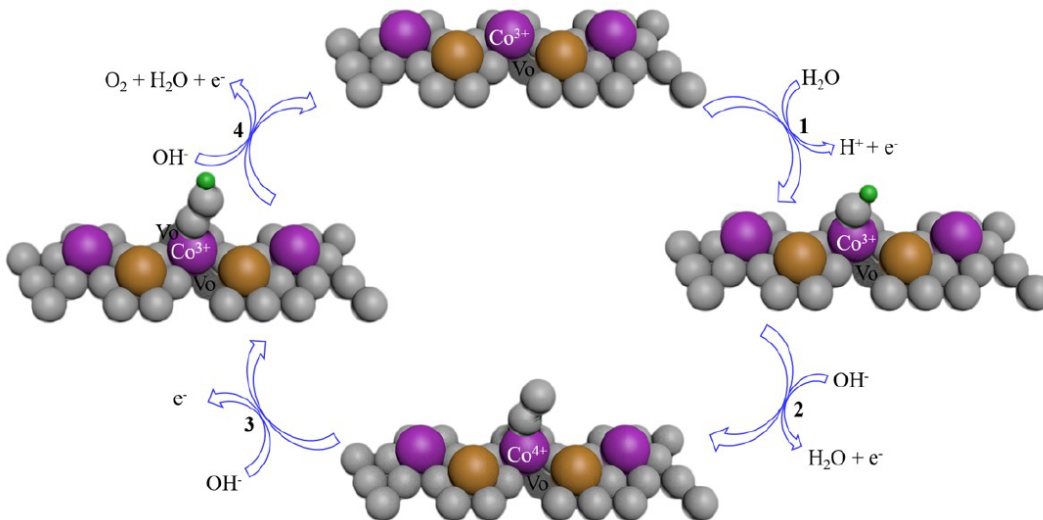
Dentro de los defectos superficiales más estudiados recientemente se encuentra las vacancias de oxígeno ( $\text{O}_v$ ). La ausencia del oxígeno en los sitios principales de las redes de las espinelas puede modificar drásticamente las propiedades electrónicas de forma localizada [72]. Las vacancias de oxígeno pueden alterar la distribución de los estados electrónicos  $d$  de los cationes de transición, aumentando la densidad de estados cerca del nivel de Fermi y facilitando la transferencia de electrones durante la reacción [78]. Este efecto es particularmente notable en materiales como  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , donde las vacancias de oxígeno estabilizan los cationes metálicos y mejoran la adsorción de especies reactivas clave, como  $\text{O}^*$  y  $\text{OH}^*$ , necesarias para la oxidación de etilenglicol. Debido al desplazamiento de los estados de enlace y antienlace que se forman en los óxidos de espinela cuando los adsorbatos interactúan con los cationes metálicos. La distribución de estos estados y la ocupación de los estados de antienlace influyen directamente en la fuerza de adsorción de las moléculas de reactantes y productos. La modificación de la estructura superficial de los óxidos de espinela, como la introducción de vacancias de oxígeno, puede aumentar el número de estados de antienlace disponibles, mejorando así la eficiencia catalítica al reducir las barreras de reacción [48].



*Figura 7* Esquema de a) los diferentes tipos de defectos en óxidos bimetálicos b) típicos defectos de punto [77].

Este aumento de la actividad se debe a los niveles de energía elevados y a la generación de electrones libres o sitios de coordinación insaturada que facilitan la adsorción de moléculas y la catálisis de reacciones redox [23]. Ocasionando la atracción superficial de moléculas y potenciando la reacción que puede cambiar el estado de oxidación de los cationes metálicos, tal como se observa en la figura 8. La pérdida del oxígeno en las redes complejas de las espinelas inversas genera una deslocalización de los electrones cercanos a los  $O_v$ , aumentando la reactividad de los cationes  $Co^{3+}$  y  $Ni^{3+}$ , y a su vez adsorbiendo especies intermediarias en la oxidación de alcoholes como  $HO^*$ ,  $O^*$  and  $HOO^*$  [79].

Los métodos de síntesis para controlar la proporción de vacancias de oxígeno incluyen [74]: el bombardeo de la superficie con partículas de alta energía (electrones, protones o iones), el tratamiento térmico en atmósferas controladas y la reducción química con agentes como etanol,  $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $NaBH_4$ , EG o  $NH_3$ . Estos métodos permiten la extracción de oxígeno de la superficie, modulando así la estructura electrónica del material.



**Figura 8** Adsorción de especies intermediarias de la oxidación de alcoholes sobre cobaltitas con alto grado de vacancias de oxígeno [79]

En reacciones altamente oxidantes, como las que ocurren en el ánodo durante la electrooxidación de combustibles, la densidad de vacancias de oxígeno disminuye con el tiempo, lo que resulta en un deterioro rápido de la actividad catalítica. Para mitigar este efecto, se puede dopar la superficie de electrocatalizadores como óxidos espinela bimetálicos con heteroátomos (N, B, S, P), lo que estabiliza las vacancias de oxígeno y mejora las propiedades del material [80].

El dopaje con átomos como fósforo ha demostrado ser particularmente eficaz para estabilizar las vacancias de oxígeno e inclusive la formación  $O_v$  adicionales cercanas a los átomos de P y la alteración de la estructura electrónica, particularmente en las bandas d. Estos átomos no metálicos, con electronegatividades y radios atómicos diferentes, pueden compensar el número de coordinación, manteniendo la estabilidad estructural y aumentando la actividad catalítica [81]. En particular, el dopaje superficial con fósforo ha mostrado mejorar la actividad en reacciones como la evolución de oxígeno (OER) [75], mediante la formación de compuestos como Co-P que actúan como sitios activos para la adsorción de moléculas y las correspondientes reacciones redox.

En el caso de catalizadores dopados con fósforo, como el P-FeMoO<sub>4</sub> [82] y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [71], se observa una mayor densidad de vacancias, lo que resulta en una estructura más deformada y defectuosa, pero altamente activa. Las vacancias facilitan la adsorción de especies reactivas como el OH<sup>-</sup> y el O<sub>2</sub>, lo que mejora significativamente la actividad

catalítica. Estos estudios han demostrado que la presencia de fósforo ayuda a estabilizar las  $O_v$  en el tiempo.

El fósforo afecta directamente la posición de la banda  $d$  en los óxidos de espinela. Las vacancias de oxígeno generadas por dopaje con fósforo pueden disminuir el ancho de la banda  $d$ , acercándola al nivel de Fermi y facilitando una mejor interacción entre los electrones de la banda  $d$  y los adsorbatos. Esto se traduce en una mayor capacidad para adsorber y desorber especies clave en reacciones redox, lo que optimiza la cinética de la reacción.

En particular, el dopaje con fósforo altera la densidad de estados cerca del nivel de Fermi, lo que incrementa la eficiencia en la transferencia de carga durante las reacciones electrocatalíticas. Además, el fósforo puede inducir una reorganización en la estructura cristalina que favorece la generación de nuevas fases activas. Por ejemplo, en el caso de  $FeMoO_4$  dopado con fósforo, la reestructuración del material durante la reacción de OER mejora la actividad catalítica debido a la formación de fases altamente activas de  $FeOOH$  que se benefician de la presencia de fósforo [82].

Los átomos de fósforo, al ser más electronegativos que los metales de transición, tienden a atraer electrones hacia ellos, creando una distribución de carga más favorable para la conducción electrónica. Esto facilita la transferencia de electrones a través de los sitios activos y mejora el desempeño general del catalizador en reacciones redox. En el contexto de las espinelas como el  $NiCo_2O_4$ , el fósforo actúa como un modulador de la densidad de carga, lo que reduce la impedancia y mejora la eficiencia de la conversión de energía [71].

La estabilidad de los catalizadores es crucial para aplicaciones a largo plazo, especialmente en dispositivos de conversión de energía. El dopaje con fósforo ha demostrado mejorar la estabilidad de los catalizadores, evitando la disolución o el desgaste de los sitios activos durante largos tiempos de reacción. En catalizadores como el  $NiCo_2O_4$  dopado con fósforo, se ha observado que el fósforo forma enlaces estables con el oxígeno en la estructura cristalina, lo que impide la descomposición de la espinela bajo condiciones de operación severas, como altos voltajes y pH alcalino.

### 1.2.7. Ingeniería de heteroestructuras en las espinelas bimetálicas

La ingeniería de heteroestructuras basadas en metales de transición se ha consolidado como una estrategia fundamental para potenciar la actividad electrocatalítica en diversas reacciones electroquímicas, tales como la reducción de oxígeno (ORR), la evolución de oxígeno (OER) y la oxidación de alcoholes. Este enfoque se centra en la construcción de heteroestructuras funcionales que mejoren la quimisorción de los intermediarios de reacción, regulen el transporte de electrones y masa, y prevengan la agregación de los componentes activos. Dichas heteroestructuras pueden ser de tipo metal-metal, metal-óxido o incluso basadas en soportes no metálicos como carbones, nitruros, fosfatos, entre otros [83].

Uno de los beneficios clave de la ingeniería de interfaces es el aumento de los sitios catalíticos activos, lo que incrementa la accesibilidad y densidad de estos sitios, optimizando así la eficiencia de las reacciones electrocatalíticas. Además, la manipulación de la estructura electrónica en las interfaces permite ajustar las energías de activación de los intermediarios de reacción, lo cual es crucial para superar las barreras cinéticas presentes en por ejemplo la oxidación de diversos intermediarios del etilenglicol (EG).

La combinación de óxidos bimetálicos con grafeno y el nitruro de carbono ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), ha demostrado ser altamente eficaz para la optimización de la banda  $d$  y la mejora de las propiedades catalíticas. En estas heteroestructuras, el soporte carbonoso no solo proporciona una excelente conductividad eléctrica, sino que también modula la densidad de estados electrónicos en los metales de transición. Esto ocurre debido a la interacción entre los orbitales  $\pi$  del soporte carbonoso y los orbitales  $d$  de los metales, lo que resulta en una mayor densidad de estados en las proximidades del nivel de Fermi. La modulación de la banda  $d$  mediante estas interfaces mejora la adsorción de intermediarios de reacción, reduciendo la energía de activación requerida para las reacciones catalíticas. En el caso del  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  dopado con fósforo y soportado en nitruro de carbono, la proximidad entre el centro de la banda  $d$  y el nivel de Fermi se reduce, lo que disminuye los sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno (OER) y mejora la estabilidad del catalizador durante largos ciclos de operación [71].



Estudios recientes han mostrado que heteroestructuras como Ni/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CNTs [84] y NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [85] inducen distorsiones en la red cristalina y generan defectos en las interfaces, creando más sitios activos para la catálisis del oxígeno. Estos defectos y el desorden en las interfaces no solo proporcionan canales adicionales para la transferencia de carga y masa, sino que también mejoran el contacto entre el electrolito y el catalizador, aspectos esenciales para la estabilidad y la conductividad electrónica del sistema.

Otro ejemplo destacado de ingeniería de interfaces es la creación de heteroestructuras entre hidróxidos dobles laminares (LDH) de NiFe y nanotubos de carbono dopados con nitrógeno como soporte [86]. Esta configuración se ha utilizado para mejorar la actividad bifuncional en reacciones relacionadas con el oxígeno. La introducción de defectos, como vacancias de oxígeno en los LDH, resultó clave para optimizar la interfaz con el soporte carbonoso. Estos defectos favorecen la transferencia de carga y la estabilidad del sistema, incrementando la densidad de estados cerca del nivel de Fermi y facilitando la adsorción de especies reactivas.

La generación de defectos superficiales y la ingeniería de interfaces en heteroestructuras de metales de transición con soportes carbonosos representan un enfoque prometedor para el desarrollo de electrocatalizadores altamente activos y estables, esenciales para el avance de dispositivos de conversión de energía limpia. Además, estas modificaciones pueden incrementar significativamente la conductividad electrónica y la cantidad de sitios activos, debido a la fuerte interacción que se establece entre los cationes metálicos multivalentes de las espinelas y las zonas más reactivas de los soportes carbonosos, como el nitrógeno piridínico.

### **1.3. Justificación**

La investigación hacia la electro-oxidación de combustibles sustentables como el etilenglicol ha estado orientada en modificaciones morfológicas y electrónicas de electrocatalizadores basados en metales nobles como Pd y Pt. Sin embargo, el alto costo de estos metales y baja abundancia, aunado con su relativa baja estabilidad electrocatalítica, limitan su aplicabilidad en sistemas energéticos como son las celdas de combustible. En este sentido, se requiere del desarrollo de nanomateriales libres de metales nobles. En el siguiente desarrollo doctoral se sintetizaron electrocatalizadores de espinelas de cobalto-níquel (Ni<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>) modificadas superficialmente mediante

vacancias de oxígeno, dopaje con heteroátomos e ingeniería de heteroestructuras para modular la disponibilidad de sitios activos, la conductividad electrónica, la estabilidad catalítica, y la quimisorción de especies intermediarias, con la finalidad de desarrollar electrocatalizadores más activos y durables.

#### **1.4. Hipótesis**

La introducción de vacancias de oxígeno y dopaje con heteroátomos inducirá un ajuste fino en la estructura electrónica, específicamente en la banda *d* de los óxido bimetálicos de transición, acercando su posición con respecto al nivel de Fermi, lo que facilitará la transferencia de electrones, con una reducción de las energías de activación y las resistencias a la transferencia de carga ( $R_{CT}$ ) permitiendo obtener electrocatalizadores libres de platino efectivos para la electro-oxidación de etilenglicol.

#### **1.5. Objetivos**

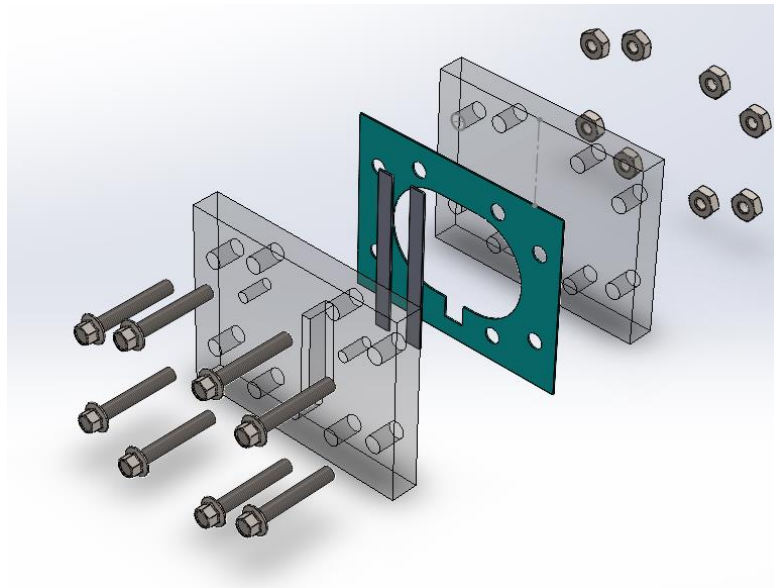
##### **1.5.1. Objetivo general**

Realizar ingeniería de heteroestructura mediante la incorporación de defectos superficiales en las espinelas de cobalto-níquel ( $NiCo_2O_4$ ), en combinación con nanotubos de carbono de paredes múltiples dopados con nitrógeno (N-CNTG), para mejorar la electro-oxidación de etilenglicol.

##### **1.5.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar hidrotérmicamente nanopartículas de cobaltita de níquel controlando cuantitativamente las vacancias de oxígeno inducidas en el proceso hidrotérmal.
- Caracterizar y analizar las nanopartículas sintetizadas, ajustando la proporción de vacancias de oxígeno y las heteroestructuras formadas con los N-CNTG como soporte carbonoso
- Investigar la influencia de las vacancias de oxígeno y del soporte carbonoso en las propiedades electroquímicas, así como su impacto en la electro-oxidación de etilenglicol
- Estudiar el efecto de la sustitución de las vacancias de oxígeno en el catalizador  $NiCo_2O_4EG_{33}$ / N-CNTG por heteroátomos de fósforo, evaluando su impacto en la actividad catalítica y la estabilidad del material.
- Validar el rendimiento de los electrocatalizadores sintetizados en una celda de combustible microfluídica utilizando etilenglicol como combustible.

## 2. CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN



## 2.1. Síntesis del catalizador cobaltita de níquel ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ )

Se sintetizaron nanopartículas de cobaltita de níquel mediante un método solvotermal, seguido de un tratamiento térmico a 350 °C durante 3 horas. Para ello, se preparó una solución inicial disolviendo 150 mg de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y 300.35 mg de nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 75 mL del solvente, que consistía en agua desionizada (DI) y/o etilenglicol (EG). El etilenglicol se empleó como promotor de defectos estructurales mediante la inducción de vacancias de oxígeno, ajustando las proporciones volumétricas de EG a 0, 33, 66 y 100 % v/v.

Tras la disolución completa de las sales precursoras, se obtuvo una solución homogénea de color rosa, que se sometió a agitación magnética durante 60 minutos. A continuación, se añadió urea en una proporción molar de 12:1:2 con respecto al Ni y Co. La urea, al descomponerse en medio acuoso, genera amoníaco y dióxido de carbono; el amoníaco aumenta el pH de la solución y ayuda en la formación de hidróxidos.

La solución resultante fue transferida a un reactor autoclave de teflón con una capacidad de 100 ml y se calentó en un horno eléctrico durante 8 horas. La temperatura de reacción se seleccionó según la composición del solvente: 120 °C para solventes basados exclusivamente en agua desionizada (punto de ebullición: 100 °C) y 200 °C para solventes con 66 y 100 % v/v de EG, considerando que el punto de ebullición del EG es de 197 °C. Este enfoque asegura condiciones homogéneas de reacción, promoviendo la formación de los hidróxidos bimetálicos.

Posteriormente, los productos obtenidos fueron recuperados mediante un proceso de lavado con DI e isopropanol, seguido de centrifugación a 4000 rpm durante 20 minutos. Los polvos recuperados, compuestos por hidróxidos bimetálicos, se secaron a 60 °C durante 12 horas y luego se pulverizaron hasta obtener una textura homogénea. Finalmente, los polvos se sometieron a calcinación en un horno tubular a 350 °C durante 3 horas, bajo condiciones ambientales, utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Este tratamiento térmico dio lugar a la formación de  $\text{O}_v\text{-NiCo}_2\text{O}_4$ , caracterizada por la presencia de vacancias de oxígeno inducidas por el proceso de síntesis.

Las condiciones de síntesis y las composiciones de los materiales resultantes se presentan en la tabla 3, la cual resume las proporciones de los solventes, las temperaturas aplicadas, y las relaciones molares.

**Tabla 3** Solventes utilizados en la síntesis de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

MATERIAL	SOLVENTE	Relación molar	Temperatura solvothermal
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI	75 mL DI	1 Ni: 2 Co: 12 Urea	120° C
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub>	50 mL DI + 25 mL EG	1 Ni: 2 Co: 12 Urea	120° C
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub>	25 mL DI + 50 mL EG	1 Ni: 2 Co: 12 Urea	200 °C
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG	75 mL EG	1 Ni: 2 Co: 12 Urea	200 °C

## 2.2. Síntesis del composito catalizador cobaltita de níquel (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) con soporte carbonoso

Los polvos finos de los óxidos bimetálicos sintetizados en el paso anterior fueron mezclados en etanol con soporte carbonoso, acorde a la tabla 4. Los dos tipos de soporte fueron carbón Vulcan XC-72 activado (C) y nanotubos de carbono con óxidos de grafeno dopados con nitrógeno (N-CNTG).

**Tabla 4** Soportes carbonosos utilizados con los materiales sintetizados en relación con el porcentaje de EG.

Material	Soporte
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/C	carbón Vulcan XC-72 activado
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /C	carbón Vulcan XC-72 activado
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub> /C	carbón Vulcan XC-72 activado
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG /C	carbón Vulcan XC-72 activado
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/ N-CNTG	nanotubos de carbono con óxidos de grafeno dopados con nitrógeno
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> / N-CNTG	nanotubos de carbono con óxidos de grafeno dopados con nitrógeno

Para la obtención de los nanotubos de carbono con óxidos de grafeno dopados con nitrógeno (N-CNTG) se siguió la metodología previamente reportada en el grupo de

trabajo [87] . Partiendo de la fabricación de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) utilizando tolueno como precursor hidrocarburo y ferroceno como catalizador [88]. La síntesis se llevó a cabo en un horno tubular bajo una atmósfera de argón inerte con la temperatura fijada a 800 °C, y una tasa de alimentación constante de tolueno/ferroceno de 1 ml min<sup>-1</sup> durante 20 minutos. Se obtuvieron MWCNT con un diámetro promedio de 80 nm y una longitud de varios micrómetros. La purificación se logró mediante un tratamiento con ácido utilizando una solución de HNO<sub>3</sub> 15 M [89]. Posteriormente, se combinaron 0.5 g de MWCNT con 0.5 g de grafeno y se agregaron a una mezcla de 100 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98 % y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85 % en una proporción de 3:1 [90, 91], seguido de la adición de 0.5 g de KMnO<sub>4</sub> al 97 % con agitación constante durante 20 minutos. La solución resultante se calentó a 40 °C durante 20 horas. Posteriormente, se mezcló la solución con 50 ml de HCl, 400 ml de agua destilada y 400 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %, seguido de agitación durante 2 horas. El precipitado se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C durante 12 horas.

La ingeniería de la interfaz se llevó a cabo en el material de soporte dispersando 250 mg del compuesto resultante de MWCNT con grafeno en 150 ml de etanol que contenía 35 mg de PVP y 5 g de urea. La dispersión se sometió a un tratamiento ultrasónico durante 2 horas, seguido de secado al aire a 60 °C durante 24 horas. El polvo obtenido se calcinó a 800 °C durante 1 hora bajo una atmósfera de nitrógeno inerte con un flujo constante de nitrógeno de 100 ml min<sup>-1</sup>. Después del enfriamiento, se recolectaron los polvos resultantes y se denominaron N-CNTG.

Para producir los compuestos Ov-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-CNTG, se preparó una solución que contenía 20 mg de óxidos bimetálicos y 80 mg del material carbonoso al mezclarlos en 30 ml de etanol, manteniendo la agitación durante 24 horas. Luego, los polvos se recuperaron mediante centrifugación y se secaron a 60 °C.

De la mezcla de cobaltita de níquel con soporte carbonoso, se colocaron 3 mg en 0.3 ml de isopropanol y se agitaron en un mezclador de vórtice por 1 minuto, para posteriormente sonicar por 30 min. Se finalizó la preparación de las tintas de los óxidos bimetálicos con la adición de 45 µl de Nafion 117°, se agitaron en un mezclador de vórtice por 1 minuto, para posteriormente sonicar por 30 min.

Adicionalmente, el papel toray utilizado como sustrato se calienta mediante un soplador en la zona que se desea impregnar con las tintas catalíticas, para posteriormente ser pesado.

El papel toray expuesto es inmerso en las tintas catalíticas y es llevado al horno de secado, culminando con la determinación de la masa del catalizador, hasta obtener un aproximado de 1 mg adicional de material en el papel Toray.

### **2.3. Llenado de las vacancias de oxígeno con heteroátomos de Fosforo.**

Posterior a determinar el mejor electrocatalizador de Ov-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en función del contenido de vacancias de oxígeno y soporte carbonoso utilizado, se procedió a realizar el dopaje con heteroátomos de fosforo.

Se realizó el dopaje por medio de tratamiento térmico en horno tubular con atmósfera controlada de nitrógeno, ubicando dos navecillas cerámicas de forma consecutiva en el centro del horno, la primera correspondiente a ácido fosfórico ((H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Sigma-Aldrich, 85 wt. % en H<sub>2</sub>O, 99.99% trace metals basis) y en la segunda navecilla se situó NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG, en una relación en peso de 5 a 1 respectivamente. Como parámetro a evaluar se planteó la temperatura, realizándose el tratamiento térmico a temperaturas de 700°C y 800°C.

### **2.4. Caracterización fisicoquímica**

Las muestras de hidróxido bimetálico fueron caracterizadas mediante análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric Analysis*, TGA, SDT Q600) con calentamiento desde temperatura ambiente hasta 600 °C en una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 100 ml min<sup>-1</sup>. El análisis de las vibraciones intramoleculares e intermoleculares se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, PerkinElmer Spectrum Two FTIR/SP10SW), utilizando análisis ATR en el rango de longitud de onda desde 4000 hasta 650 cm<sup>-1</sup>.

La cristalinidad de los óxidos bimetálicos se determinó en el rango de 10-90° utilizando difracción de rayos X (XRD) en un equipo Bruker D8 Advance equipado con radiación de Cu K $\alpha$ . El área superficial específica se obtuvo utilizando el equipo Quantachrome® S-BET Autosorb iQ2 mediante la monitorización de la adsorción y desorción de nitrógeno. Técnicas de microscopía como microscopía electrónica de barrido de alta resolución con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX), utilizando el equipo JEOL JSM-

7401F, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones en área seleccionada (SAED) utilizando el equipo JEOL JEM-2200F + Cs, se emplearon para examinar la morfología, microestructura y espaciamientos  $d$  en la muestra. Análisis de profundidad e imágenes de Transformada Rápida de Fourier (FFT) se obtuvieron utilizando el software gratuito ImageJ®.

Adicionalmente, se realizó el análisis de Ni, Co, O, P y N utilizando un instrumento XPS Specs Focus 600 equipado con un ánodo de aluminio ( $K_{\alpha} = 1486,6$  eV, 300 W) como fuente de radiación de rayos X. La fuente utilizó una configuración monocromática. La potencia utilizada durante el análisis fue de 145 W. Para fines de calibración, se utilizó plata como estándar. Los parámetros de muestreo incluyeron un paso de energía de barrido de 150 eV y ventanas de alta resolución de 50 eV. Se realizaron tres exploraciones de barrido y 16 ventanas de alta resolución. La exploración de barrido tuvo una resolución de 1 eV, mientras que las ventanas de alta resolución tuvieron una resolución de 0.1 eV. Para asegurar una comparación y análisis precisos, todos los espectros XPS se normalizaron basándose en el valor del nivel de núcleo C1s de carbono adventicio a 284.8 eV.

Se empleó una metodología rigurosa para deconvolucionar los espectros XPS y extraer información valiosa utilizando el software Casa XPS para la deconvolución. Este proceso implicó la implementación del método de sustracción de fondo de Tougaard y el uso de una combinación lineal de funciones Lorentzianas y Gaussianas para el ajuste de picos.

## **2.5. Evaluación Electroquímica.**

Se realizaron las pruebas electroquímicas en una estación de trabajo electroquímica AutoLab PGSTAT 302N utilizando una celda electroquímica de tres electrodos con chaqueta de vidrio y un volumen de trabajo de 100 mL. Cabe mencionar que no se realizó compensación IR en ninguno de los resultados electroquímicos presentados aquí.

Se emplearon tiras de papel de carbono Toray (FuelCellStore®, 120, a prueba de humedad, 2 mm x 25 mm, espesor: 370  $\mu$ m) como electrodos de trabajo para las pruebas de evaluación anódica, el electrodo de Hg/HgO 1 M KOH se utilizó como referencia y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Las tintas catalíticas impregnadas sobre el papel Toray, se realizaron con un 20% en peso de espinelas y un 80% en peso de soporte carbonoso, y se incorporaron a las tiras de carbono mediante la técnica de impregnación líquida de las tintas catalíticas (100  $\mu$ L de isopropanol y 15  $\mu$ L de Nafion por miligramo).



La carga de catalizador fue de  $2 \text{ mg cm}^{-2}$ , y todos los experimentos se realizaron a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  a menos que se indique lo contrario. Los potenciales electroquímicos se normalizaron a potenciales reversibles de hidrogeno (*Reversible Hydrogen Electrode*, RHE). La corriente se normalizó por la carga de catalizador para obtener la actividad en masa ( $\text{mA mg}^{-1}$ ).

La voltamperometría cíclica (*cyclic voltammetry*, CV) se utilizó para la caracterización electroquímica y la evaluación de la reacción electroquímica de oxidación de etilenglicol (*Ethylene Glycol Oxidation Reaction*, EGOR). Los perfiles electroquímicos y la evaluación de la actividad de EGOR se realizaron utilizando diferentes concentraciones de KOH como electrólito (1, 2 y 3 M), y las pruebas se obtuvieron a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en un intervalo de potencial de 0 a 1.9 V. El efecto de la concentración de etilenglicol como combustible se analizó a 1, 2 y 3 M, después de la optimización de KOH. Los resultados se compararon con los obtenidos en un trabajo anterior para un nanomaterial de oro (llamado Au/C) electrodepositado mediante amperometría de pulso diferencial en los electrodos de trabajo probados aquí. Este material mostró una mejor actividad utilizando 3 M de KOH en EG 0.1 M (las pruebas se obtuvieron a temperatura ambiente) [92].

Las pruebas de estabilidad se realizaron en las condiciones optimizadas de concentraciones de combustible y electrólito mediante curvas de cronoamperometría (CA) durante 5 horas a 1.4 V. Además, se realizó CA a 1.4 V durante 300 s con el objetivo de determinar la energía de activación aparente ( $E_{a,app}$ ) variando la temperatura del solvente de 20 a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además, los electrocatalizadores de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  se caracterizaron mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) para obtener los valores de resistencia a la transferencia de carga (*Charge Transfer Resistance*,  $R_{CT}$ ) durante EGOR a 1.3 V en el rango de frecuencia de 100,000 a 0.1 Hz.

Las pruebas de evaluación electroquímica de la reducción de oxígeno (*Oxygen Reduction Reaction*, ORR) en medio ácido, se estudió utilizando la técnica de electrodo de disco rotativo (RDE) con un área del electrodo de carbono vítreo de  $0.2475 \text{ cm}^2$ , variando la velocidad de rotación (400, 800, 1200, 1600, 2000 y 2400 rpm). Se efectuaron voltamogramas lineales de barrido (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV) a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con burbujeo de  $\text{O}_2$ . Se realizó un análisis de número de electrones transferidos mediante la ecuación de Koutecky–Levich,

y se obtuvieron gráficos de Tafel para analizar los pasos limitantes para la reducción del oxígeno.

Las pruebas de estabilidad se realizaron mediante cronoamperometría, utilizando el potencial de media onda de cada material, manteniendo una velocidad rotativa de 1600 rpm y un burbujeo continuo de O<sub>2</sub>. Los experimentos de estabilidad se realizaron durante un tiempo total de 15 horas. Los valores de densidad de corriente obtenidos se normalizaron mediante la densidad de corriente inicial y se reportan como porcentajes de pérdida de corriente.

## **2.6. Métodos Computacionales**

Utilizando la información recopilada en las diferentes caracterizaciones realizadas, se procedió a realizar el cálculo de energía mediante el método projector-augmented wave (PAW) utilizando el paquete de simulación Vienna Ab initio (VASP) [93–96]. El método DFT + U fue usado para describir la correlación de los orbitales Ni y Co siguiendo el esquema de Dudarev *et al.* [97]. Para la representación de la superficie (100) de la espinela Ni-Co, se construyó una supercelda de 240 unidades a partir de la celda cúbica convencional de 56 átomos del punto de partida de la espinela. Se utilizó el método DFT-D3 para estimar la interacción de van der Waals entre la superficie de la espinela y las moléculas adsorbidas. Se manejó el software VESTA para la visualización de modelos estructurales[97].

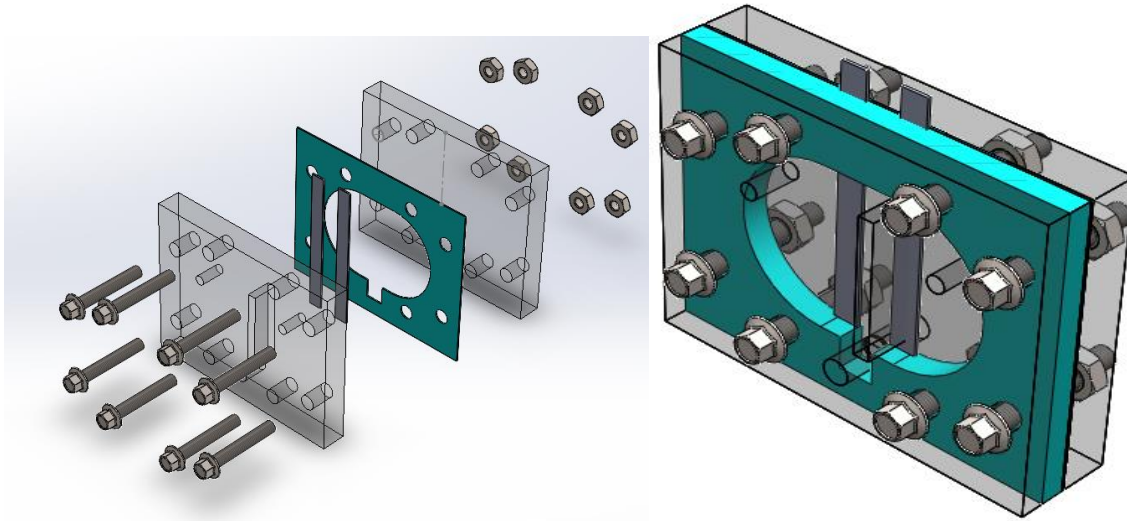
## **2.7. Celda de Combustible microfluídica sin membrana**

Posterior a la evaluación electroquímicas de las semirreacciones de la oxidación de etilenglicol (EGOR) y la ORR, se procedió al uso de dos configuraciones de celda de combustible microfluídica sin membrana del tipo airbreathing (AB-MFC, *Air breathing Microfluidic Fuel Cell*) para evaluar el desempeño de los electrocatalizadores como electrodos en la conversión de energía química a eléctrica.

Los componentes del modelo diseñado y fabricado fueron acordes a AB-MFC mediante maquinado por CNC y/o impresión en 3D, las piezas utilizadas se describen a continuación y se pueden observar en la figura 9 tanto el desglose de sus partes como su ensamblaje:

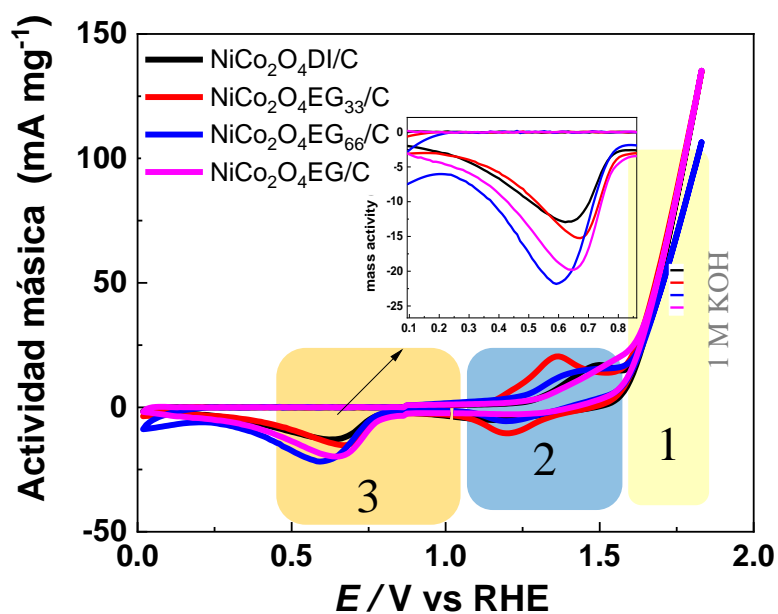
- Tapa inferior realizada a medida de polimetilmetacrilato (PMMA), con agujeros que permitan la salida de los subproductos de las reacciones de oxidación.

- Tapa superior realizada a medida por impresión 3D hecha de resina, ajustada a los dos tubos de entrada por pagodas cilíndricas para los líquidos oxidante y combustible, al igual que una ventana de entrada del aire que conduzca al canal del cátodo.
- Empaque de sellado utilizando elastómero de silicón, su función es sellar la celda entre los electrodos y la placa inferior. A su vez orientar los reactivos y subproductos de las semirreacciones realizadas en la AB-MMFC.
- Bombas de inyección por jeringa, para la alimentación de las disoluciones de combustible y oxidante
- Disolución del combustible, se utilizó como electrolito soporte 3 M KOH y la concentración de entrada del etilenglicol 1 M.



*Figura 9* Diseño y ensamble de la celda microfluídica propuesta con cámara ovalada.

### 3. CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS ESPINELAS DE $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ AJUSTANDO LAS VACANCIAS DE OXIGENO



### 3.1. Caracterización fisicoquímica de las muestras de hidróxidos bimetálicos.

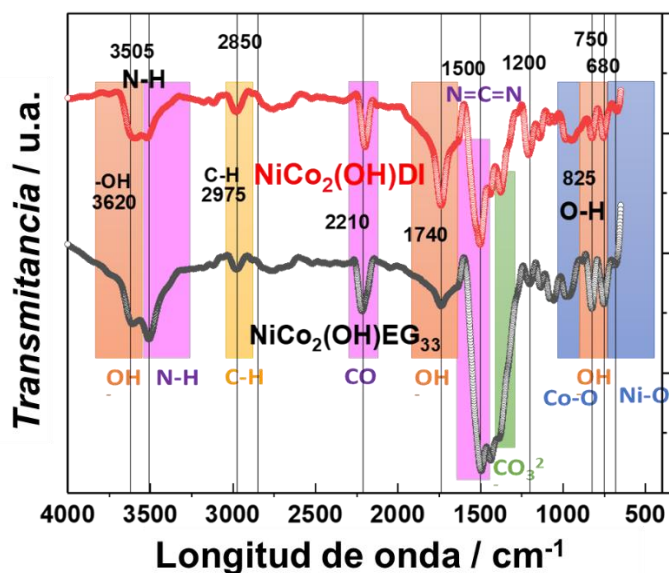


Figura 10 IR radiación infrarroja de las muestras de hidróxidos bimetálicos  $\text{NiCo}_2(\text{OH})\text{DI}$  y  $\text{NiCo}_2(\text{OH})\text{EG}_{33}$

La espectroscopia FTIR se utilizó para examinar los hidróxidos bimetálicos sintetizados,  $\text{NiCo}_2(\text{OH})\text{DI}$  y  $\text{NiCo}_2(\text{OH})\text{EG}_{33}$ , obtenidos utilizando DI y 33 % v/v EG como solventes, respectivamente. Como se ilustra en la Figura 10, los espectros FTIR muestran dos bandas anchas a  $3620$  y  $1740\text{ cm}^{-1}$ , junto con un pico a  $825\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos de vibración del enlace O–H. Las bandas a  $3505$ ,  $2975$ ,  $2850$ ,  $2210$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces N–H,  $-\text{CH}_2$ , C–H, C–O y N=C=N presentes en la urea. Las bandas observadas a  $1115$  y  $680\text{ cm}^{-1}$  confirmaron la presencia de enlaces Co–O y Ni–O, respectivamente [98] [99], y, por lo tanto, del hidróxido metálico.

Una vez confirmada la presencia de los hidróxidos, se obtuvieron curvas TGA para determinar las temperaturas óptimas de calcinación (Figura 11). Los resultados mostraron un intervalo de transición entre dos fases para las cuatro muestras sintetizadas con 0, 33, 66 y 100 % v/v EG, comenzando a temperaturas cercanas a los  $250\text{ °C}$  y concluyendo aproximadamente a  $350\text{ °C}$  con una pérdida de material de aproximadamente el 28 %. La fase inicial está relacionada con los hidróxidos bimetálicos, mientras que la fase final es el óxido bimetálico obtenido después de la calcinación del material [100].

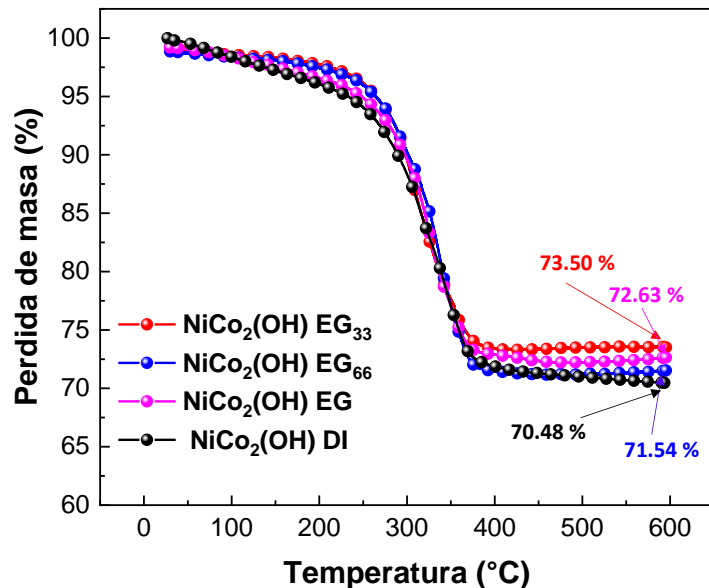


Figura 11 Análisis termogravimétrico (TGA) de los hidróxidos bimetálicos

### 3.2. Caracterización fisicoquímica de las muestras de óxidos bimetálicos.

Los hidróxidos bimetálicos se calcinaron a 350 °C durante 3 horas, temperatura seleccionada con base en el análisis TGA para asegurar la formación de la fase espinela. Los polvos resultantes fueron nombrados de acuerdo con el porcentaje de EG en la síntesis solvotermal: NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> DI en 100 % de agua desionizada, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG<sub>33</sub> en 33 % v/v EG, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG<sub>66</sub> en 66 % v/v EG y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG en 100 % v/v EG.

#### 3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

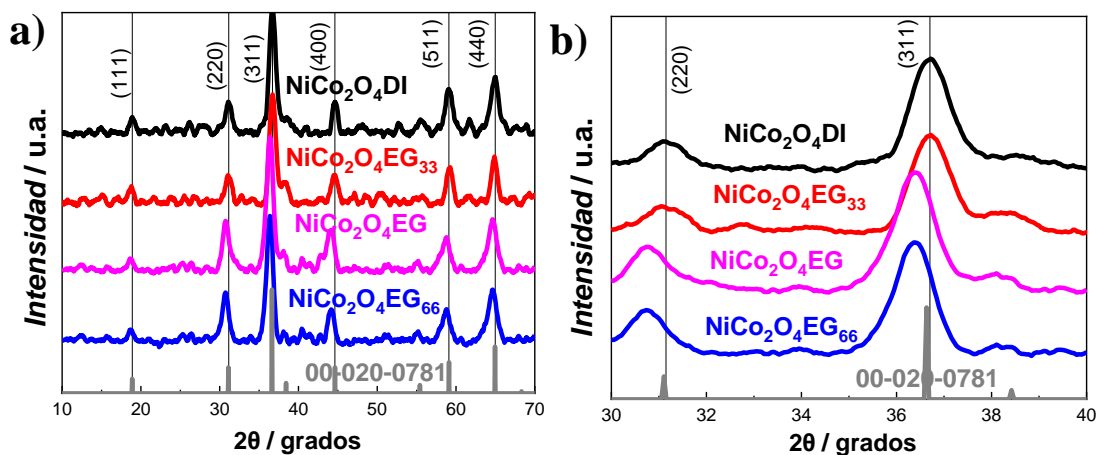


Figura 12 Patrones de difracción realizados a las muestras cobaltita de Ni sintetizados con diferentes %EG.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) obtenidos de materiales evaluados revelaron picos característicos asociados con la estructura de la espinela de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

(carta cristalina # 020-0781, Figura 12a) [101]· [102]. Los picos más prominentes se indexaron a las reflexiones (111), (220), (311), (440), (511) y (400), y sus intensidades coincidieron con el patrón estándar de la estructura cúbica de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A partir de los difactogramas presentados en la figura 12, se determinaron las distancias interplanares y las posiciones angulares de los picos, resultados que se recopilan en la Tabla 5. Se observó un incremento en las distancias interplanares en los materiales NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>66</sub> y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG, acompañado de un desplazamiento en los ángulos 2θ hacia valores menores, tal como se destaca en la Figura 12b y tabla 5. Estos cambios pueden estar relacionados con la presencia de defectos estructurales como vacancias de oxígeno que relajan los enlaces M–O [102]· [103].

*Tabla 5* Cálculo de la distancia interplanar mediante DRX

<b>Materiales</b>		<b>(220)</b>	<b>(311)</b>	<b>(400)</b>	<b>(511)</b>	<b>(440)</b>	<b>(002)</b>
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Teórico</b>	d [Å]	2.869	2.447	2.029	1.562	1.434	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI</b>	d [Å]	2.87	2.449	2.03	1.56	1.43	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG<sub>33</sub></b>	d [Å]	2.87	2.448	2.03	1.56	1.437	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG<sub>66</sub></b>	d [Å]	2.91	2.47	2.05	1.57	1.44	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG</b>	d [Å]	2.9	2.47	2.05	1.57	1.441	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> DI/N–CNTG</b>	d [Å]	2.88	2.45	2.03	1.56	1.44	3.41
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N–CNTG</b>	d [Å]	2.88	2.45	2.03	1.56	1.44	3.406
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Teórico</b>	2θ	31.10	36.64	44.63	59.11	64.95	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI</b>	2θ	31.08	36.64	44.64	59.04	64.96	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG<sub>33</sub></b>	2θ	31.04	36.64	44.64	59.04	64.88	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG<sub>66</sub></b>	2θ	30.68	36.37	44.16	59.74	64.58	--
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG</b>	2θ	30.74	36.42	44.16	59.74	64.58	--

### 3.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los espectros de alta resolución de XPS para O 1s, Co 2p, N 1s y Ni 2p fueron deconvolucionados y se presentan en la Figura 13 para NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> como materiales representativos. En general, los espectros obtenidos para O 1s presentaron cuatro señales a 529.3 +/- 0.02, 530.5 +/- 0.07, 531.6 +/- 0.05 y 533.3 +/- 0.04 eV (Fig.

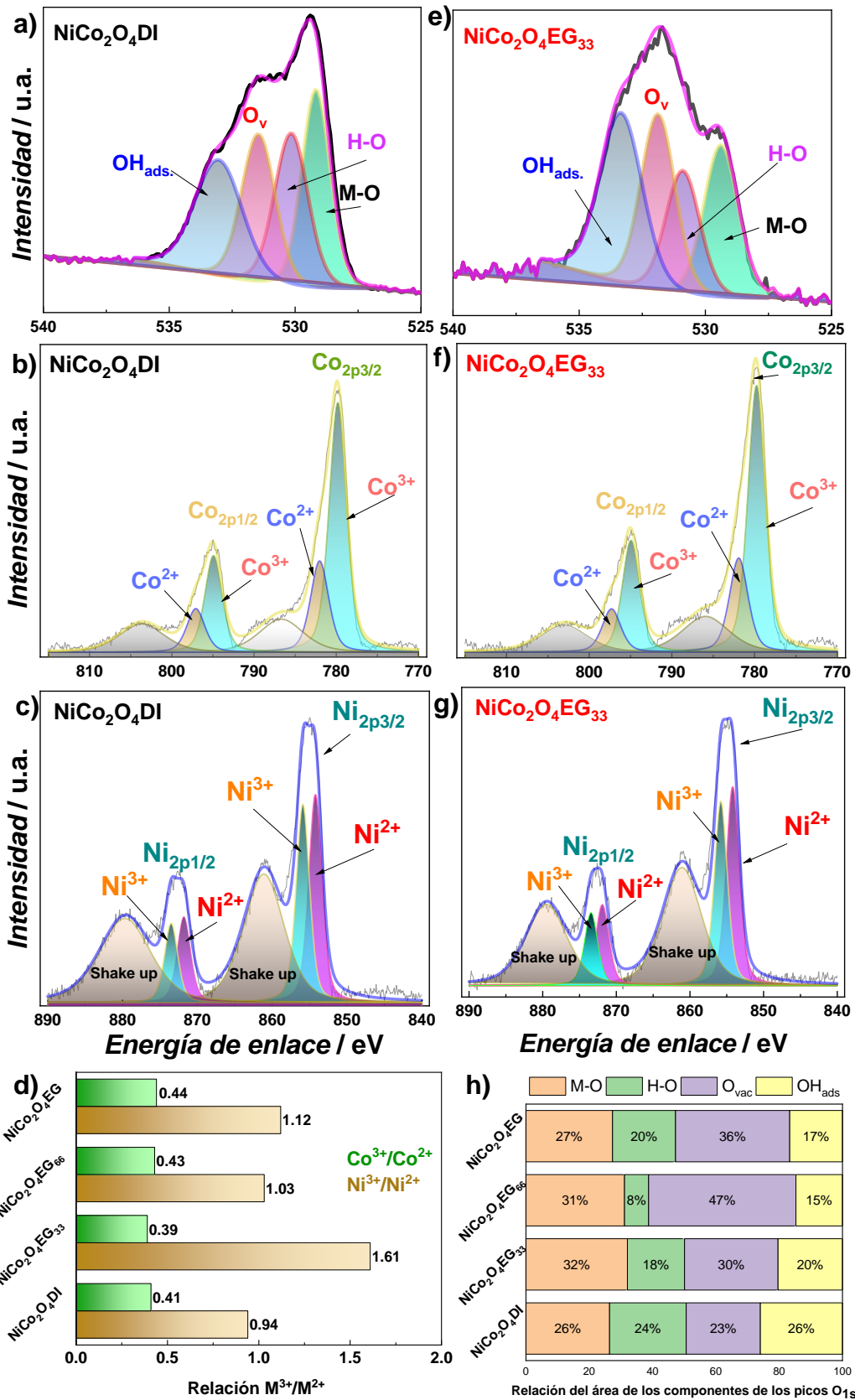
10a y 10e), y son atribuidas a los enlaces metal-oxígeno (como Ni–O–Co), átomos de oxígeno presentes en los grupos hidroxilo (O-H), vacancias de oxígeno (Ov) y grupos hidroxilo fisisorbidos ( $\text{OH}_{\text{ads}}$ ), respectivamente [104, 105]. Los resultados de las deconvoluciones generadas por Casa XPS para O1s se presentan en la Tabla A1.

La proporción de áreas bajo la curva para las especies oxigenadas obtenidas para los cuatro materiales se resume en la Figura 13d, observando que el porcentaje de M–O en la espinela  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ DI aumento con el uso de EG, lo que indica que actúa como un promotor de defectos de oxígeno, lo que también se observa con el aumento de las vacancias de oxígeno del 23.43% al 46.54% logrado con el uso de 66% de EG como solvente. Además, la distancia pico a pico entre  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  en los espectros de XPS Co 2p y Ni 2p se calculó siendo 15.23 +/- 0.02 eV y 17.68 +/- 0.03 eV, respectivamente. Igualmente, los espectros de XPS Co 2p y Ni 2p para cada uno de los materiales analizados mostraron una relación de picos típica de 4:2. La información detallada se puede encontrar en la Tabla A2.

En la región del cobalto, los niveles centrales de Co 2p deconvolucionados indicaron que el cobalto se presenta en forma de especies  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  tanto para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  DI (Fig. 10b) como para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$  (Fig. 9f) [106] [107]. De manera similar, las especies de níquel mostraron una predominancia de estados  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$  (Figs. 10c y 10g). La presencia de níquel y cobalto con estados 2+ y 3+ sugiere que el material se encuentra con una configuración de espinela inversa lo cual es un comportamiento característico de estos tipos de materiales  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  según se describe en la literatura [102] [108].

Específicamente, el espectro de energía Co 2p exhibió picos a 779.80 +/- 0.04 eV y 794.93 +/- 0.03 eV para  $\text{Co}^{3+}$  y 782.01 +/- 0.05 eV y 797.14 eV para  $\text{Co}^{2+}$ . Por otro lado, el espectro de energía Ni 2p mostró picos a 854.31 +/- 0.09 eV y 871.88 +/- 0.11 eV para  $\text{Ni}^{3+}$  y 855.87 +/- 0.04 eV y 873.49 +/- 0.03 eV para  $\text{Ni}^{2+}$ , se pueden encontrar más detalles en las tablas A3 y A4. Estos resultados concuerdan con los reportados por Xiao et al., confirmando la presencia de iones de Co y Ni en los estados de oxidación 2+ y 3+ [109]. El uso de EG al 33 o 66 % v/v tiene un efecto en la proporción iónica entre las especies  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ , mientras que la relación en  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  se mantuvo similar (Fig. 10h). El aumento de  $\text{Ni}^{3+}$  sobre  $\text{Ni}^{2+}$  indica que los iones  $\text{Ni}^{3+}$  están predominantemente en sitios octaédricos, lo que promueve cambios electrónicos y catalíticos [110].





**Figura 13** Deconvolución de los espectros XPS relacionados a NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG (a y e) O<sub>1s</sub> core-levels, (b y f) Co<sub>2p</sub>, y Ni<sub>2p</sub> (c y g). (d) porcentaje de los componentes pico de O<sub>1s</sub> y (h) relación iónica de Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>.

### 3.2.3. Microscopia Electrónica y BET

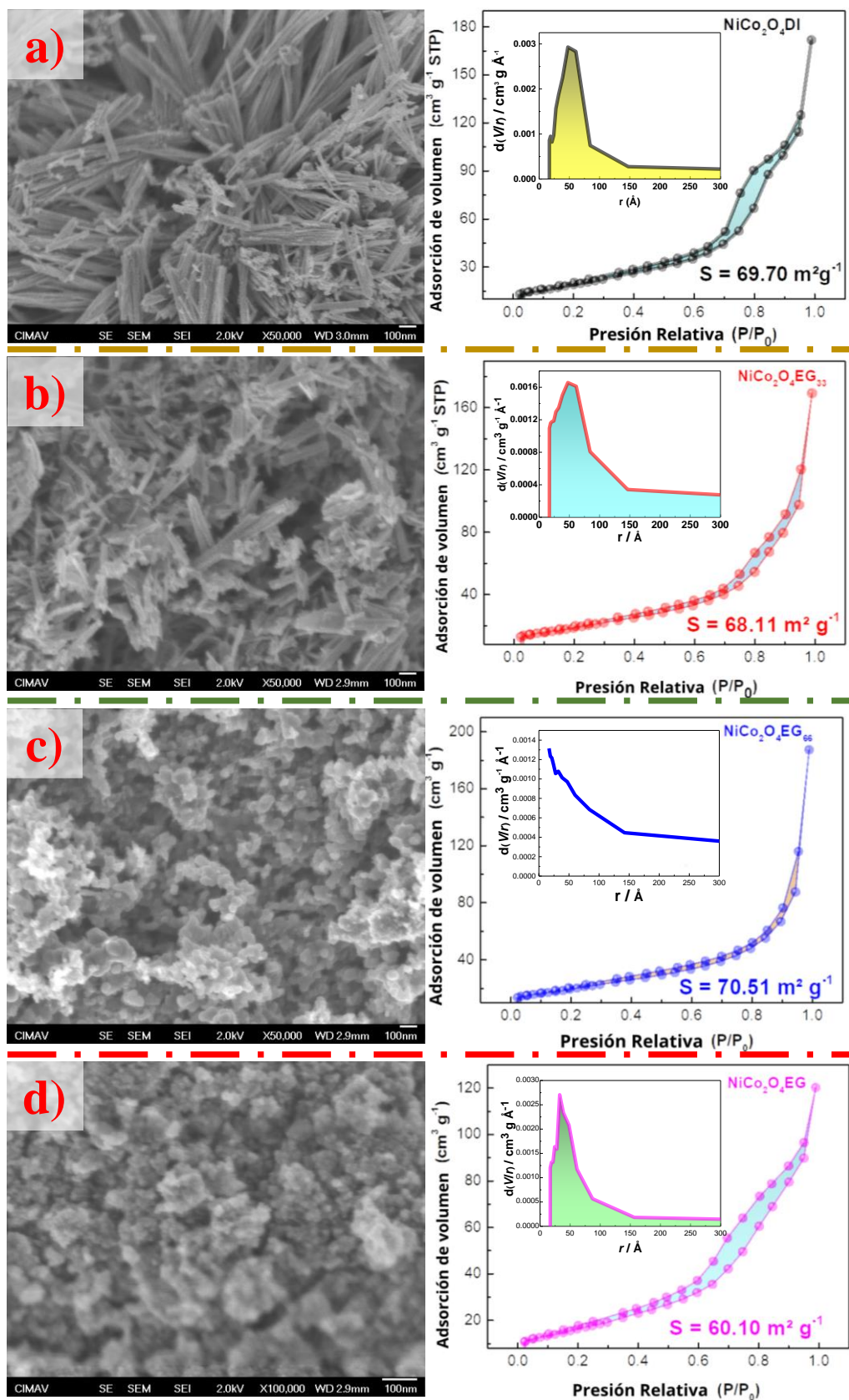


Figura 14 Micrografías FE-SEM y análisis BET para los materiales no soportados a)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}$ , b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$ , c)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{66}$  y d)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}$ . Las curvas de distribución de poros se presentan en el interior del análisis BET.

Las propiedades morfológicas y estructurales fueron analizadas mediante FE-SEM y TEM. Las micrografías FE-SEM, se presentan en las Figuras 14 y una colección de micrografías a diferentes aumentos se muestra en la Figura 15 para una mejor interpretación.

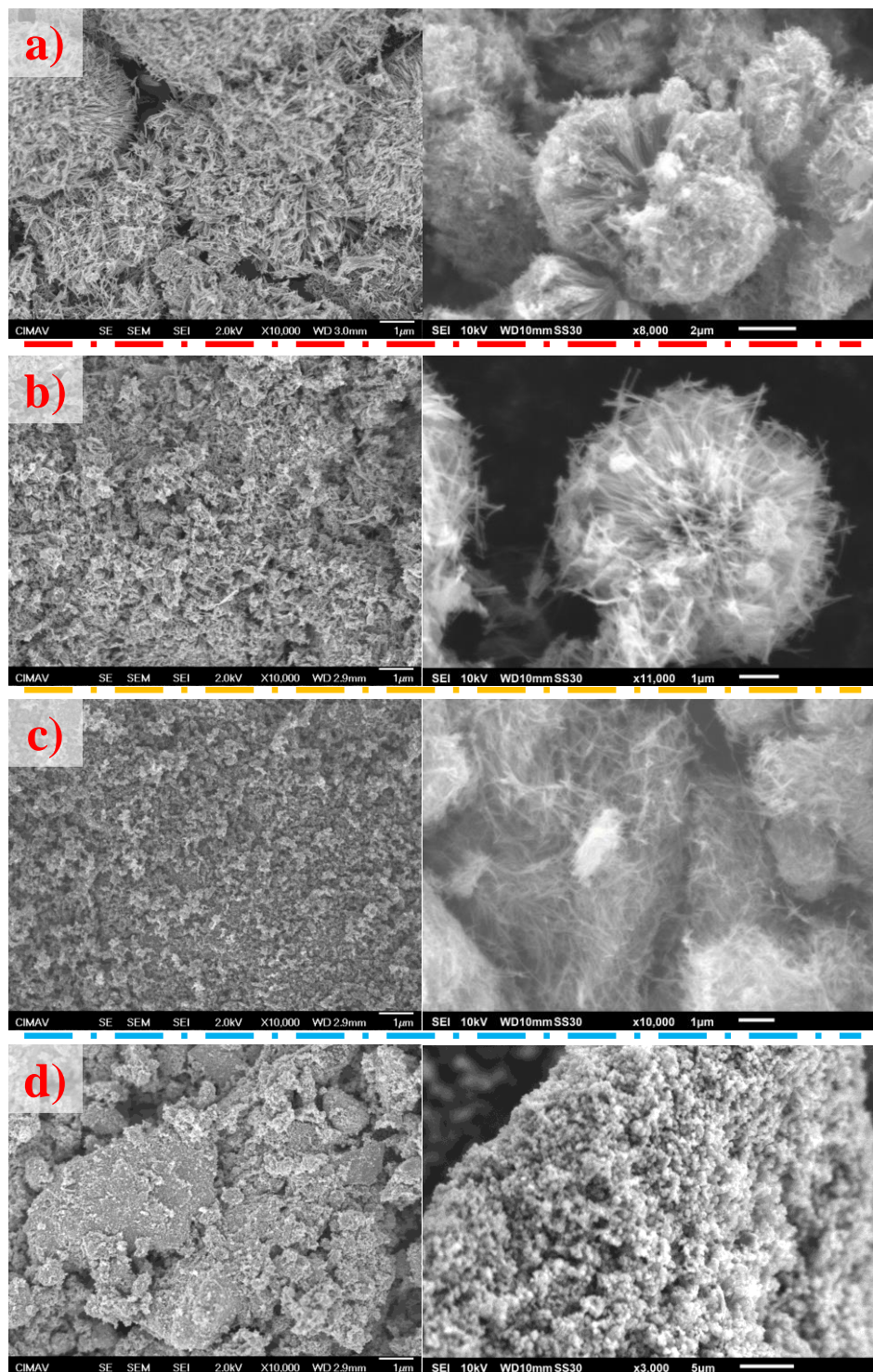
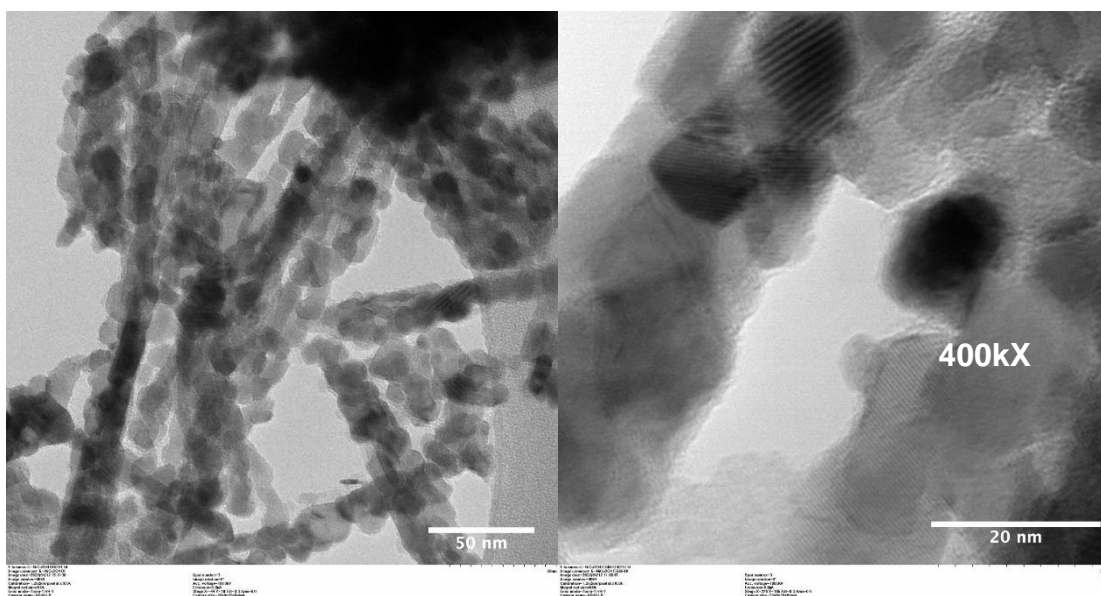


Figura 15 FE-SEM para cobaltita de Ni sintetizadas con a) 0% EG, b) 33% EG, c) 66% EG y d) 100%.

Se observó una estructura típica de nanobarras similares a agujas para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}$  (Figura 14a y 15a) y una estructura micrométrica de nanopartículas aglomeradas para el material  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}$ . La adición del 33 % v/v de EG como solvente no cambió drásticamente la forma de la espinela (Figura 14b y 15b); sin embargo, se observaron formas hemisféricas en la parte superior de las microestructuras. Esto es más evidente con el aumento del contenido de EG al 66 % v/v (Figura 14c y 15c). En la Figura 15c se observa a 10,000x que las formas de nanobarras todavía están presentes en la espinela; sin embargo, como se muestra en la Figura 14c, gran parte del material ha cambiado de esta forma a hemisferios.

Para los materiales sintetizados con 33 y 66% de EG, se aprecia una transición entre estas dos estructuras. Este comportamiento morfológico se atribuye al ataque químico por reducción realizado sobre la superficie de la cobaltita de Ni durante la síntesis solvotermal, siendo más intensa la modificación de la superficie del material con el incremento del EG en la solución solvotermal. En el caso de la espinela obtenida usando solo EG (Figura 14d), su forma está totalmente en forma de hemisferio, lo cual también se confirma en diferentes aumentos (Figura 15d).



**Figura 16** Micrográficas electrónicas de transmisión para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}$  a 100 k y 400 k de aumentos

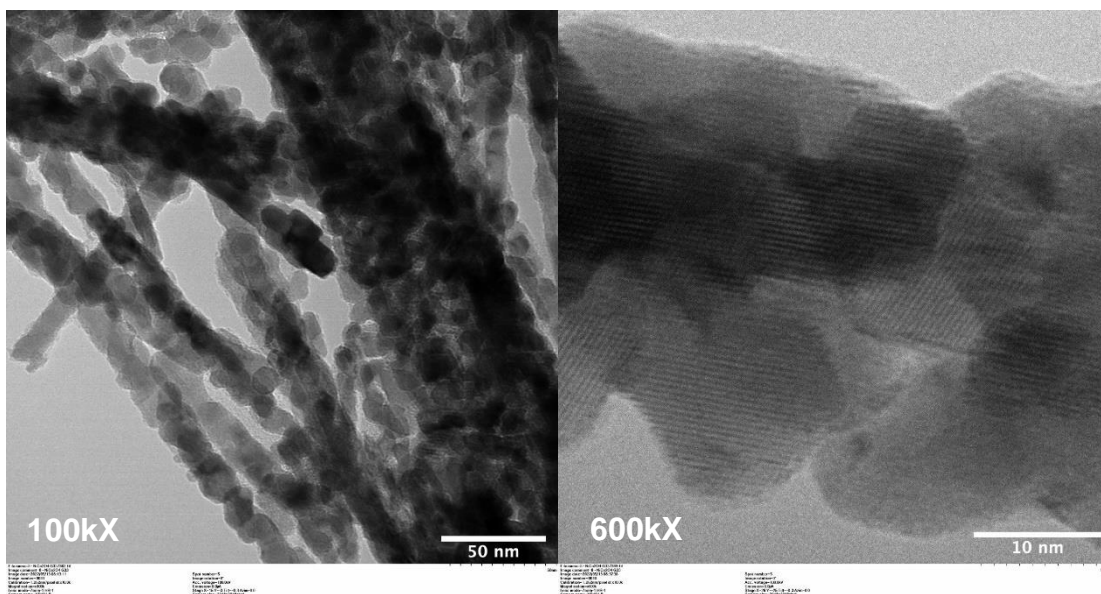
Se realizó un análisis BET en estos materiales debido a los cambios observados en su morfología. Como se muestra en las Figuras 14a a 14d, las áreas superficiales BET experimentaron ligeras variaciones con la incorporación de EG como promotor de defectos. Las isotermas de adsorción/desorción realizadas a 77 K, son presentadas en

las Figuras 14a-d para NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>66</sub> y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG, son típicas de estructuras mesoporosas con distribución tipo IV, lo que indica un aumento en la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido a presiones relativas intermedias, característico de un proceso de llenado en múltiples capas.

Las áreas superficiales específicas se detallan en cada isoterma, encontrando alrededor de 70 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para los materiales con estructuras de nanobarras y 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG con nanopartículas aglomeradas. Este comportamiento de aglomeración impide la adsorción de N<sub>2</sub> dentro de los poros de las nanopartículas, lo que se traduce en un área superficial específica más baja.

El inserto de las Figuras 14a-d muestra la distribución del radio de poros de las nanobarras y nanopartículas estudiadas. Se calculó un ancho promedio de poro de 10 nm, ligeramente menor que el ancho de los nanobarras y nanopartículas determinado por TEM, corroborando así la presencia de estructuras totalmente mesoporosas en 3D.

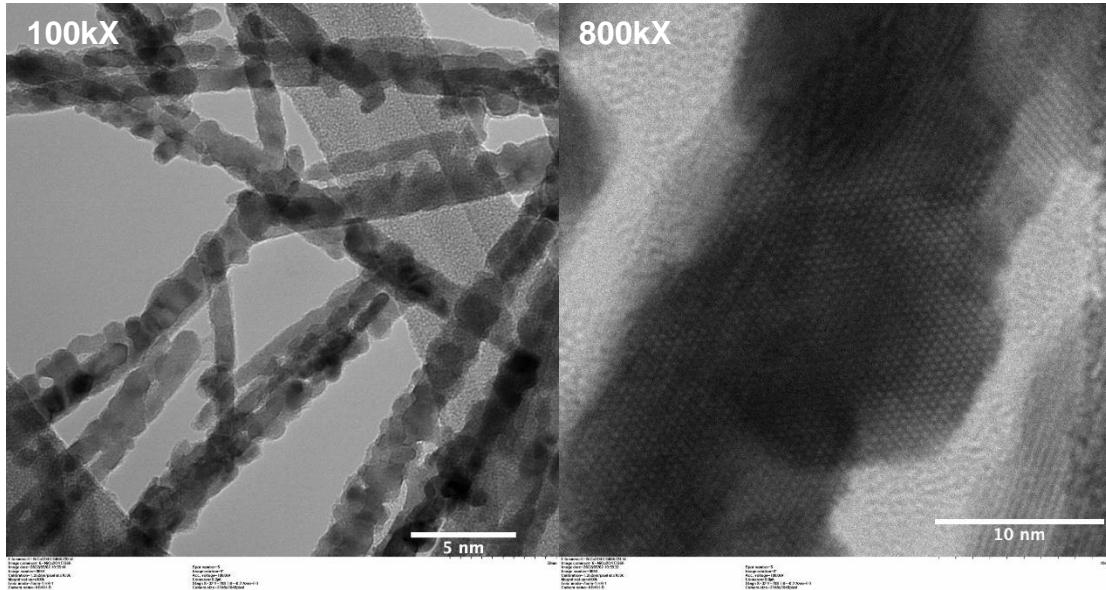
Con el objetivo de visualizar la morfología y nanoestructuras a mayores aumentos de los materiales sintetizados, se realizó la caracterización con TEM a 100k y los mayores aumentos posibles, visualizándose en las figuras 16, 17, 18 y 19 para NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>66</sub> y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG, respectivamente.



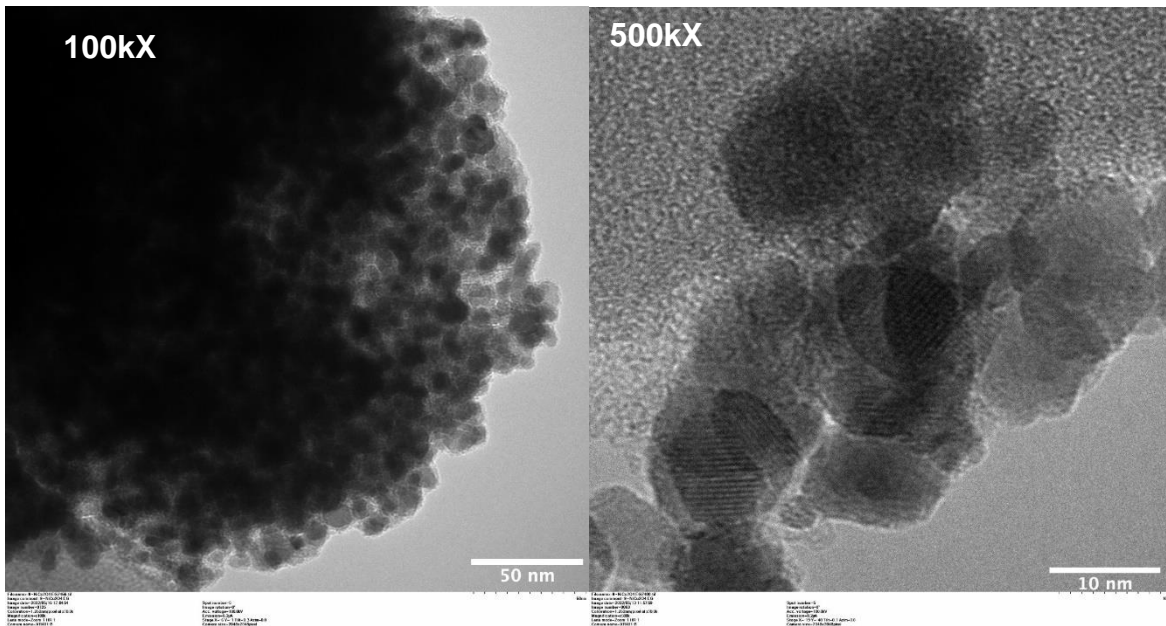
**Figura 17** Micrografías electrónicas de transmisión para NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> a 100 k y 600 k de aumentos

Se confirma la presencia de nanobarras para los materiales sintetizados con 0, 33 y 66% de EG en las figuras 16,17 y 18. Se aprecia más claramente la estructura micrométrica de nanopartículas aglomeradas en la figura 20.

Para las tres nanoestructuras formadas en la síntesis solvotermal con 0, 33 y 66% de EG, se calcularon el ancho de distintas nanobarras presentes en las micrografías mostradas en las figuras 16, 17 y 18 tomadas a 100 mil aumentos.

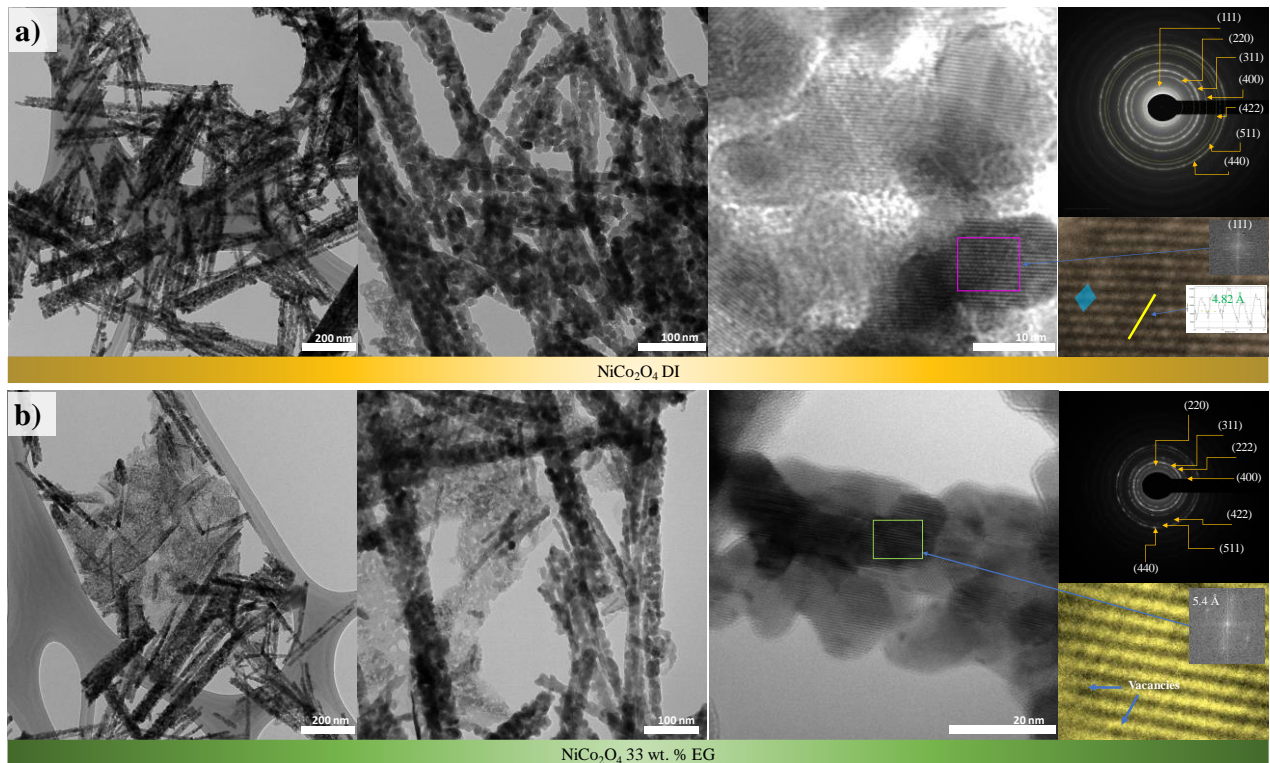


*Figura 18* Micrografías electrónicas de transmisión para NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>66</sub> a 100 k y 800 k de aumentos



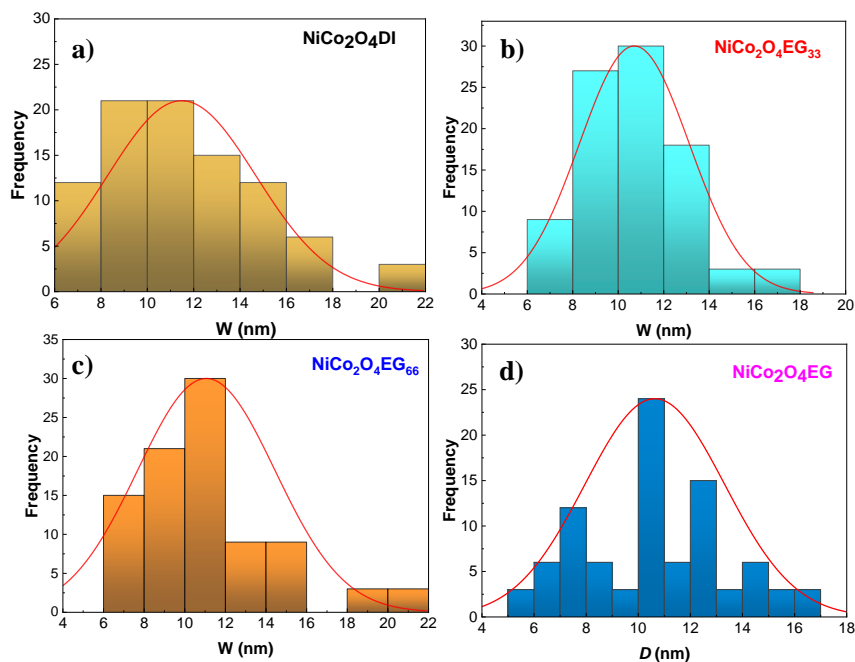
*Figura 19* Micrografías electrónicas de transmisión para NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG a 100 k y 500 k de aumentos

Las micrografías TEM para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  DI y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  EG<sub>33</sub> como materiales representativos, se presentan en la Figura 20, y los histogramas para la distribución del tamaño de partícula se presentan en la Figura 21 para todos los materiales. La formación de estructuras similares a nanobarras se evidencia para ambos materiales, como se observa para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  DI (Figura 20a), todas las nanobarras están constituidas por nanopartículas de tamaño pequeño en forma de hemisferio. El estrecho tamaño de partícula de estas nanopartículas se evidencia en la micrografía a 100 K, mientras que la micrografía TEM con escala de 800 mil aumentos indica que el tamaño de estas partículas es inferior a 15 nm. El patrón de SAED de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  DI muestra puntos brillantes, que son características de materiales cristalinos, mientras que los anillos se indexaron a una estructura cúbica como se describió anteriormente por XRD. Además, se realizó un perfil de profundidad en un área seleccionada, encontrando distancias interplanares de 4.82 Å, lo que corresponde a los átomos dispuestos en el plano (111) de la estructura cúbica de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .



**Figura 20** Micrografías TEM a diferentes aumentos para a)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  DI y b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  EG<sub>33</sub> sin soporte como materiales representativos. También se presentan patrones SAED, análisis de profundidad e imágenes FFT construidas a partir de regiones seleccionadas.

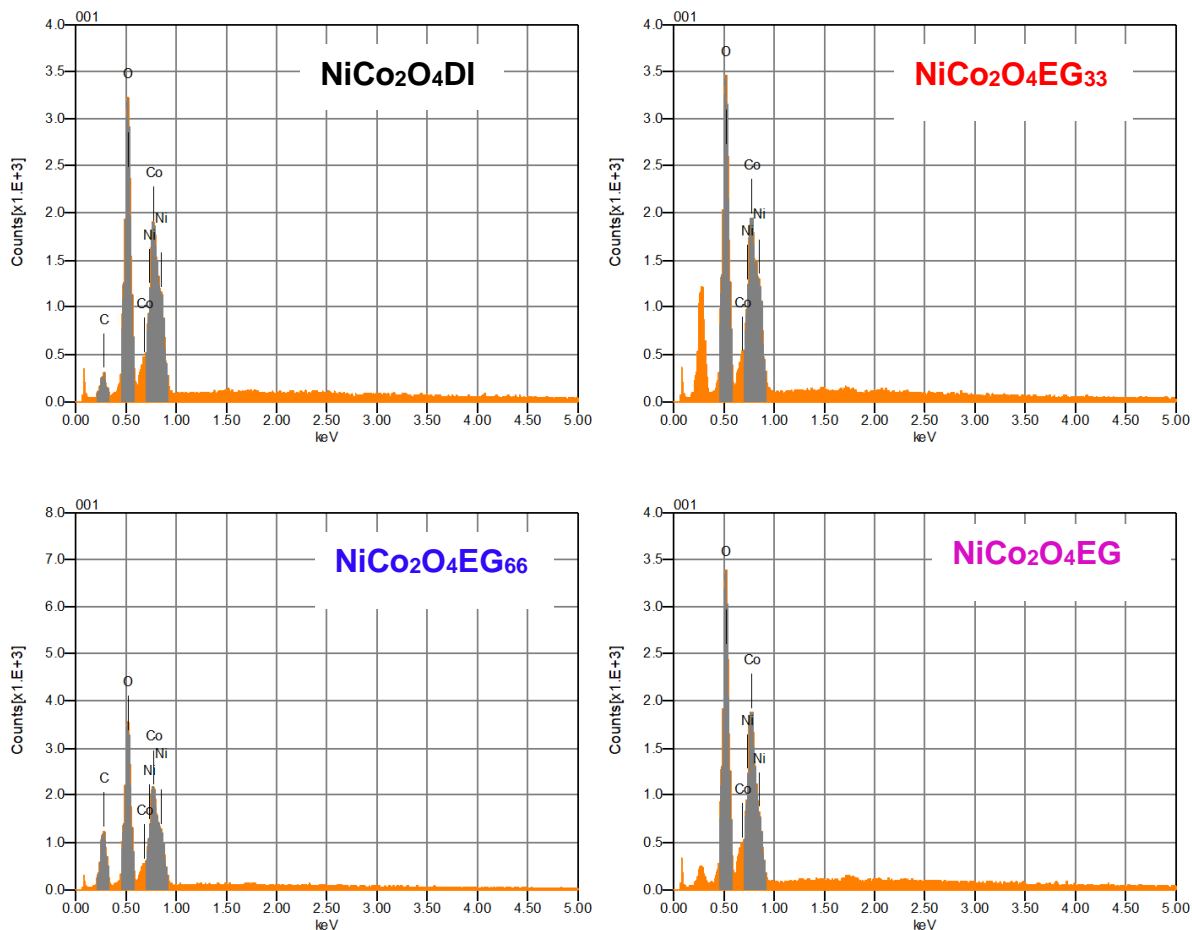
En el caso de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  EG<sub>33</sub> (Figura 20b), se observaron nanobarras y láminas bidimensionales. Al igual que las nanobarras, las nanoláminas están compuestas por nanopartículas en forma de hemisferio; estas nanopartículas son más grandes que las de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ DI (Figura 17). El patrón de SAED también confirmó la obtención de un material cristalino, del tipo espinela con una estructura cúbica, mientras que el acercamiento a una zona seleccionada del material en la micrografía TEM con una barra de escala de 10 nm mostró puntos oscuros, lo que indica la ausencia de algunos átomos, confirmando la introducción de vacancias.



**Figura 21** Distribución del tamaño de partícula en términos de nanopartículas hemisféricas que forman las nanobarras para a)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  DI, b)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  EG<sub>33</sub> and c)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  EG<sub>66</sub>. La distribución del tamaño de partícula para las hemisferas se presenta en d) para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  EG.

La composición de los materiales fue analizada mediante el detector EDX acoplado al SEM (Figura 22). Los espectros EDX confirmaron la presencia de Ni, Co, O y C en todos los materiales, consistente con la estructura de óxidos mixtos de Ni y Co. Las relaciones atómicas Co/Ni calculadas, presentadas en la Tabla 6, fueron de 1.95, 1.90, 1.95 y 2.03 para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ DI,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ EG<sub>33</sub>,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ EG<sub>66</sub> y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ EG, respectivamente, lo cual se aproxima a la proporción estequiométrica teórica de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ . Esta consistencia composicional puede ayudar a eliminar la variabilidad de composición como factor que afecte el comportamiento catalítico de los materiales, permitiendo una evaluación más precisa de su actividad.





**Figura 22** Espectros de energía de dispersión de rayos X para las muestras de cobaltita de Ni sintetizados con variación en el porcentaje de EG.

**Tabla 6** Porcentajes atómicos Co, Ni en los materiales NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> evaluados

% Atómico	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub>	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub>	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG
<b>Ni</b>	15.94	21.56	9.06	14.95
<b>Co</b>	31.03	40.90	17.70	30.32
<b>O</b>	45.21	49.72	30.59	54.2
<b>Relación Co/Ni</b>	1.947	1.897	1.953	2.028

En este punto, se ha demostrado que el EG actuó como promotor de defectos, modificando la forma de las partículas de nanobarras a hemisferas y promoviendo vacancias de oxígeno en las espinelas modificadas, como la espinela NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>, que mostró una mayor cantidad de vacancias de oxígeno que el material no modificado (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI). Además, este material presentó una mayor proporción atómica de iones Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> y un cambio insignificante en las áreas superficiales BET, lo cual es interesante

ya que los cambios en la actividad electrocatalítica pueden atribuirse principalmente a efectos electrónicos en lugar de efectos de área. Las espinelas defectuosas y la espinela  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  DI se soportaron en carbono Vulcan (etiquetadas como /C) para probar primero el efecto del diseño de defectos en la electro-oxidación de etilenglicol.

### 3.3. Evaluación electroquímica del catalizador $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ sobre papel Toray en la electro-oxidación de EG utilizando como soporte Carbono Vulcan

Las cobaltitas de níquel soportadas con C y sintetizadas en función del solvente EG como se muestra en la tabla 4,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI/C}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}\text{/C}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{66}\text{/C}$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG/C}$ , fueron utilizadas como ánodos para determinar su carácter electrocatalítico en la reacción de electro oxidación de EG a  $50^\circ\text{C}$ . De forma inicial, se evaluaron las reacciones redox en solución 1 M KOH a  $50^\circ\text{C}$  mediante voltamperometría cíclica a  $50\text{ mVs}^{-1}$  en el intervalo de 0 a 1.9 V vs RHE, como se muestra en la figura 23.

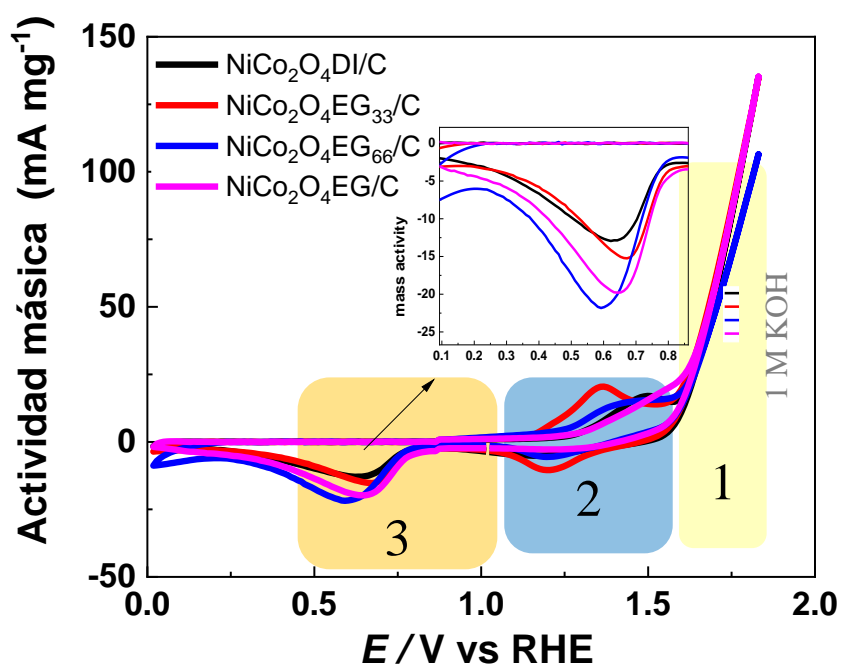
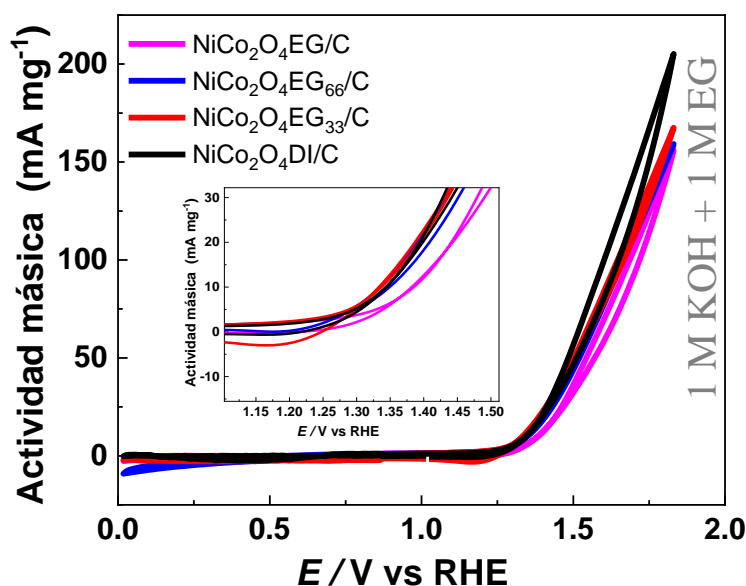
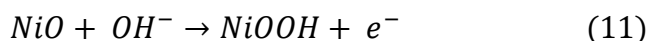
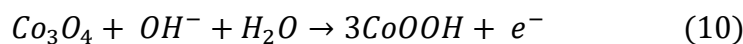


Figura 23 Perfil electroquímico de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{/C}$  en 1 M KOH a  $50^\circ\text{C}$  en función del solvente utilizado

Se pueden apreciar tres zonas claramente marcadas. En la primera zona, las altas densidades de corriente y la forma aguda de los picos indican que tiene lugar un proceso electroquímico donde se forma una especie altamente difusiva, que en este caso es la reacción de evolución de oxígeno (OER) (formación de gas oxígeno). Luego, en la zona 2, se observan procesos redox, que se atribuyen al comportamiento redox de las

especies  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  y  $Co^{2+}/Co^{3+}$  [100]. En la zona 3, tiene lugar la reducción de especies oxigenadas (como la reacción de reducción de oxígeno, *ORR*) [107].

El par de reacciones redox se presentan en un amplio intervalo de potencial alrededor de 1.25 V para la reducción y 1.45 V para el caso de la oxidación. Estas reacciones son asociadas al paso de NiO a NiOOH y  $Co_3O_4$  a CoOOH como se evidencia en las ecuaciones 10 y 11. Se observan de forma ancha debido a la coexistencia de los dos óxidos dentro de la espinela [68].

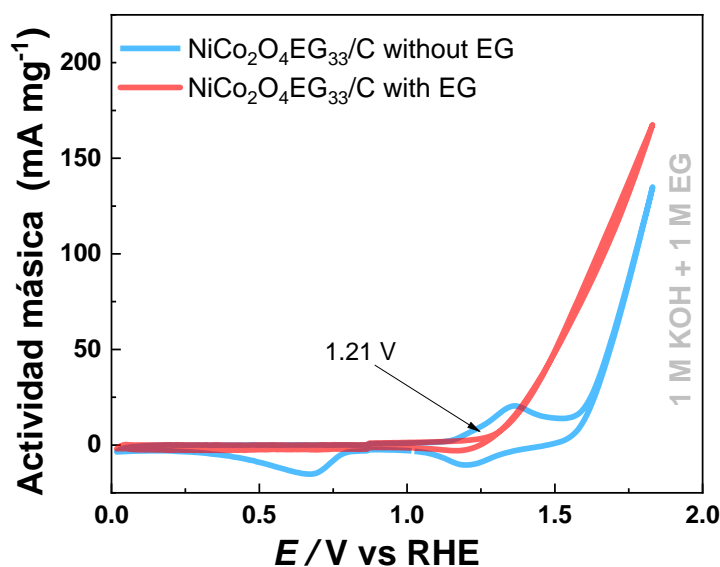


**Figura 24** Electro-oxidación de EG de  $NiCo_2O_4/C$  sobre papel Toray en 1 M KOH en función del solvente utilizado en la síntesis solvotermal.

Es importante destacar que la formación de óxidos/hidróxidos metálicos en la zona 2 ocurrió a diferentes potenciales; el potencial más bajo fue presentado por la espinela  $NiCo_2O_4EG_{33}/C$ . En este sentido, y considerando la similitud en las composiciones metálicas, la disminución de este potencial podría atribuirse a cambios en la estructura electrónica del material debido a la influencia de las vacancias de oxígeno y/o la microestructura. No obstante, las espinelas defectuosas con una mayor cantidad de Ov también presentaron cambios en la reducción de especies oxigenadas (Fig. 24a, inserto), donde el potencial de inicio ( $E_o$ ) y el potencial de pico ( $E_p$ ) son más positivos que los del  $NiCo_2O_4DI/C$ . En general, estos cambios observados en los perfiles electroquímicos

indican variaciones en la actividad debido a que estos desplazamientos de potencial son típicos de materiales con estructura electrónica modificada.

La actividad electrocatalítica de la EGOR se evaluó utilizando una solución electrolítica de 1 M de KOH y 1 M de EG (Fig. 24). A simple vista, la mayor densidad de corriente se observa en la espinela  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{C}$ , mientras que a 1.75 V vs. RHE, las espinelas defectuosas mostraron al menos un 25 % menos de densidad de corriente (Fig. 24). No obstante, a este potencial, la densidad de corriente debe considerarse como la suma de la corriente para la EGOR más la corriente para la OER (Fig. 23). De esta manera, el valor de mayor densidad de corriente presentado por este material está relacionado con su alta actividad para la OER más que para la EGOR. El gráfico insertado resalta los potenciales de inicio para iniciar la reacción, siendo la espinela  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{C}$  el electrocatalizador con el potencial más favorable.



**Figura 25** Reacciones redox en 1 M KOH y electrooxidación de 1 M EG sobre cobaltitas de níquel sintetizadas con DI y 33% de EG.

También se observa cómo se comportan los voltamperogramas cíclicos con y sin EG (Fig. 25); la OER tiene lugar a potenciales de hasta 1.62 V, mientras que la EGOR comenzó a 1.23 V. A 1.62 V, la densidad de corriente fue de 110 mA mg<sup>-1</sup>, y este valor puede atribuirse únicamente a la EGOR. Además, la diferencia de potencial entre la EGOR y la OER (390 mV) resalta fuertemente el efecto positivo del diseño de defectos en la oxidación electrocatalítica del etilenglicol como combustible.

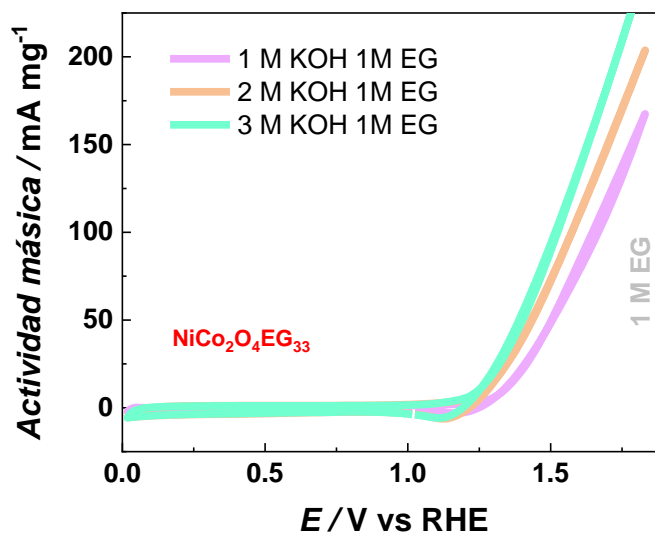


Figura 26 Electrooxidación de 1 M EG sobre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{C}$  variando la concentración de KOH

Se analizó el efecto de la concentración de KOH en la espinela  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{C}$  como el material más activo (Fig. 26). Como se observa, el aumento de la concentración de KOH mejoró la densidad de corriente y desplazó ligeramente el potencial de inicio a valores menos positivos. No obstante, a concentraciones más elevadas de KOH, el efecto se limita a un aumento en la actividad másica sin una alteración en el potencial de inicio ( $E_{\text{onset}}$ ).

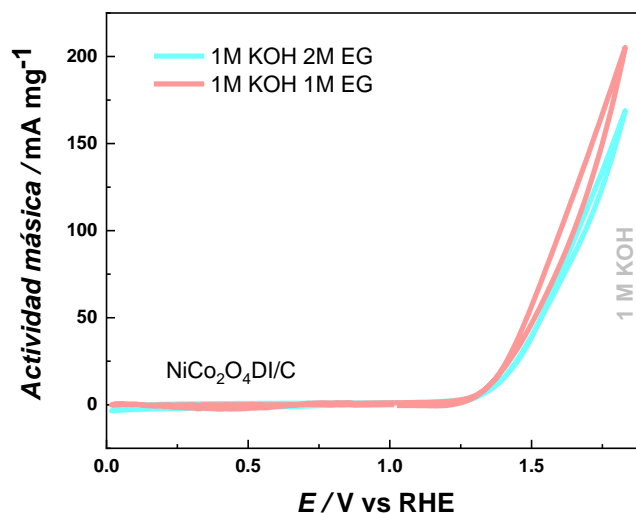
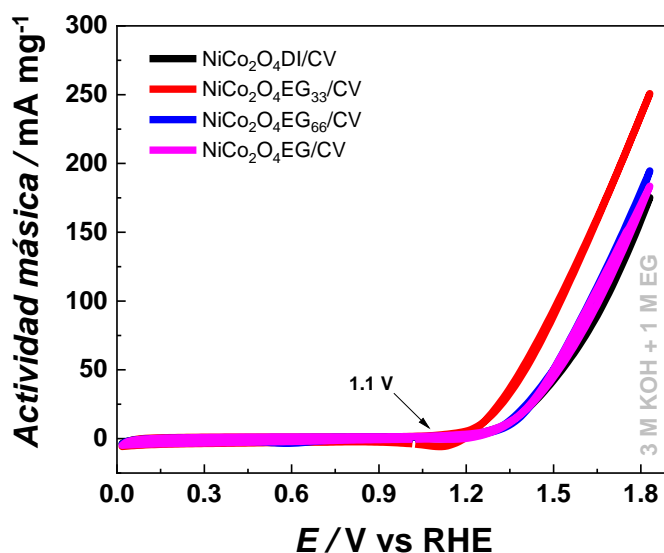


Figura 27 Electrooxidación de EG en 1 M KOH sobre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{C}$  variando la concentración de EG

Se procedió a evaluar la mejor concentración de combustible EG para su oxidación sobre los catalizadores evaluados. En la figura 27 se presenta la disminución del proceso de catálisis de la oxidación de EG con el incremento de la concentración de EG para el caso de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{C}$ , evidenciándose el mismo comportamiento para los tres materiales

restantes. Este proceso se atribuye a una saturación de los sitios activos con mayor porcentaje de moléculas intermediarias en el ánodo.

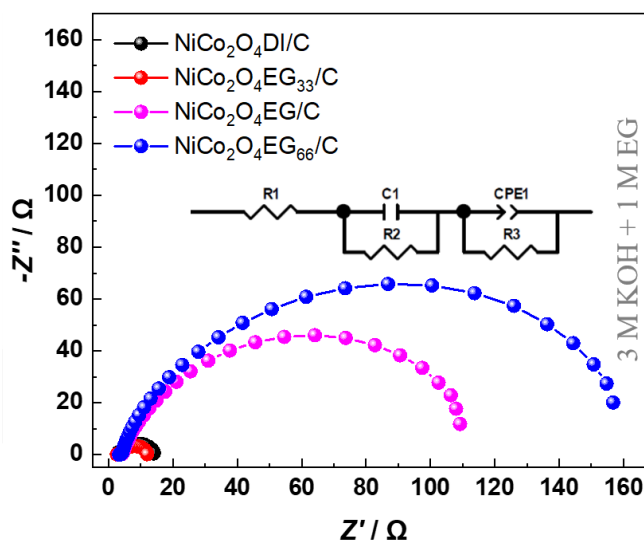
En la figura 28 se muestra la actividad catalítica de las cobaltitas de Ni evaluadas en las mejores condiciones de concentración de electrolito soporte y combustible, 3M KOH y 1M EG. Corroborándose el mejor comportamiento para el material sintetizado con 33% de EG, con inicio de reacción en 1.22 V mientras que los restantes materiales inician la oxidación de EG en 1.27 V aproximadamente. Al comparar la actividad másica (m.a.) en 1.7 V de las cobaltitas sintetizadas en función de EG, m.a. se presenta para 33% EG en 189 mA mg<sup>-1</sup>, por su parte los materiales restantes se presentan en alrededor de 130 mA mg<sup>-1</sup>.



**Figura 28** Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH a 50 °C sobre NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C sintetizado a diferentes %EG.

Para evaluar el comportamiento conductor del material y el impacto de las variaciones en su estructura electrónica, se obtuvieron espectros de impedancia electroquímica (EIS), mostrados en la Fig. 29. Los diagramas de Nyquist presentan dos semicírculos característicos, correspondientes al circuito equivalente representado en el inserto de la Fig. 29 e interpretados mediante simulación en el software Zview. Los parámetros electroquímicos obtenidos, listados en la Tabla 7, incluyen la resistencia de la solución ( $R_s$ ) y la resistencia ( $R_2$ ) asociada a la interfase entre la solución y el papel Toray altamente poroso [111]. El segundo semicírculo refleja el transporte de electrones a través del electrocatalizador y la resistencia de transferencia de carga ( $R_3$  o  $R_{CT}$ ). Las diferencias significativas en el  $R_{CT}$  de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI/C y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/C en comparación

con NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EG66/C y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG/C evidencian un comportamiento coherente con los resultados obtenidos mediante voltamperometría.



**Figura 29** diagramas de Impedancia Nyquist de las cobaltitas de Ni soportadas en C evaluadas en 1 M EG + 3 M KOH 50° C

La disminución del  $R_{CT}$  al usar NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/C (9 Ω) puede atribuirse a los defectos superficiales promovidos durante la reducción química con EG originados a altas presiones en el proceso solvotermal, y en el caso de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> DI/C (11.7 Ω), debido a la presencia de nanobarras que permiten la continuidad eléctrica. Por otro lado, los valores más altos de  $R_{CT}$  para los otros dos materiales sintetizados con mayores porcentajes del agente reductor evidencian el efecto de perder la estructura alargada de las nanobarras, como es el caso de las cobaltitas sintetizadas con 66 y 100 % v/v de EG. Este efecto es más notable en NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG/C debido a las estructuras micrométricas de nanopartículas aglomeradas con la menor área superficial específica.

**Tabla 7** Resistencias evaluadas en el sistema de oxidación de EG a 1.3 V sobre cobaltita de Ni variando el %EG en su síntesis

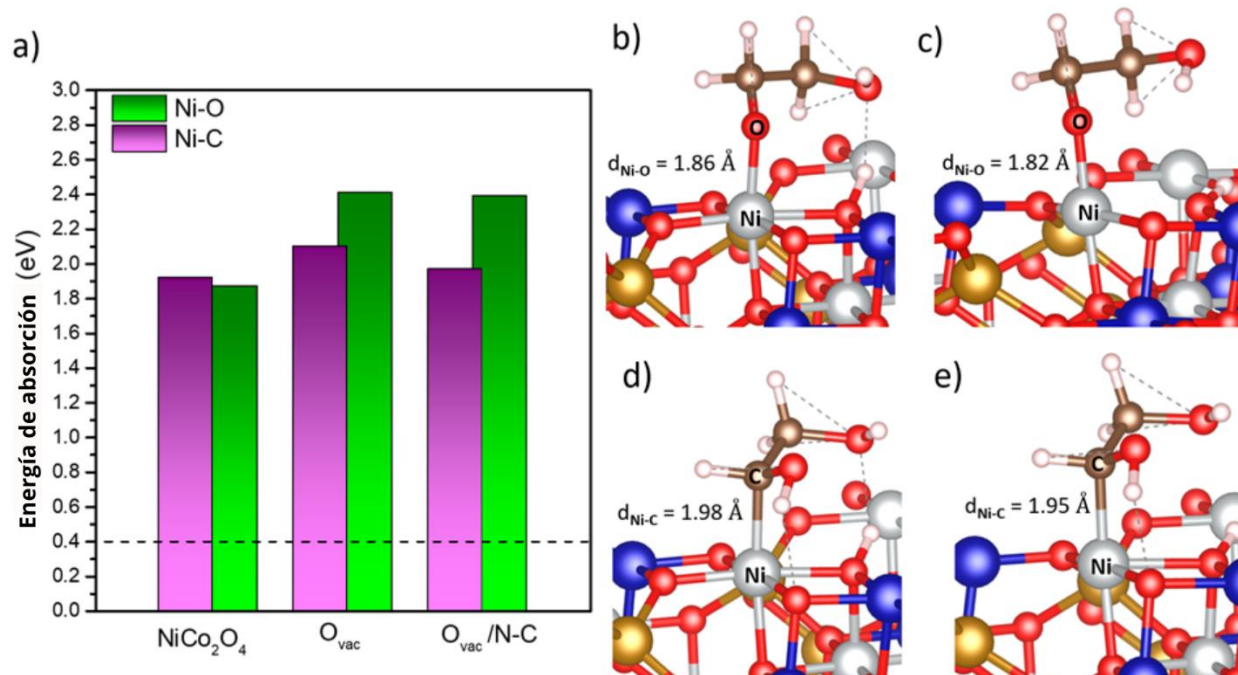
Elemento	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI /C	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /C	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub> /C	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG /C
<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>	1.59	2.66	3.38	3.31
<b>R<sub>2</sub> (Ω)</b>	1.52	0.71	0.58	0.93
<b>R<sub>CT</sub> (Ω)</b>	11.71	9.00	168.40	118.70

El incremento en la actividad catalítica, reflejado en un aumento de la densidad de corriente cerca del 45% para el material sintetizado con 33% de EG, se atribuye posiblemente a un incremento en los defectos superficiales sobre la cobaltita de Ni, generados durante la reducción química con EG a altas presiones en el proceso solvotermal.

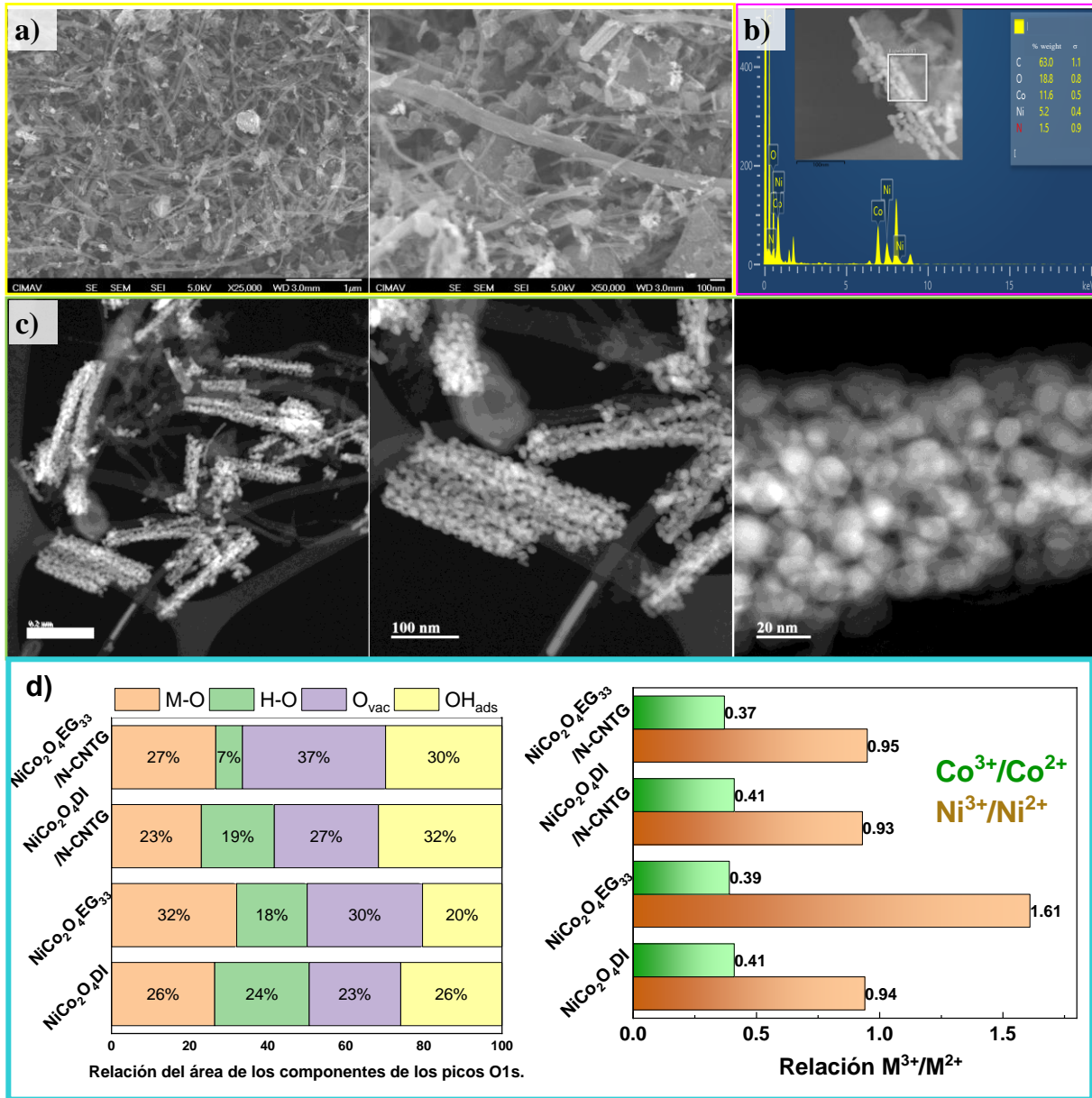
Las mayores  $R_{CT}$  observadas en los materiales sintetizados con porcentajes más altos de agente reductor se evidencian por el efecto de la pérdida de la estructura alargada de las nanobarras, como es el caso de las cobaltitas sintetizadas con 66 y 100% EG. Este efecto es más pronunciado en el caso del material  $NiCo_2O_4EG$ , donde se forman estructuras micrométricas de nanopartículas aglomeradas con la menor área superficial específica BET. La influencia de la morfología en las cinéticas de transferencia de carga coincide con estudios de Zhang et al. [112], quienes sintetizaron nanohojas y nanoconos y Sarika et al. quienes examinaron los efectos de la combinación de solventes en la estructura de  $NiCo_2O_4$  mediante métodos hidrotermales [113].



# 4. CAPÍTULO 4: EVALUACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS FORMADAS CON $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ Y LOS N-CNTG COMO SOPORTE CARBONOSO



#### 4.1. Caracterización y evaluación de espinelas $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ modificados con ingeniería de interfaz.



**Figura 30** a) Micrográficas SEM para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ . b) Análisis EDX a partir de los resultados de TEM. c) Micrográficas TEM de campo oscuro. d) La relación de áreas para especies oxigenadas encontrada a partir de la deconvolución y la relación  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$  para las especies de Co y Ni para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{DI}/\text{N-CNTG}$  con y sin soporte.

La estrategia de inducir defectos en la superficie, como vacancias de oxígeno, en las espinelas de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  mediante el uso de EG como promotor de defectos, permitió obtener electrocatalizadores sin metales del grupo del platino (*Platinum Group Metals*, PGMs) para la EGOR. Sin embargo, en contraste con los metales del grupo del platino, los potenciales de inicio para la EGOR siguen estando muy lejos de los reportados para

metales nobles como Pt (2 M de KOH, potencial de inicio,  $E_o$ : 0.43 V vs. RHE; potencial de pico,  $E_p$ : 1.32 V) y Pd (2 M de KOH,  $E_o$ : 0.50 V vs. RHE,  $E_p$ : 1.09 V) [114], o Au (3 M de KOH,  $E_o$ : 0.75 V vs. RHE,  $E_p$ : 1.25 V) [92]. Estos tres metales nobles fueron probados en nuestro grupo utilizando los mismos electrodos de trabajo aquí utilizados (tiras de papel de carbono). Debido a esto, se aplicó el diseño de interfaz a la espinela  $NiCo_2O_4EG_{33}$  con defectos en la superficie como el material más activo y a la  $NiCo_2O_4DI$  como control.

Las micrografías FE-SEM para la espinela  $NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$  se muestran en la Figura 30a, en la que se observa el soporte de nanotubos de carbono + grafeno. La presencia de la espinela en este soporte se confirma además mediante el análisis EDX (Figura 30b), detectándose elementos de C, O, N, Ni y Co (tabla de inserción en la Figura 30b). Es notable que la presencia de N se atribuye a los heteroátomos de nitrógeno, lo que se confirmó posteriormente mediante XPS (Figura 31d y 31h). Las micrografías de TEM de campo oscuro muestran que la espinela en forma de nanobarras se distribuye sobre el soporte de nanotubos de carbono + grafeno (Figura 30c). Además, se observan tamaños de partícula  $sub < 20$  nm de las hemisferas que conforman la estructura de las nanobarras.

Es importante destacar que las vacancias de oxígeno aumentaron al usar este soporte, pasando del 30 % para la espinela única al 37 % para el compuesto (Figura 30d, figura superior). Se observó una situación similar con la espinela  $NiCo_2O_4DI/N-CNTG$ , sin este soporte el material tenía un 23 % y aumentó al 27 %. Además, como se observa en esta figura, la relación  $Ni^{3+}/Ni^{2+}$  en la espinela  $NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$  se mantuvo igual que en el material obtenido con DI (Figura 30d, figura inferior). Se puede afirmar a partir de estos resultados que el soporte carbonáceo diseñado permite aumentar las vacancias de oxígeno y mantener la relación  $Ni^{3+}/Ni^{2+}$ , mientras que presenta una alta presencia de especies de N piridínico y grafítico (Figura 31h). Estas dos especies contribuyen significativamente a la mejora en la conductividad electrónica. El primero ( $N_G$ ) es responsable de proporcionar electrones en el sistema conjugado  $\pi$ , aumentando la densidad de carga alrededor de los átomos de C y Ni [115];[116]. La deslocalización de los electrones se genera por el N piridínico, los iones de N son deficientes en electrones con polarización positiva cerca de los átomos de C, lo que ayuda a la adsorción de especies intermedias como  $-OH$  y  $-OOH$  [117]. Por lo tanto, todos estos elementos sugieren que el diseño de interfaz podría mejorar la actividad para la EGOR.

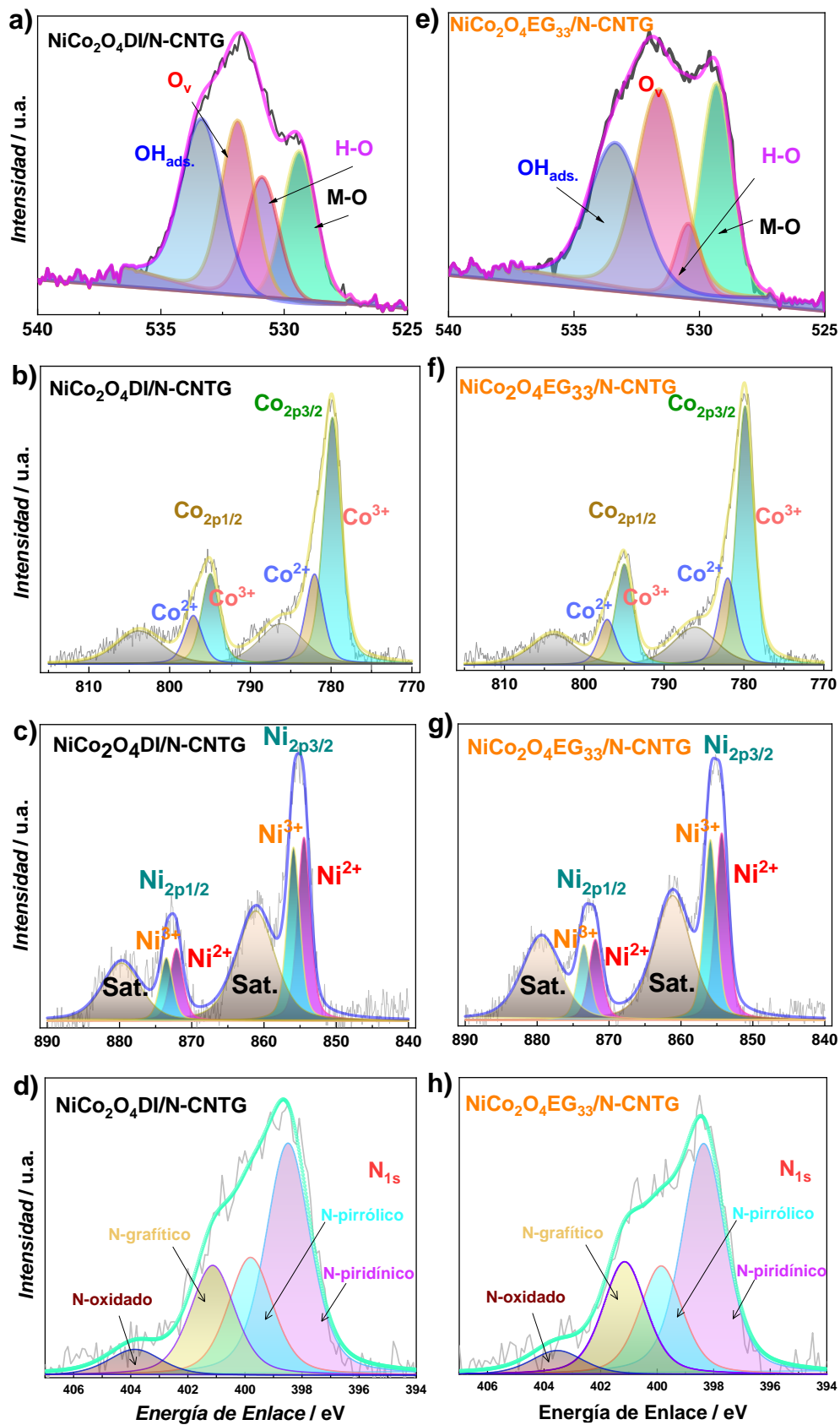


Figura 31 Deconvolución de los espectros XPS relacionados a  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI/N-CNTG}$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}\text{/N-CNTG}$  (a y e) core-levels  $\text{O}_{1s}$ , (b y f)  $\text{Co}_{2p}$ , (c y g)  $\text{Ni}_{2p}$  (d y h)  $\text{N}_{1s}$

Igualmente, el análisis más detallado por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X a las muestras NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> soportadas con los nanotubos de carbono-grafeno dopados con nitrógeno (N-CNTG) y se presentan en la figura 31. En las figuras 31a y 31e, se muestra la deconvolución del espectro XPS en la región relacionada al orbital O<sub>1s</sub>, los picos relacionados y sus correspondientes energías de enlaces tiene similitud a las muestras previamente analizadas sin soporte carbonoso.

Se presenta un aumento en el pico relacionado a las vacancias de oxígeno (O<sub>vac.</sub>) con la inclusión del soporte N-CNTG para los dos materiales estudiados, atribuido posiblemente al aumento de la estabilidad de las vacancias de oxígeno por los enlaces Ni-N y el incremento de la conductividad eléctrica dada por el dopaje del soporte.

Figuras 31b, 31f y 31c y 31g exponen la deconvolución de las señales XPS del Co<sub>2p</sub> y Ni<sub>2p</sub> respectivamente. Se presentan los picos relacionados a Co<sub>2p3/2</sub> y Co<sub>2p1/2</sub> tanto para Co<sup>3+</sup> como Co<sup>2+</sup>, y las señales satélites, no se presenta cambio significativo de la relación de los cationes con la adición del soporte dopado. Esta interacción fue corroborada en el apartado 4.2.3 (*Estructura y propiedades electrónicas de la superficie de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*), donde se analiza la interacción entre los cationes de níquel y los átomos de nitrógeno del soporte carbonoso.

En el caso de los picos de los cationes de Ni<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup>, se presenta una disminución en el catión +3 con respecto al catión +2, en comparación al material sin soporte dopado. Esta disminución es atribuida a la fuerte interacción que se realiza entre el enlace de los átomos de N presentes en el material dopado con los cationes Ni<sup>3+</sup>.

La deconvolución de los espectros XPS de los core levels N<sub>1s</sub> relacionados a las muestras NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI/N-CNTG y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG se presentan en las figuras 31d y 31h, evidenciando la presencia del dopaje de N en el soporte carbonoso. Se pueden observar 4 picos atribuidos a nitrógeno: piridínico (N<sub>6</sub>, 398.0 eV), pirrólico (N<sub>5</sub>, 399.1 eV), grafitico (N<sub>G</sub>, 400.6 eV) y oxidado (N<sub>O</sub>, 403.3 eV) [118]. Los porcentajes más altos son atribuidos al nitrógeno grafitico y Piridínico, los cuales contribuyen notoriamente en el aumento de la conductividad electrónica y la actividad catalítica del material en forma global. Siendo el primero (N<sub>G</sub>) responsable de proveer electrones en el sistema conjugado  $\pi$  e incrementar la densidad de carga alrededor de los átomos de C y Ni [115, 116]. En cuanto al N piridínico, gracias a la deslocalización de electrones generada, los

iones de N son deficientes en electrones con polarización positiva cerca a los átomos de C y ayudando a la adsorción de especies intermediarias como -OH y -OOH [117].

#### 4.2. Evaluación electroquímica del catalizador $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ sobre papel Toray en la electro-oxidación de EG utilizando como soporte carbonoso N-CNTG

Con el objetivo de corroborar las propiedades fisicoquímicas, se realizó una comparación de la actividad electrocatalítica en 1 M de KOH + 1 M de EG entre los materiales  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{N-CNTG}$  con y sin etilenglicol (Figura 32). El material N-CNTG no presenta actividad para la OER, mientras que presenta una pobre actividad para la EGOR.

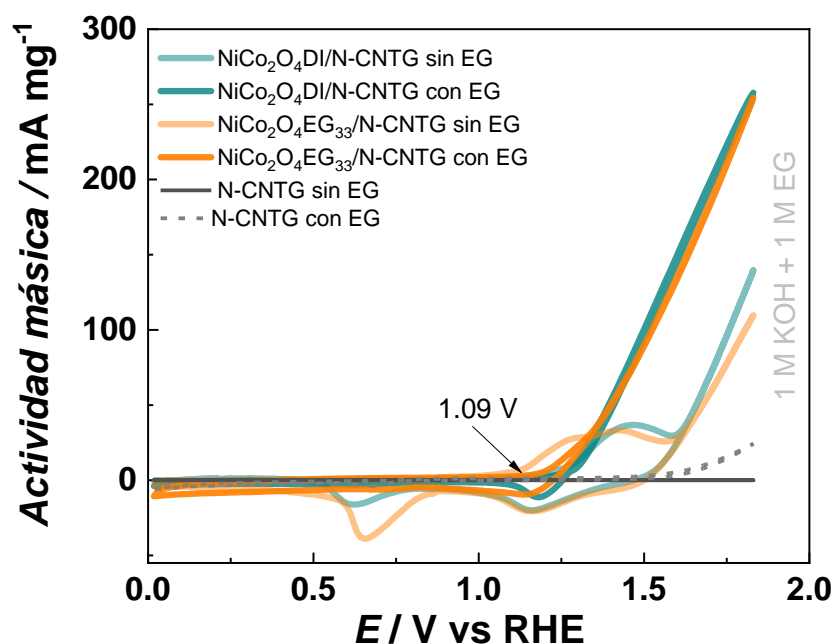


Figura 32 Perfil electroquímico de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{N-CNTG}$  con y sin EG en 1 M KOH.

En la figura 33, se representan las reacciones redox llevadas a cabo en 1M KOH + 1M EG sobre el catalizador  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$  con soportes C y N-CNTG, se evidencia menores potenciales de inicio de reacción en alrededor de 1.21 V para el caso del material soportado sobre N-CNTG. De igual manera, la actividad másica es mayor para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  de  $190 \text{ mA mg}^{-1}$  con respecto a  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{C}$  de  $148 \text{ mA mg}^{-1}$ .

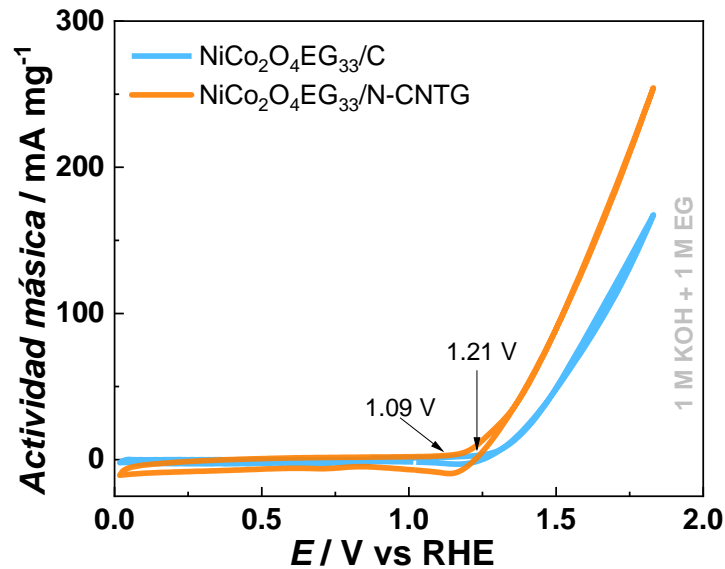


Figura 33 Comparación de actividad para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$  con y sin el soporte modificado ingenierilmente.

Se evaluó el efecto del cambio de concentración en el combustible EG en su reacción de oxidación sobre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$  utilizando como soporte carbonoso N-CNTG, visualizándose en la figura 34. Se determinó una notable disminución de la actividad másica con el incremento de la concentración del combustible. Para el potencial eléctrico de 1.7 V se disminuye cerca del 50% la actividad másica de la oxidación utilizando 3M EG en relación con el uso de 1M de EG, atribuido a la saturación de sitios activos sobre la superficie del catalizador.

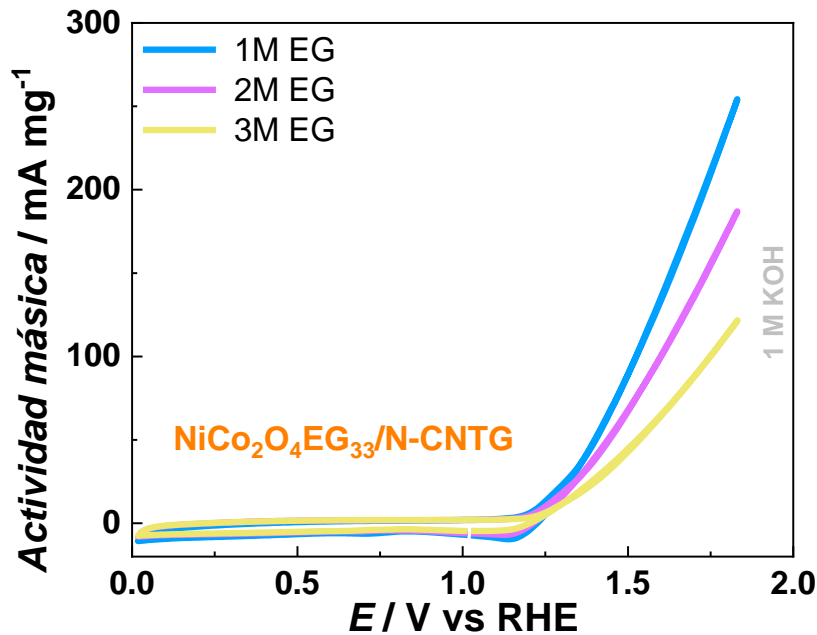


Figura 34 Electro-oxidación de etilenglicol en 1 M KOH a 50 °C sobre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  en función de la concentración de EG

Se estimó el efecto del cambio en la [KOH] manteniendo la concentración del combustible 1M EG, en la figura 35 se presenta como ejemplo esta variación desde 1M a 3M de KOH sobre el catalizador NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI/N-CNTG, precisándose mayor actividad catalítica con el incremento del electrito soporte, asociado a mayor conductividad iónica. Este incremento de la concentración del electrolito soporte (KOH) de 1 a 3 M no afectó el potencial de inicio como se muestra en el gráfico interno de la Fig. 32, donde a 0.98 V ocurrió la formación de óxidos/hidróxidos de metales, y a 1.08 V comenzó la EGOR

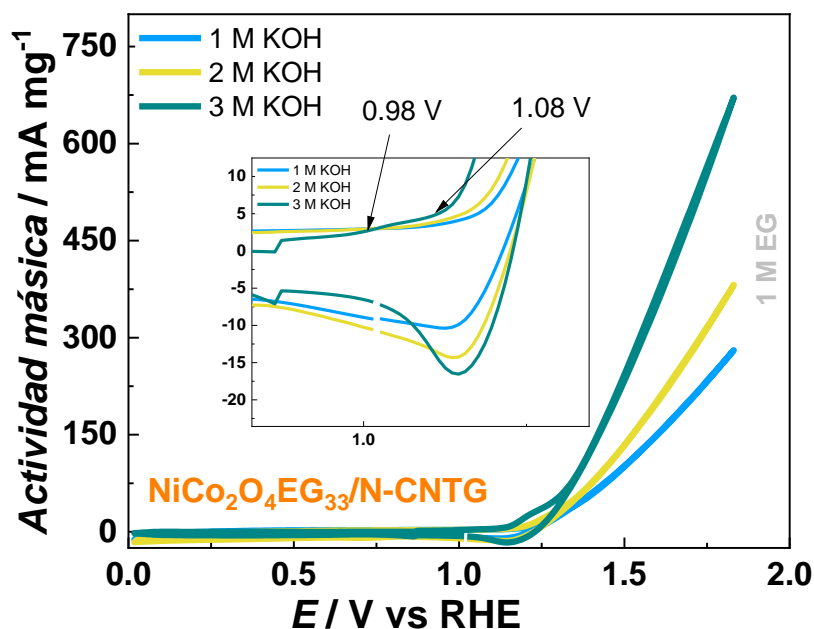


Figura 35 Electrooxidación de 1 M EG sobre NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI/N-CNTG variando la concentración de KOH

Se representa en la figura 36 la electro-oxidación en las mejores condiciones evaluadas de 1M de EG en 3M KOH sobre los catalizadores NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI a 50 °C y 50 mVs<sup>-1</sup>, utilizando los soportes carbonosos C y N-CNTG.

Se observa un evidente aumento de la actividad catalítica con el uso del soporte dopado con N, tanto por la disminución en el potencial electroquímico de inicio de reacción de 1.15 V y 1.20 V para NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI/N-CNTG respectivamente. Adicionalmente, estos materiales presentan un incremento significativo en la actividad másica, con densidades de corriente de 511 y 434 mA mg<sup>-1</sup> a 1.7 V, en comparación con sus contrapartes NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/C y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI/C, lo cual representa un aumento de 1.7 y 2.5 veces, respectivamente.

Esta mejora se atribuye a la contribución electrónica de los átomos de N dopados en el soporte carbonoso, los cuales afectan las bandas de conducción de la cobaltita de Ni.



Esta interacción en la interfase incrementa significativamente la cantidad de sitios activos y facilita la oxidación acelerada de los radicales  $\text{OH}^*$  presentes en el EG y en los productos intermedios. Estos hallazgos se respaldan con los estudios computacionales presentados en el apartado 4.2.3 muestran que esta interacción entre nitrógeno y níquel aumenta la densidad de estados cerca del nivel de Fermi, mientras que las vacancias de oxígeno optimizan la conductividad eléctrica de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , fortaleciendo su desempeño electroquímico.

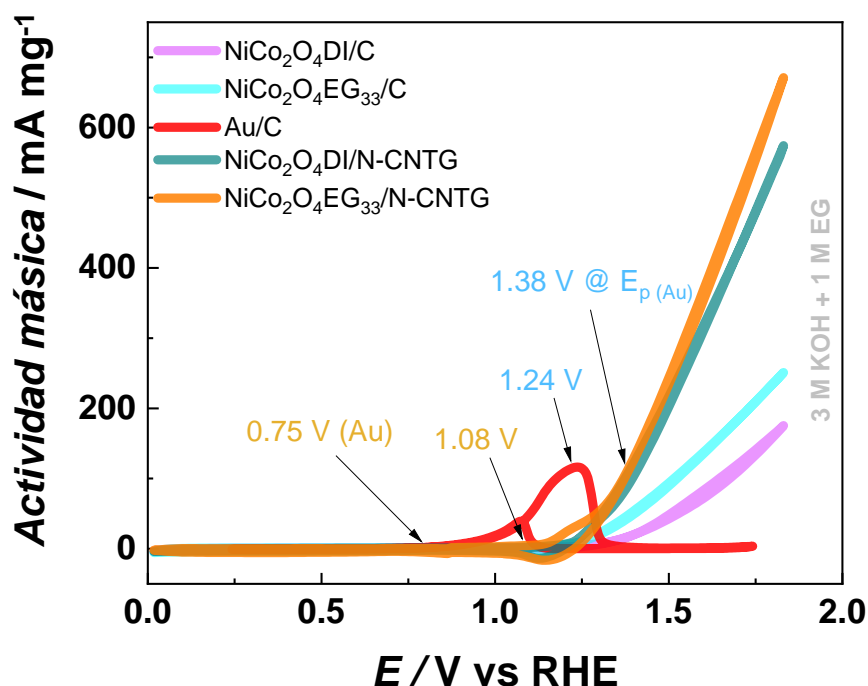
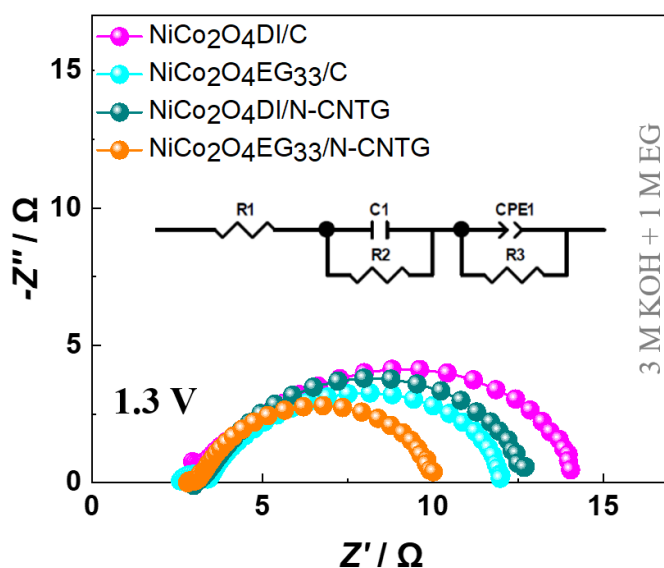


Figura 36 Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH sobre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$

La destacada actividad catalítica de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  es observada al compararlo con los demás materiales sintetizados, en el contexto de sustituir metales nobles para la oxidación de EG. De forma de referencia, se incluyen en la figura 36 los resultados de  $\text{Au}/\text{C}$  [92]. En comparación con un electrocatalizador del tipo de metal noble ( $\text{Au}/\text{C}$ ),  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  presentó una diferencia en el potencial de inicio de 330 mV. Además, al analizar la densidad de corriente obtenida en el potencial máximo de  $\text{Au}/\text{C}$ , la diferencia en los "picos de potencial" fue de solo 140 mV. Adicionalmente, en relación con los datos previamente reportados para Pd y Pt electrodepositados en papel de carbono, la diferencia en picos de potencial fue de 60 mV en comparación con Pt y de 290 mV para frente a Pd.

La notable actividad de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG en términos de potencial de inicio para la oxidación de alcoholes se comparó con la reportada para electrocatalizadores de metales no pertenecientes al grupo del platino (Tabla 2), demostrando un potencial de inicio 300 mV más eficiente que la mayoría de los materiales reportados. Estos resultados resaltan que la ingeniería de interfaz puede ser una estrategia prometedora para desarrollar catalizadores sin metales del grupo del platino, adecuados para el electrodo anódico en celdas de combustible de alcoholes directos.



*Figura 37* Diagramas Nyquist de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI evaluados en 1 M EG + 3 M KOH 50° C

Los sistemas de oxidación en 1 M EG con 3 M KOH sobre NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI, utilizando los dos tipos de soportes carbonosos utilizados, fueron evaluados mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, tanto antes como después del inicio de la reacción. Los diagramas de Nyquist correspondientes se presentan en la figura 37. Los resultados muestran la presencia de dos semicírculos, observados con mayor claridad en la oxidación realizada a 1.3 V. El circuito equivalente utilizado para modelar el comportamiento electroquímico de los materiales estudiados se encuentra en el inserto de la figura 37, mientras que las resistencias calculadas se resumen en la tabla 8.

Observándose las menores R<sub>CT</sub> para la EGOR llevada a cabo sobre NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> para los dos soportes carbonosos. Adicionalmente se pone en evidencia con los datos obtenidos, la disminución de la R<sub>CT</sub> con el uso del soporte de N-CNTG para los materiales sintetizados con 0 y 33% de EG, acorde a los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico.

**Tabla 8** Resistencias evaluadas en el sistema de oxidación de 1 M EG con 3 M KOH a 1.3 V sobre NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI variando el soporte carbonoso.

Elemento	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI /C	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /C	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/ N-CNTG	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG
<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>	1.59	2.66	3.06	2.87
<b>R<sub>2</sub> (Ω)</b>	1.52	0.71	0.28	0.22
<b>R<sub>CT</sub> (Ω)</b>	11.71	9.00	9.60	7.13

#### 4.2.1. Determinación de la Energía de activación aparente.

El análisis de la oxidación de etilenglicol (EG) a 1 M en 3 M KOH se realizó mediante cronoamperometría (CA) a 1.4 V, evaluando el desempeño de catalizadores NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> y NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI con diferentes soportes carbonosos y temperaturas de la solución. La figura 38 ejemplifica el efecto de la temperatura en la EGOR sobre NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG. El incremento de la temperatura mejora significativamente actividad másica asociada a la EGOR, en concordancia con la ecuación de Arrhenius (ecuación 12), en donde R representa la constante universal de los gases (8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), E<sub>a,app</sub> es la energía de activación aparente de EGOR (J mol<sup>-1</sup>) y A es un factor pre-exponencial.

$$\text{Log (I)} = - 2.303 E_a/RT + \text{Log A} \quad (12)$$

Este comportamiento puede atribuirse a dos factores clave. En primer lugar, el aumento de temperatura reduce las barreras de activación de las reacciones electroquímicas, facilitando la transferencia de electrones y la adsorción de especies intermedias críticas, como se observa en sistemas catalíticos similares [119, 120]. En segundo lugar, durante la operación de las celdas de combustible, la generación térmica puede elevar la temperatura interna hasta rangos de 60-90 °C, lo que aumenta la movilidad iónica y mejora la conductividad eléctrica del electrolito. Este incremento térmico optimiza el transporte de masa y carga dentro del sistema, favoreciendo tanto la eficiencia catalítica como la generación de energía. Estos efectos combinados explican el notable incremento en el rendimiento de la EGOR bajo condiciones operativas [121].

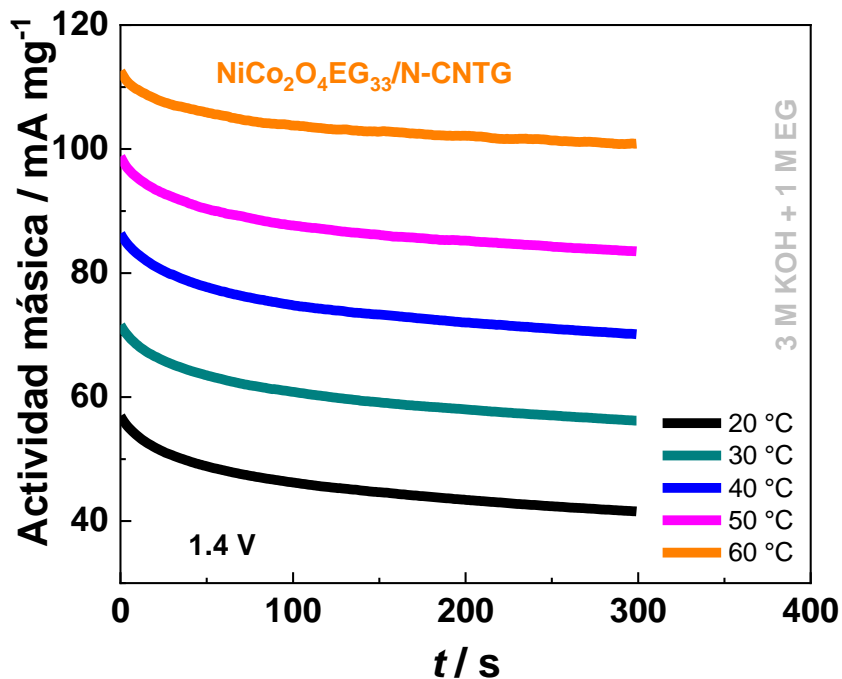


Figura 38 Oxidación de 3 M EG en 1 M KOH a 1.4 V sobre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  variando la temperatura de la disolución.

En la figura 39 se muestra la relación lineal entre  $\log(j)$  y el inverso de la temperatura de los materiales evaluados y mediante la ecuación 12 se calculó la  $E_{a,app}$  de EGOR de 25.03, 21.84, 19.57 y 17.67 para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{C}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{C}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{N-CNTG}$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ , se resumen los valores en la tabla 9.

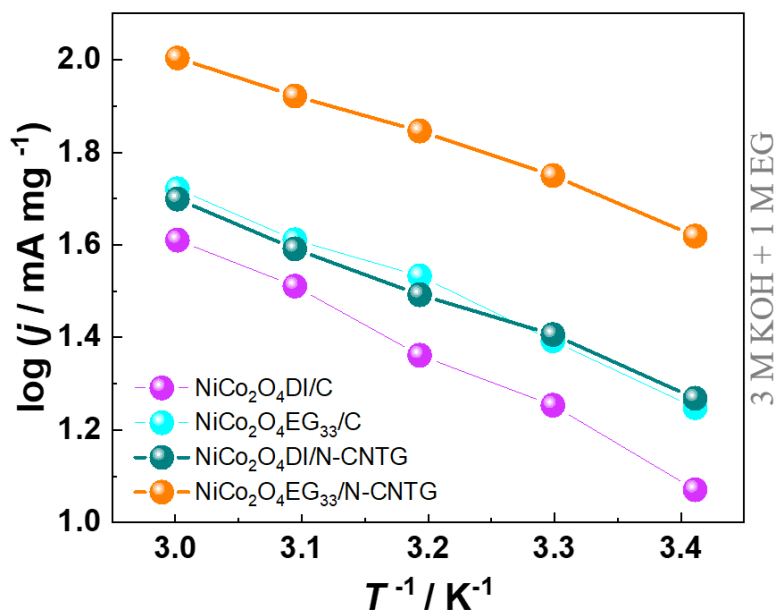


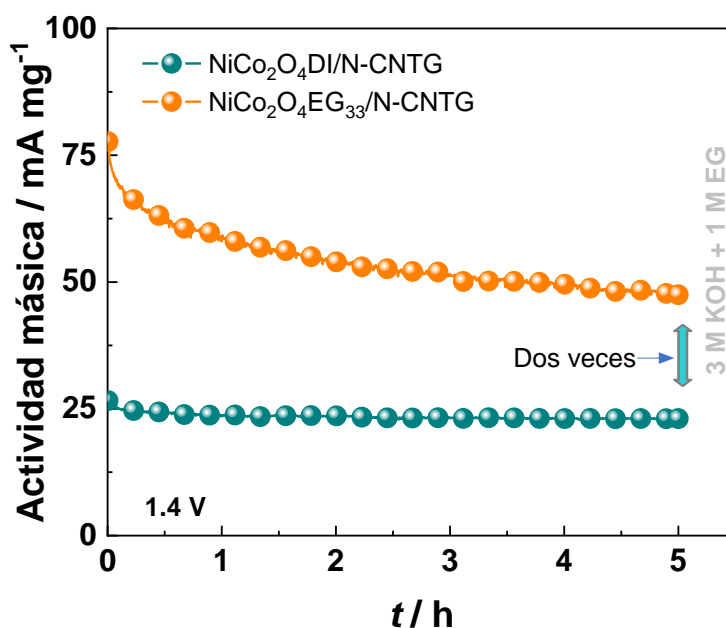
Figura 39 Relación entre  $1/T$  vs  $\log j$  para diferentes catalizadores a temperaturas entre 20 °C a 60 °C y 5 min de EGOR

El valor más bajo para el ánodo de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG indica la facilidad de la oxidación de este combustible sobre su superficie en comparación con los demás soportes. Corroborando el efecto positivo que tiene el uso del soporte carbonoso dopado con N.

**Tabla 9** Energía de activación aparente en la oxidación de 3M EG en 1M KOH para los catalizadores evaluados

Catalizador utilizado	E <sub>a,app</sub> (kJ/mol)
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/C	25.03
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /C	21.84
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/N-CNTG	19.57
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG	17.67

#### 4.2.2. Evaluación de la estabilidad electroquímica de los catalizadores en la EGOR.

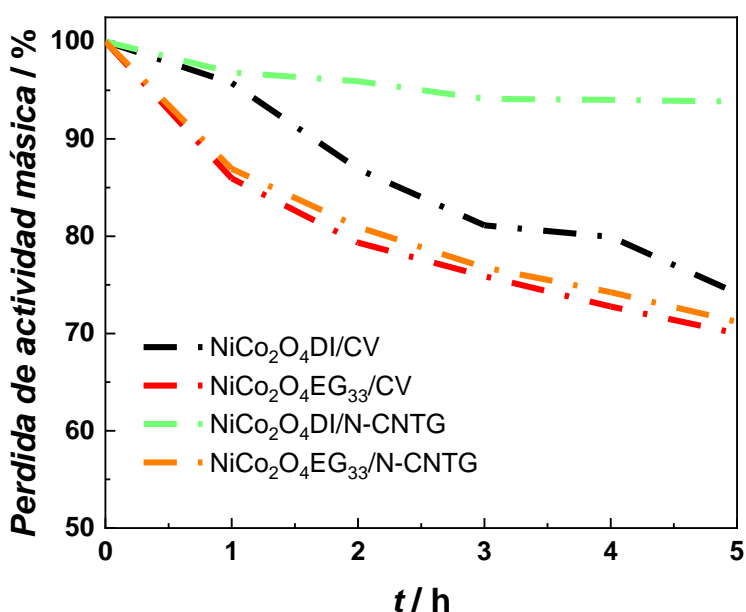


**Figura 40** Oxidación cronoamperométrica a 1.4 V de 1 M EG + 3 M KOH a 50° C durante 5 h.

La durabilidad y estabilidad de los electrodos se evaluaron durante 5 horas a 50°C mediante cronoamperometría, aplicando un potencial constante de 1.4 V en las superficies mostradas de forma representativa en la figura 40, utilizando un electrolito

soporte de 3 M KOH que contenía 1 M de EG. Los resultados de los ensayos de estabilidad indicaron que el material  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  mostró una estabilidad superior en comparación con el material sintetizado con DI, manteniendo una densidad de corriente aproximadamente dos veces mayor después de 5 horas.

En la figura 41 se presenta la pérdida de actividad másica para los diferentes catalizadores evaluados: de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{C}$  (30.00%),  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  (28.80%),  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{C}$  (25.87%) y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{N-CNTG}$  (6.15%). Se observa una pérdida significativa de estabilidad en la primera hora de reacción, con valores de 20.67, 19.04, 13.09% para los tres primeros materiales. Posteriormente, la tasa de disminución de la actividad másica se estabiliza, con una pérdida aproximada del 3% por hora.

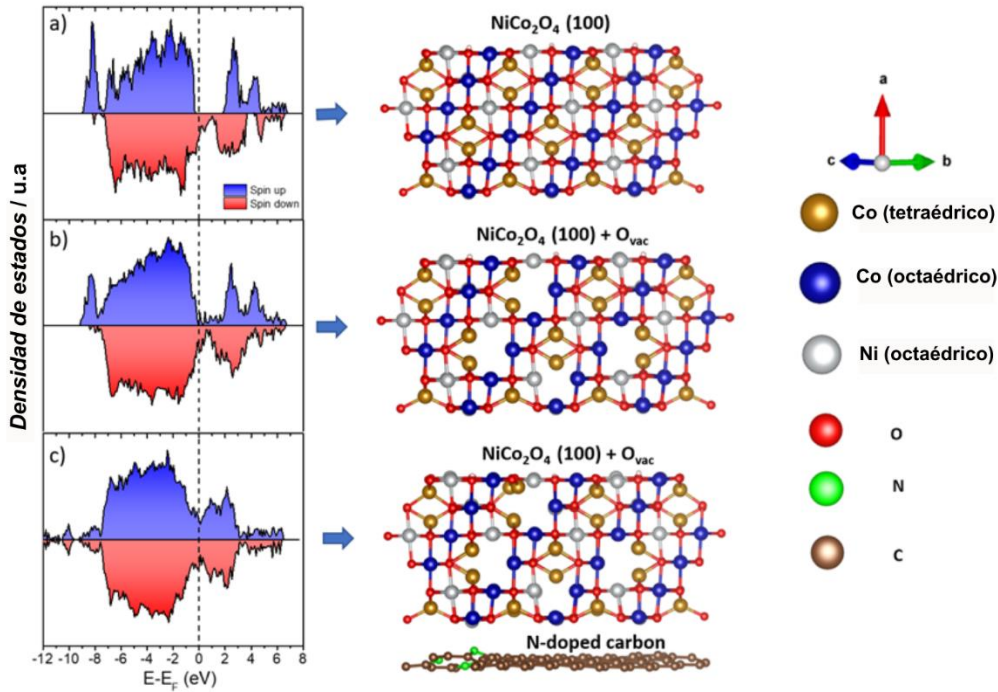


*Figura 41* Pérdida de la actividad catalítica en la oxidación de 1 M EG en 3 M KOH para 5 horas de reacción.

Los cálculos obtenidos de energía de activación aparente y la actividad catalítica monitoreada durante 5 horas para la EGOR con una concentración de 1 M de EG en un electrolito soporte de 3 M de KOH, corroboran la información obtenida por medio de voltamperometría e impedancia electroquímica. Los mejores resultados de actividad catalítica se reportaron para la cobaltita de Ni sintetizada solvotermalmente con 33% de EG, lo que se atribuye a su defectología superficial y la morfología de la nanobarras tipo agujas. Además, la oxidación de EG se ve favorecida con el uso del soporte carbonoso dopado con nitrógeno, para los dos materiales evaluados  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}$ .

### 4.2.3. Estructura, y propiedades electrónicas de la superficie de $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

Se analizó la estructura electrónica de la superficie de la espinela inversa  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  con el objetivo de obtener la información física sobre el origen de los cambios en la conductividad electrónica reportados en las pruebas electroquímicas para los diferentes materiales analizados.



**Figura 42** Densidad de estados (DOS) para a) superficie de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100), b) superficie de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100) con vacancias de oxígeno, c) superficie de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100) con vacancias de oxígeno y soportada sobre carbono dopado con N.

La Fig. 42 muestra la densidad total de estados (DOS) calculada para la superficie de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  en la familia de planos (100) en diferentes condiciones. En la Fig. 42a, el DOS para la superficie prístina de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100) exhibe un estado ferrimagnético semimetálico con espines antiparalelos en los iones Ni(octaédricos) y Co(tetraédricos).

La generación de vacancias de oxígeno ( $\text{O}_v$ ) en la superficie y la subsuperficie de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  contribuye a la formación de niveles de energía, lo cual es notorio en la banda prohibida del canal spin up, como se muestra en la figura 42b.

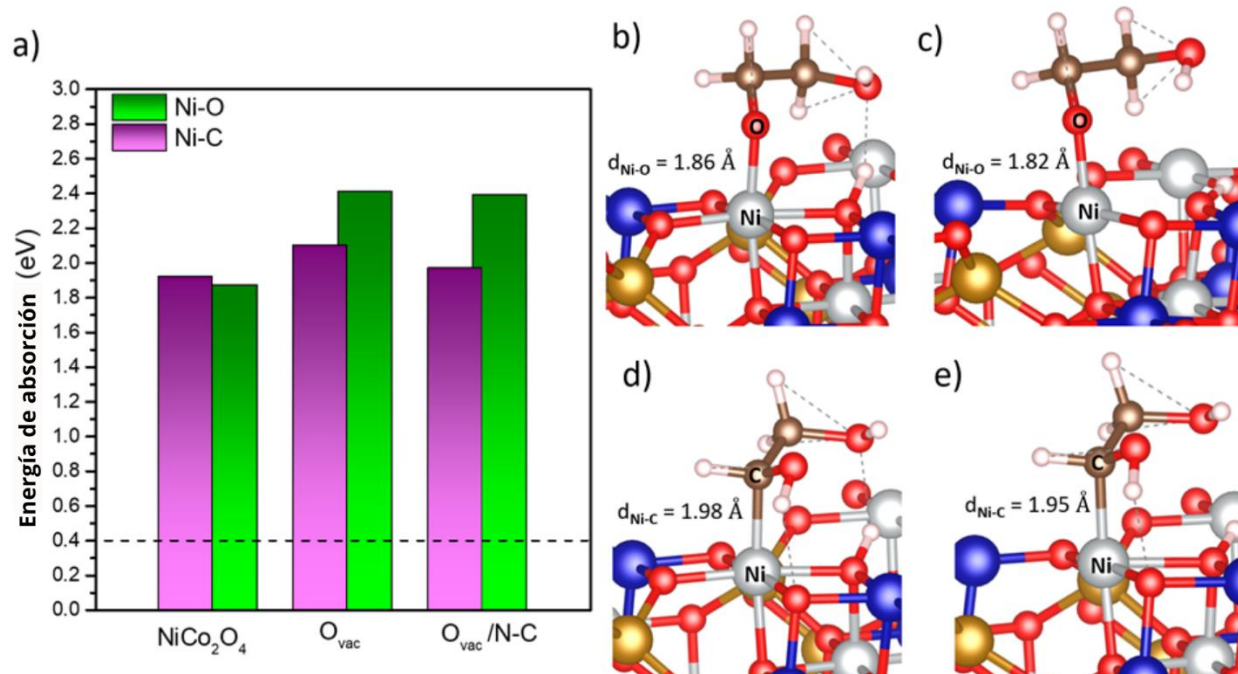
Adicionalmente, la Fig. 42c muestra una fuerte interacción de la superficie defectuosa de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100) con el carbono dopado con N derivando en un aumento más pronunciado de la densidad de los estados cerca del nivel de Fermi, asociado principalmente al dopaje de la superficie y la fuerte interacción entre los átomos de nitrógeno y níquel. Los cálculos

funcionales de densidad sugieren que las vacancias de oxígeno representan una mejora sustancial de la conductividad eléctrica de la espinela  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

#### 4.2.4. Adsorción de Etilenglicol sobre la superficie de los óxidos bimetálicos Ni-Co.

El proceso de adsorción para el caso del EG en condiciones alcalinas se lleva a cabo mediante una fuerte quimisorción de los subproductos del EG debido a la desprotonación en el átomo de carbono (C1) o en el grupo hidroxilo terminal (OH) sobre la superficie de la espinela Ni-Co.

En la Fig. 40a se muestran las energías de adsorción calculadas para especies desprotonadas de EG en C1 (barras moradas) y OH (barras verdes) sobre la cobaltita de Ni prístina ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ), con alto grado de vacancias de oxígeno ( $\text{O}_v\text{-NiCo}_2\text{O}_4$ ) y dicho material con defectología superficial soportado sobre carbono dopado con N ( $\text{O}_v\text{-NiCo}_2\text{O}_4/\text{N-C}$ ).



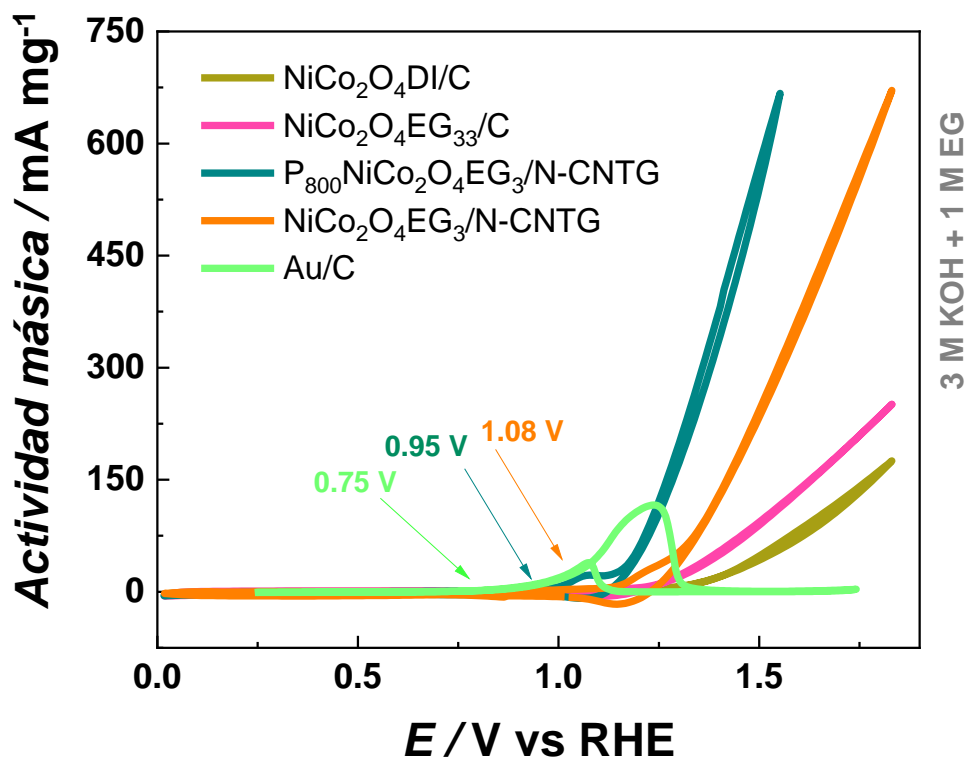
**Figura 43** a) Energías de adsorción calculadas de formas desprotonadas de EG en superficies de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100) (la línea discontinua es la energía de adsorción de la molécula neutra de EG en la superficie de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100)). Longitud de enlace y estructuras relajadas para diferentes modos de adsorción de EG desprotonado. b) Ni-O en la superficie de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100), c) Ni-O en la superficie de  $\text{O}_v\text{-NiCo}_2\text{O}_4$  (100). d) Ni-C en la superficie de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (100), e) Ni-C en la superficie de  $\text{O}_v\text{-NiCo}_2\text{O}_4$  (100).



En la gráfica presentada en la figura 43a se puede apreciar un aumento en cerca de 0.2 y 0.6 eV para Ni-C y Ni-O en la quimisorción de EG desprotonado, debido a la mejora del material con los defectos superficiales. Además, de la Fig. 40a se evidencia que el soporte de carbono dopado con N no tiene una influencia significativa en la adsorción. La línea discontinua en la Fig. 40a representa la energía de adsorción de la molécula de EG neutro calculada alrededor de 0,4 eV, que es un orden de magnitud menor que la calculada para las especies desprotonadas (1.8-2.4 eV).

La longitud de enlace y estructuras relajadas para diferentes modos de adsorción de EG desprotonado se muestran en la Fig. 40b-d. En el caso del modo C<sub>1</sub>, la interacción se debe principalmente al átomo de carbono del EG con el átomo de Ni en la superficie de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100). Por otro lado, en el modo de adsorción de OH, la interacción ocurre entre el átomo de O terminal y el átomo de Ni en la superficie de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100).

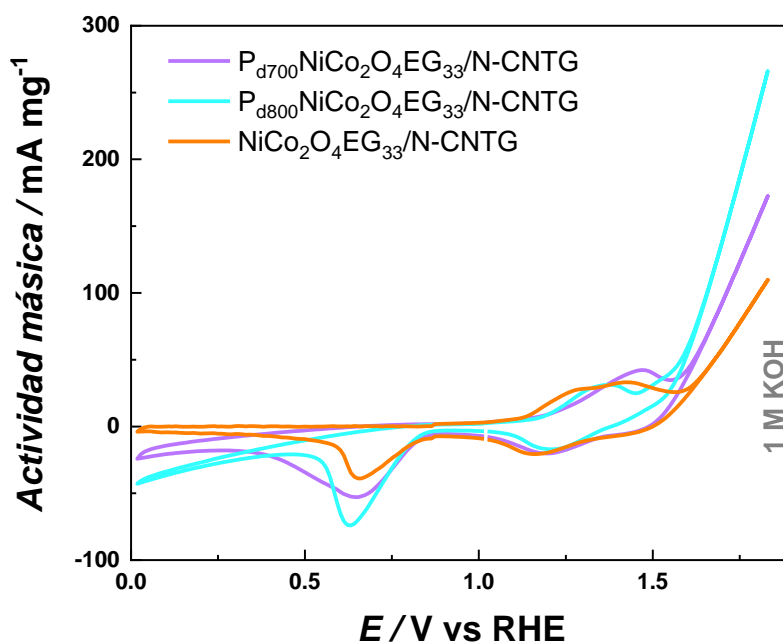
# 5. CAPÍTULO 5: ESTUDIO DEL EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN DE LAS VACANCIAS DE OXÍGENO EN EL CATALIZADOR $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ POR HETEROÁTOMOS DE FOSFORO



### 5.1. Evaluación electroquímica de espinelas P-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-CNTG modificados ingenierilmente

Con el propósito de aumentar la actividad catalítica del material más prometedor estudiado en los capítulos 3 y 4 (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG), se procedió a realizar el tratamiento de fosfatación durante 2 horas mediante H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, acorde a lo reportado por Zhang et al. y Chu et al. [105, 122]. Se estudió diferentes temperaturas de tratamiento 700 y 800°C y se mantuvo como constante la relación en peso de ácido a catalizador de 5:1.

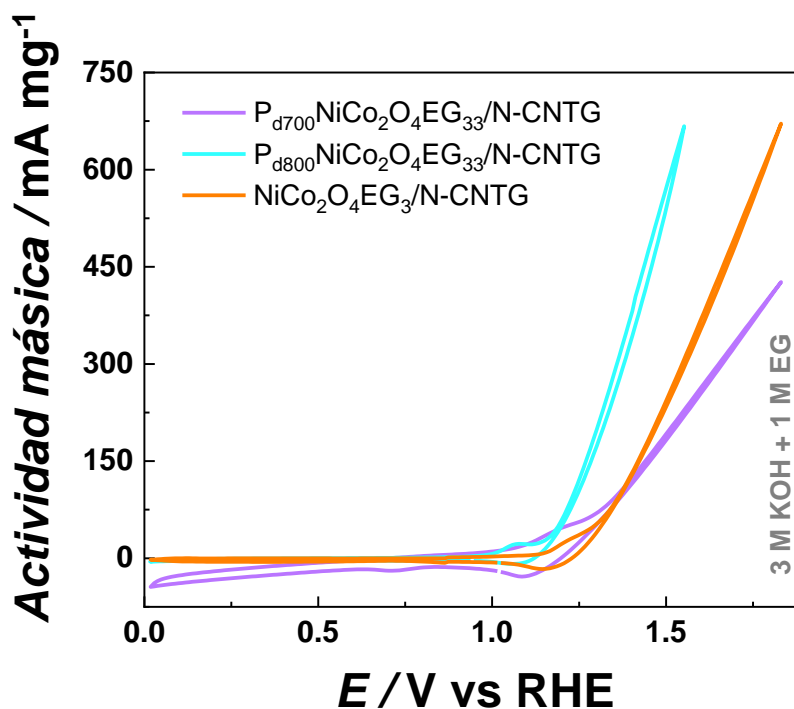
Se evaluaron los perfiles electroquímicos de los catalizadores fosfatados a 700 y 800°C en un medio de 1 M KOH, como se ilustra en la Figura 44. Al comparar los perfiles electroquímicos, se observó un desplazamiento del pico de oxidación para el catalizador tratado a 700°C (P<sub>700</sub>) hacia potenciales más altos en relación con el catalizador tratado a 800°C (P<sub>800</sub>). Adicionalmente, el pico de reducción de la ORR (reacción de reducción de oxígeno) fue mayor para P<sub>800</sub>. En comparación con la cobaltita de níquel no fosfatada, se evidenció la pérdida del doble pico característico tras el tratamiento térmico, con una tendencia hacia potenciales más positivos.



*Figura 44. Reacciones redox en 1 M KOH sobre cobaltitas de níquel sintetizadas 33% de EG sin y con tratamiento térmico de fosfatación a 700 y 800°C.*

La oxidación de 1 M EG en 3 M KOH sobre NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG, tanto sin tratamiento como con fosfatación durante 2 horas a 700 y 800°C, se realizó en un intervalo de 0 a

1.9 V vs RHE a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 45). Se observó un desplazamiento hacia potenciales de inicio de reacción más bajos, cercanos a 0.95 y 1.03 V para los materiales fosfatados a 800 y 700°C, respectivamente. Asimismo, la actividad másica del material fosfatado a 800°C fue significativamente mayor ( $589 \text{ mA mg}^{-1}$ ), en comparación con el material no tratado térmicamente ( $241 \text{ mA mg}^{-1}$ ). En contraste, la actividad másica a 1.5 V vs RHE para el material tratado a 700°C fue de  $168 \text{ mA mg}^{-1}$ , debido a la menor pendiente observada.



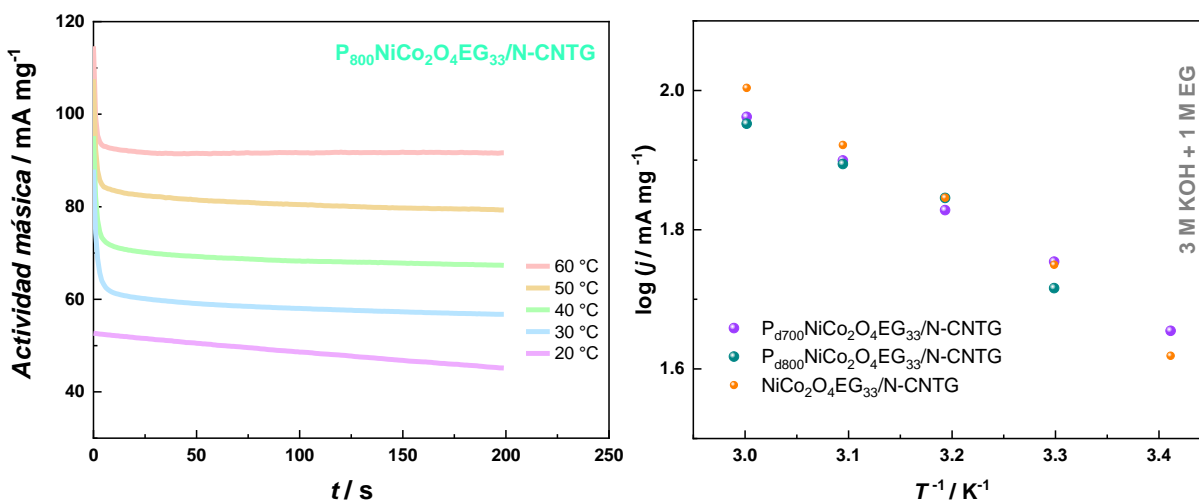
*Figura 45. Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH sobre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  sin y con tratamiento de fosfatación por 2 horas a las temperaturas de 700 y 800°C.*

### 5.1.1. Determinación de la Energía de activación aparente.

Se evaluó la oxidación de 1 M EG en 3 M KOH mediante cronoamperometría a 1.4 V sobre los electrocatalizadores  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ ,  $\text{P}_{700}$  y  $\text{P}_{800}$ , variando la temperatura de la solución desde 20 a 60 °C. En la Figura 46a se muestra el efecto de la temperatura en la EGOR (oxidación electroquímica de etilenglicol) sobre  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ . A medida que la temperatura aumentó, también lo hizo la corriente de EGOR, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (ecuación 12).

La relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente ( $j$ ) y el inverso de la temperatura para los diferentes catalizadores se presenta en la Figura 46b. Se calcularon las energías de activación aparentes ( $E_{a,app}$ ) utilizando la ecuación de Arrhenius,

obteniendo valores de 17.67, 14.73 y 13.65 kJ/mol para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ ,  $\text{P}_{700}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  y  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ , respectivamente (Tabla 10).



**Figura 46.** a) Oxidación de 1 M EG en 3 M KOH a 1.4 V sobre  $\text{P}_{800}\text{-NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  variando la temperatura de la disolución. b) Relación entre  $1/T$  vs  $\log j$  para diferentes catalizadores a temperaturas entre 20 °C a 60 °C y 5 min de EGOR.

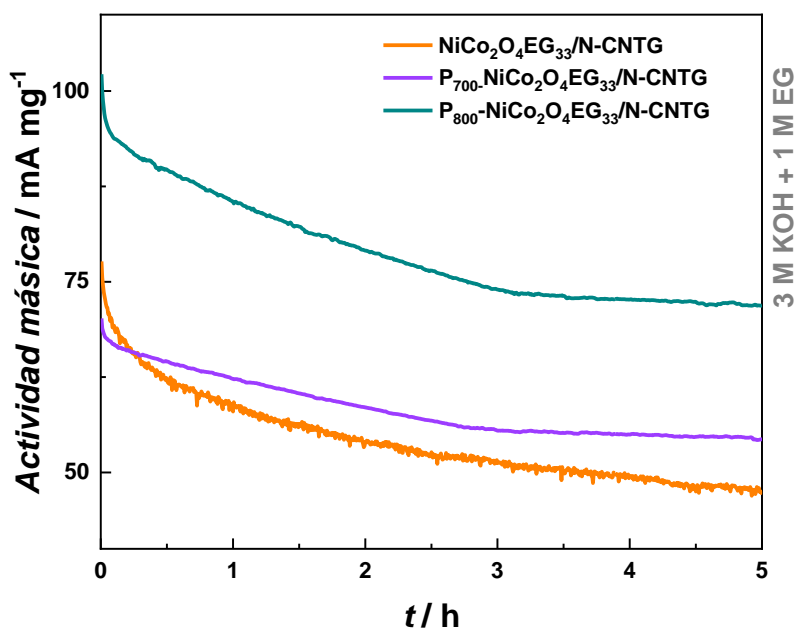
La disminución de energías de activación aparentes en los materiales dopados con fósforo indica una mayor facilidad para la oxidación de etilenglicol, confirmando el efecto positivo del dopaje con fósforo, probablemente debido a la estabilización de vacancias de oxígeno y el aumento de la conductividad eléctrica durante la EGOR.

**Tabla 10** Energía de activación aparente en la oxidación de 3M EG en 1M KOH para los catalizadores evaluados

Material	$E_{a,app}$ (kJ/mol)
$\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}/\text{C}$	25.03
$\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{C}$	21.84
$\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$	17.67
$\text{P}_{700}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$	14.73
$\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$	13.65

### 5.1.2. Evaluación de la estabilidad electroquímica de los catalizadores en la EGOR.

Para evaluar la durabilidad y estabilidad de los electrocatalizadores, se realizaron pruebas de cronoamperometría en un electrolito de 3 M KOH con 1 M EG, manteniendo un potencial constante de 1.4 V durante 5 horas. Los electrocatalizadores probados incluyeron  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  sin fosfatación y con tratamiento de fosfatación a 700 y 800°C. Los resultados potencioestáticos se muestran en la Figura 47. El material fosfatado a 800°C mostró la mayor actividad másica, manteniéndose en aproximadamente  $75 \text{ mA mg}^{-1}$  al finalizar las 5 horas de prueba. En contraste, los catalizadores fosfatados a 700°C y sin fosfatación presentaron actividades másicas finales de aproximadamente 57 y  $50 \text{ mA mg}^{-1}$ , respectivamente.



*Figura 47. Oxidación cronoamperométrica de los catalizadores fosfatados a 1.4 V de 1 M EG + 3 M KOH a 50° C durante 5 h.*

En la Figura 48 se presenta la pérdida de actividad másica, con valores de 28.80%, 28.35% y 17.15% para  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ ,  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  y  $\text{P}_{700}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ , respectivamente. Durante la primera hora de reacción, se observó una considerable reducción de la actividad másica en un 13.09%, 22.75% y 12.33% para los tres materiales, respectivamente. Tras este periodo inicial, la tasa de pérdida de estabilidad se estabilizó, señalándose una disminución a una tasa de pérdida de estabilidad de alrededor del 1.2% por hora para los dos catalizadores dopados con fósforo.

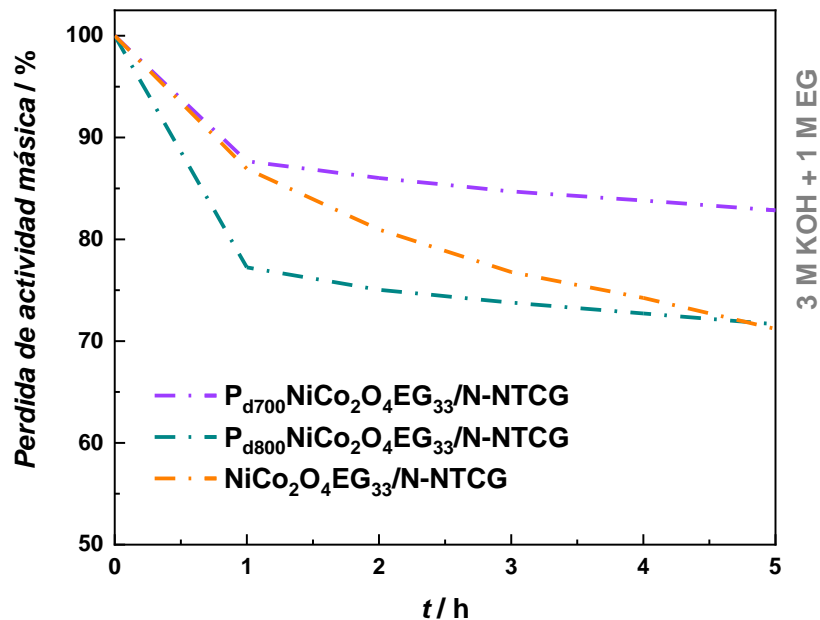


Figura 48. Perdida de la actividad catalítica en la oxidación de 1 M EG en 3 M KOH para 5 horas de reacción.

### 5.1.3. Evaluación de la conductividad electroquímica por EIS

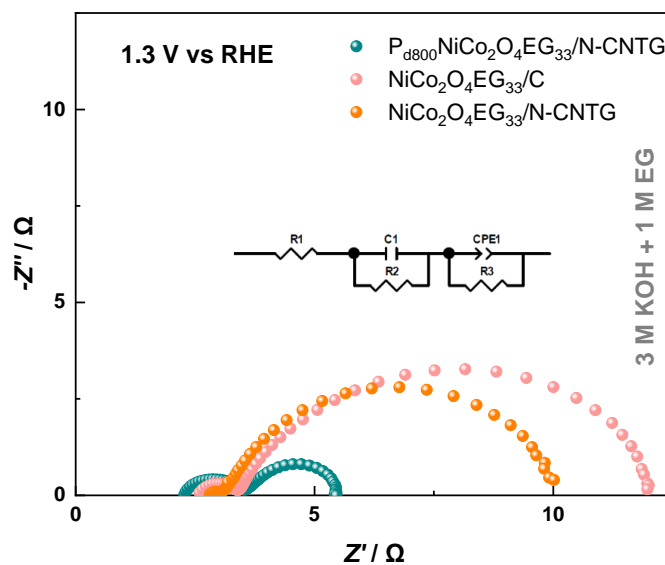


Figura 49. Diagramas Nyquist de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> con dos diferentes soportes carbonosos y sometido a un proceso de dopaje con fósforo (P) en 1 M EG + 3 M KOH 50° C.

Se realizó un estudio comparativo de la oxidación de etilenglicol (EG) a una concentración de 1 M en una solución de 3 M de KOH, empleando el catalizador NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> con dos soportes carbonosos diferentes y sometido a un proceso de dopaje con fósforo (P). Este análisis se efectuó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con el objetivo de evaluar las implicaciones de las modificaciones

estructurales y electrónicas en el comportamiento conductor de los materiales. Los diagramas de Nyquist obtenidos, presentados en la figura 49, muestran claramente dos semicírculos, de los cuales el semicírculo a bajas frecuencias corresponde a la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{CT}$ ) [112, 120]. Estos fenómenos fueron visualizados para el proceso de oxidación del EG a un potencial de 1.3 V vs RHE.

El modelo de circuito equivalente empleado para simular el comportamiento electroquímico de los sistemas evaluados se detalla en el inserto de la figura 49. Las resistencias asociadas, tales como la resistencia de solución ( $R_s$ ), la resistencia ( $R_2$ ) asociada a la interfase entre la solución y el papel Toray altamente poroso, y la resistencia de transferencia de carga ( $R_{CT}$ ), fueron cuantificadas y reportadas en la tabla 11. Dichas resistencias permiten una interpretación detallada de los procesos involucrados en la oxidación del etilenglicol, destacando las variaciones introducidas por el dopaje de fósforo y las modificaciones en los soportes carbonosos.

**Tabla 11** Comparativa de las resistencias evaluadas en el sistema de oxidación de EG a 1.3 V sobre  $NiCo_2O_4EG_{33}$  induciendo dopaje con P.

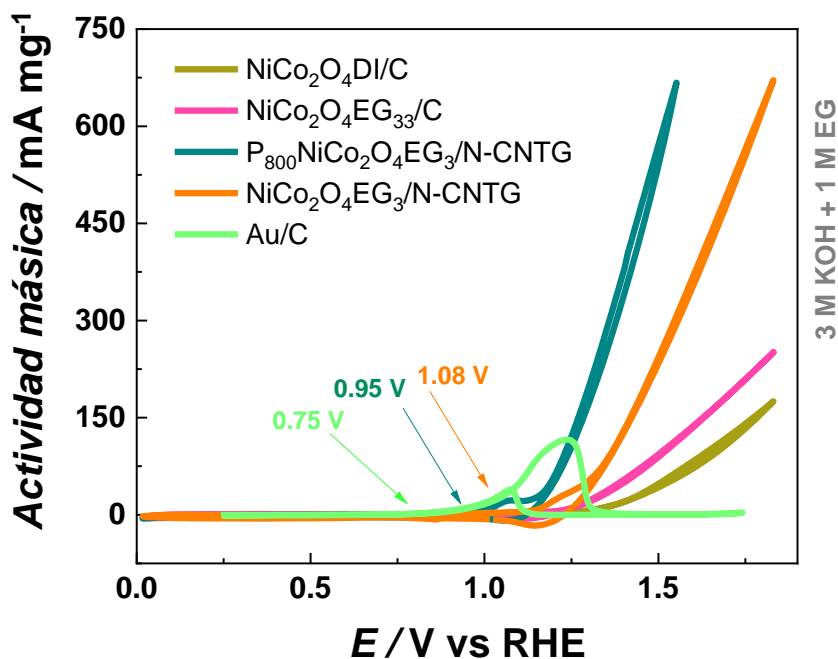
Elemento	$NiCo_2O_4EG_{33}$	$NiCo_2O_4EG_{33}$	$P_{800}NiCo_2O_4EG_{33}$
	/C	/N-CNTG	/N-CNTG
$R_s$ ( $\Omega$ )	2.66	2.87	2.27
$R_2$ ( $\Omega$ )	0.71	0.22	1.26
$R_{CT}$ ( $\Omega$ )	9.00	7.13	1.88

De los resultados obtenidos, se evidencia una disminución significativa de la  $R_{CT}$  al emplear el sistema dopado con fósforo  $P_{800}NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$ , que alcanzó un valor de 1.88  $\Omega$ , en comparación con los valores de 9.00  $\Omega$  y 7.13  $\Omega$  para los sistemas  $NiCo_2O_4EG_{33}/C$  y  $NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$ , respectivamente. Esta reducción en la resistencia a la transferencia de carga se atribuye a la modificación de los sitios activos del material y al incremento de la conductividad eléctrica, promovidos por el proceso de dopaje con fósforo.



Adicionalmente, el incremento en las vacancias de oxígeno, asociado a la sustitución parcial de oxígeno por fósforo durante el tratamiento térmico en atmósfera controlada con ácido fosfórico, también contribuye a este comportamiento. Según lo reportado por Zhang et al., la incorporación de fósforo en  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  altera la energía de enlace y aumenta la densidad de vacancias de oxígeno, lo que mejora significativamente la actividad electrocatalítica [123]. Estas vacancias favorecen una mayor movilidad iónica y mejoran la interacción entre el catalizador y las especies reactantes, resultando en un rendimiento electroquímico superior.

Se confirmó que el dopaje con fósforo en  $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  mejora significativamente la actividad catalítica, según lo reflejan los cálculos de energía de activación aparente, las bajas resistencias a la transferencia de carga y los resultados de actividad másica obtenidos durante las 5 horas de prueba en la EGOR con 1 M de EG y electrolito de 3 M de KOH. Estos resultados se corroboran con los datos voltamperométricos obtenidos y plasmados en la figura 50.



**Figura 50.** Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH sobre  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  bajo diferentes modificaciones de ingeniería de materiales.

La Figura 50 presenta la oxidación de EG sobre los diversos catalizadores modificados mediante dopaje de fósforo y la introducción de vacancias de oxígeno. La curva fucsia evidencia el efecto específico de las vacancias de oxígeno, mientras que la curva naranja destaca la sinergia entre el soporte de carbono dopado con nitrógeno y la espinela de

Ni-Co. Por otro lado, la curva verde oscuro demuestra el impacto del dopaje con fósforo, mejorando la estabilidad de las vacancias de oxígeno y aumentando la proporción de  $\text{Ni}^{3+}$ , lo que favorece la quimisorción de subproductos y el comportamiento conductor del material. Estos hallazgos concuerdan con estudios recientes, los cuales resaltan que el fósforo optimiza la adsorción de intermediarios y fomenta una mayor reactividad catalítica mediante la modulación de vacancias de oxígeno en  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [123–125].

## 5.2. Caracterización fisicoquímica de las muestras de espinelas modificados por fosfatación gaseosa.

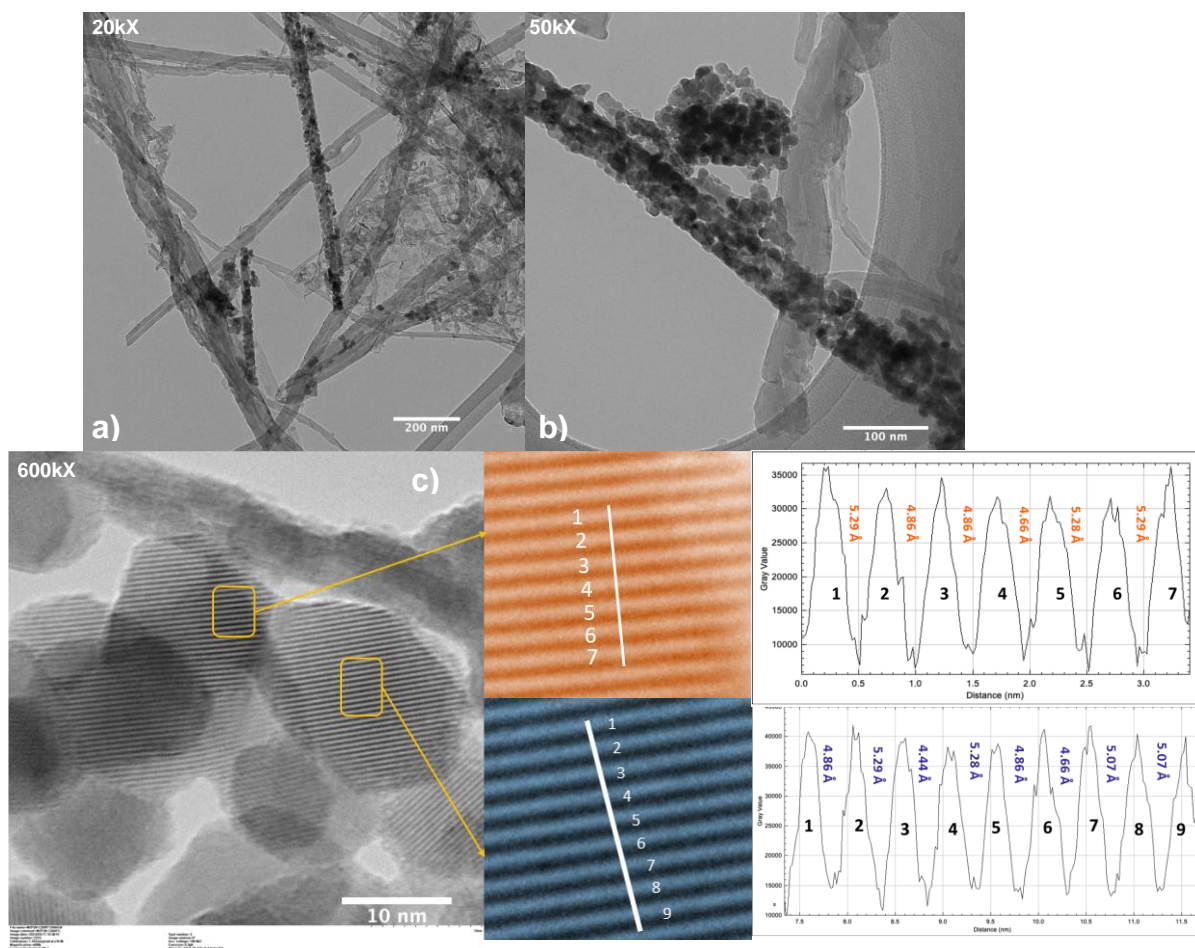


Figura 51. Micrografías TEM para  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4 \text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  a diferentes aumentos.

La inducción controlada de defectos superficiales, como vacancias de oxígeno en espinelas de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  y el dopaje con fósforo mediante tratamientos térmicos con ácido fosfórico como promotor, permitió desarrollar catalizadores altamente eficientes para la oxidación electroquímica de etilenglicol (EGOR) sin requerir metales del grupo del platino (PGMs).

Las micrografías TEM de las muestras  $P_{800}NiCo_2O_4EG33/N-CNTG$  (Figuras 51a y 51b) evidencian la formación de espinelas distribuidas homogéneamente sobre nanotubos de carbono y grafeno. Este resultado, obtenido con aumentos de 20k y 50k, confirma la presencia de la estructura esperada. De manera consistente, las muestras no dopadas con fósforo (Figura 30c) presentan características similares, lo que respalda la estabilidad estructural de la espinela tras el dopaje. La comparación entre estructuras con y sin decorado superficial de fósforo no muestra alteraciones significativas en la morfología del composito, como se aprecia en la Figura 51c.

El análisis detallado revela que la distancia interplanar del plano (111) de  $NiCo_2O_4$ , inicialmente de 4.86 Å, experimenta variaciones atribuibles a cambios estructurales inducidos por el dopaje con fósforo. La incorporación de fósforo genera enlaces P-O que modifican localmente la red cristalina debido a la menor electronegatividad del fósforo respecto al oxígeno [124], induciendo tensiones internas que reducen la distancia interplanar en ciertas regiones hasta 4.66 Å.

Adicionalmente, el dopaje con fósforo promueve la formación de vacancias de oxígeno, esenciales para el equilibrio de carga dentro de la estructura. Estas vacancias alivian tensiones locales y aumentan la distancia interplanar en áreas específicas, compensando parcialmente las contracciones inducidas por los enlaces P-O. Como resultado, se genera una distribución heterogénea de tensiones en la red cristalina hasta 5.29 Å.

La redistribución de la densidad electrónica asociada al dopaje con fósforo desempeña un rol crucial, optimizando la posición del centro de la banda  $d$ . Esto mejora la interacción del material con intermediarios electroquímicos clave, incrementando su actividad catalítica y propiedades eléctricas. Este comportamiento, respaldado por estudios previos, destaca cómo las vacancias de oxígeno y los enlaces P-O se combinan para alterar la microestructura, maximizando la densidad de sitios activos y reduciendo las barreras energéticas en reacciones como la evolución de oxígeno, optimizando así el rendimiento electroquímico del material [123, 126].

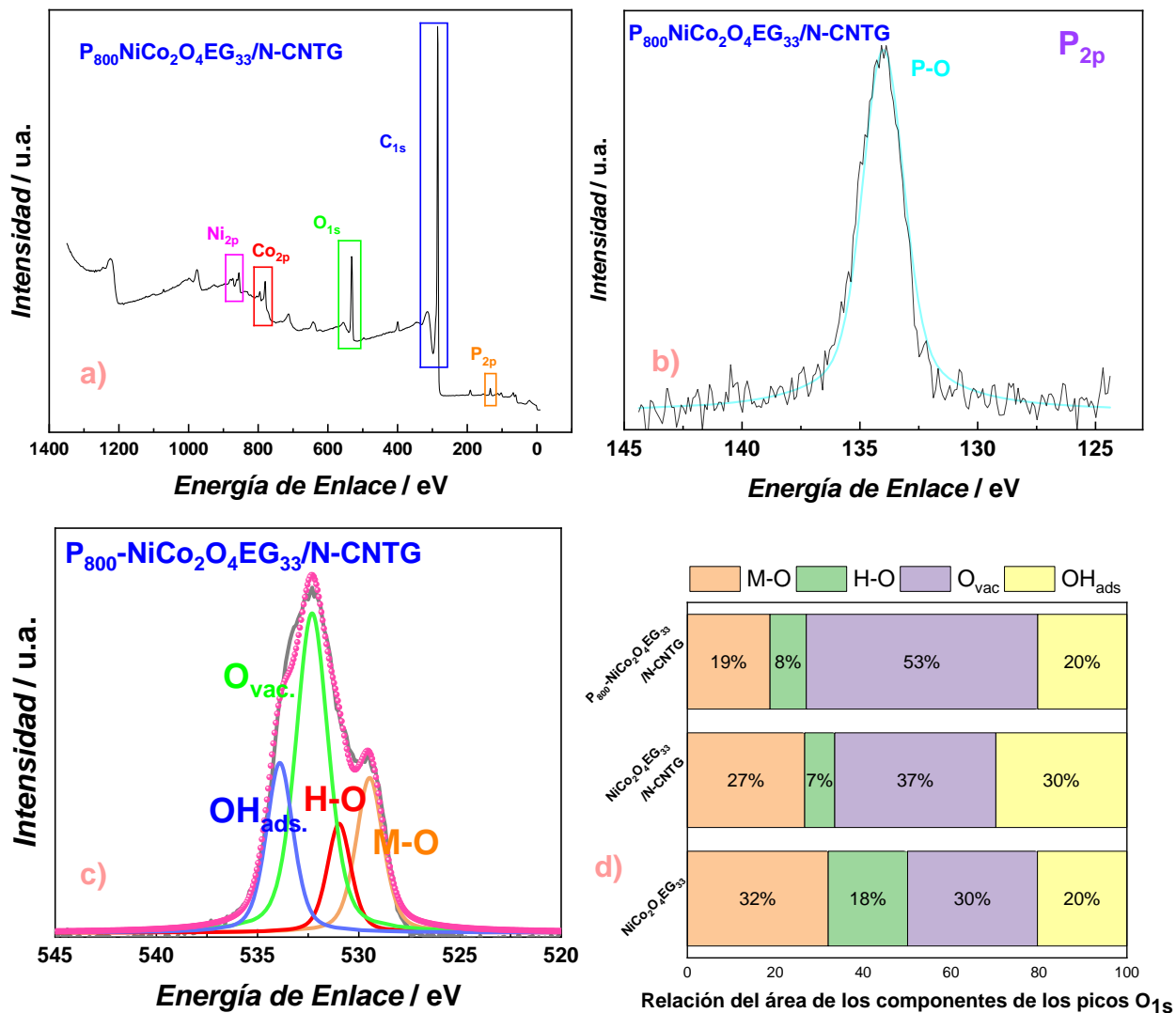


Figura 52. Espectros XPS para  $P_{800}NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$  a) general b)  $P_{2p}$  c)  $O_{1s}$  y d) comparativa de la relación de áreas para especies oxigenadas a partir de la deconvolución  $O_{1s}$ .

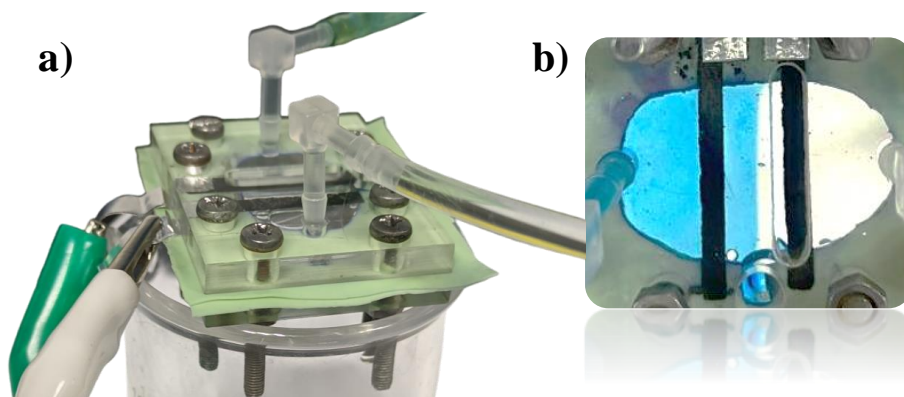
Se procedió a realizar análisis XPS a la muestra de  $P_{800}NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$  para determinar los elementos químicos presentes, y sus respectivas valencias. El análisis del espectro general XPS se muestra en la Figura 52a, en el cual se detectó elementos de C, O, N, Ni, Co y P, este último de principal interés en la superficie del electrocatalizador por su función de aumentar la conductividad y ampliar las vacancias de oxígeno. El espectro XPS de  $P_{2p}$  (figura 52b) evidenció la presencia del enlace P-O, enlace que no se presentó en las muestras sin tratamiento de fosfatación y se presenta como factor diferenciador en la catálisis de la oxidación de EG.

Se análisis del espectro XPS de  $O_{1s}$  (figura 52c) permitió evaluar el efecto de fósforo en la superficie del material. En las muestras analizadas, los niveles centrales de  $O_{1s}$  presentaron 4 señales a 529, 530.5, 531.6 y 533.3 eV (Fig. 49d), correspondientes a los

enlaces metal-oxígeno (como Ni–O–Co), átomos de oxígeno en grupos hidroxilo (O-H), defectos superficiales de oxígeno ( $O_{def.}$ ) y grupos hidroxilo fisisorbidos (OHads). Se observó un aumento en el pico relacionado a los defectos superficiales de oxígeno, relacionado a las vacancias de oxígeno ( $O_{vac.}$ ) y grupos introducidos con el dopaje de fósforo O-P, alcanzando un 53%. Este incremento no solo se atribuye a un mayor contenido de vacancias de oxígeno, que aumentaron de 30% en NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub> a 37% al usar N-CNTG como soporte, sino también a la formación de enlaces O-P debido al dopaje con fósforo.

Estos resultados confirman que el fósforo desempeña un papel dual, generando tanto vacancias de oxígeno como nuevas especies relacionadas con enlaces fosfato (O-P), lo que contribuye significativamente a la creación de sitios activos para la oxidación electroquímica de etilenglicol (EGOR) [123, 124].

## 6. CAPÍTULO 6: VALIDACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LOS ELECTROCATALIZADORES EN CELDA DE COMBUSTIBLE MICROFLUÍDICA



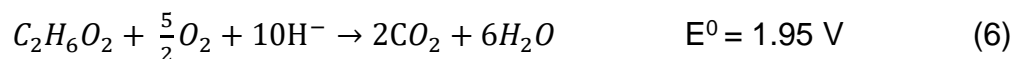
### 6.1. Celda de Combustible microfluídica de EG (MFCEG) con cámara de entrada Bifásica.

Luego de haber demostrado un desempeño notable en pruebas de media celda por parte del catalizador  $P_{800}NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$  para la Reacción de Oxidación de Etilenglicol (EGOR), como se reportó en el Capítulo 4, y los ensayos correspondientes a la Reducción del Oxígeno (ORR) en medio ácido 0.5 M  $H_2SO_4$  utilizando el catalizador comercial Pt/C, detallados en el Anexo 2, se procedió a evaluar el desempeño de la celda completa. Este estudio se realizó con el propósito principal de examinar la eficiencia de un catalizador libre de metales nobles para la reacción anódica en una celda de combustible microfluídica, utilizando etilenglicol como combustible.

El diseño de la celda de combustible empleada es de tipo microfluídica o de flujo laminar sin membrana. Este tipo de configuración presenta la ventaja de eliminar la dependencia de una membrana, evitando problemas como degradación, saturación o bloqueo del paso de combustible, características que limitan el desempeño de las celdas convencionales [127]. Además, permite el uso de diferentes electrolitos en los compartimientos anódico y catódico, lo que representa una mejora significativa en términos de eficiencia y flexibilidad operativa. En el cátodo se empleó un electrolito ácido (0.5 M  $H_2SO_4$ ), mientras que en el ánodo se utilizó una solución alcalina (3 M KOH). Este enfoque previene la corrosión de los metales de transición del catalizador anódico y simultáneamente aumenta la diferencia de potencial con la reacción catódica, mejorando así la eficiencia global del sistema.

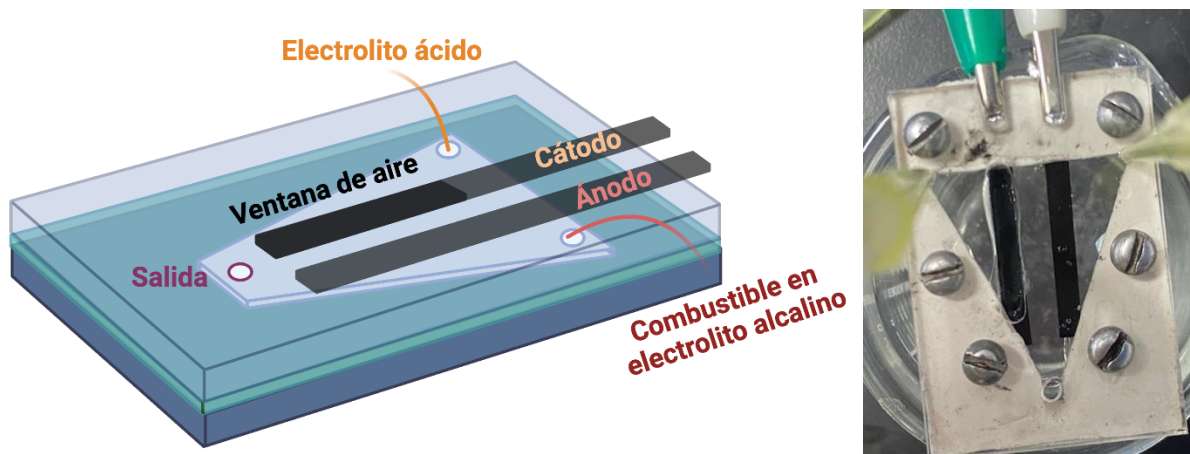
Las reacciones electroquímicas que ocurren de forma global en el cátodo y el ánodo se describen a continuación, junto con su respectivo potencial termodinámico:

#### Reacción Global del sistema (Etilenglicol y Oxígeno en medio ácido y alcalino):



La elección de este diseño de celda y la combinación de electrolitos permiten una integración eficiente de materiales económicamente accesibles y abundantes. Esto es fundamental, dado que la disminución en el uso de metales nobles reduce el costo global de la tecnología. En la Figura 53a se presenta un esquema de la celda microfluídica utilizada en investigaciones previas por el grupo de trabajo con cámara de entrada en forma de V [119, 128, 129]. Las condiciones óptimas de operación fueron seleccionadas

a partir de las evaluaciones realizadas en los Capítulos 3 al 5, donde se determinó que una concentración de 1 M de EG en 3 M KOH como anolito proporcionaban el mejor rendimiento. Las cargas de catalizador empleadas fueron de  $2 \text{ mg cm}^{-2}$  en el ánodo y  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  en el cátodo.



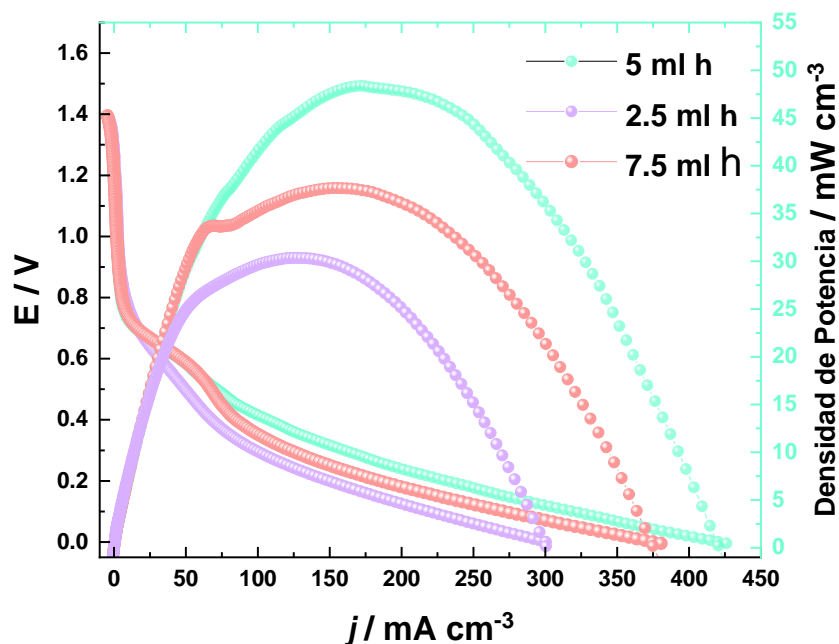
**Figura 53.** Celda de combustible microfluídica de EG (MFCEG) con cámara de entrada bifásica a) ensamble general, b) vista superior.

En las Figuras 53a y 53b se ilustran el montaje experimental utilizado, el cual incluye una celda de combustible microfluídica con una cámara de flujo que posee un área transversal de  $3.85 \text{ cm}^2$  y un espesor aproximado de  $1 \text{ mm}$ . Por esta cámara circulan los electrolitos bajo un flujo controlado. Como parte del análisis experimental, se evaluó el efecto del flujo de entrada de los electrolitos, como se muestra en la Figura 54, mediante curvas de polarización ( $V$  vs  $j$ ) y curvas de potencia (densidad de potencia vs  $j$ ) para flujos de  $2.5$ ,  $5$  y  $7.5 \text{ ml h}^{-1}$ . Las curvas de polarización mostraron voltajes de circuito abierto (OCV) cercanos a  $1.4 \text{ V}$ , con pérdidas por activación que se manifestaron hasta voltajes de  $0.7 \text{ V}$ , sin diferencias significativas entre las tres velocidades de flujo.

Posteriormente, las pérdidas óhmicas se hicieron más evidentes, especialmente para los flujos de  $7.5$  y  $2.5 \text{ ml h}^{-1}$ , alcanzando densidades de corriente de  $300$  y  $375 \text{ mA cm}^{-3}$ , respectivamente. En contraste, el flujo de  $5 \text{ ml h}^{-1}$  demostró ser la mejor condición evaluada, alcanzando una densidad de corriente máxima de  $425 \text{ mA cm}^{-3}$  y una densidad de potencia cercana a  $50 \text{ mW cm}^{-3}$ , alcanzada a una densidad de corriente de  $200 \text{ mA cm}^{-3}$ . La densidad de potencia obtenida a  $5 \text{ ml h}^{-1}$  fue superior en un  $20\%$  con respecto a la de  $7.5 \text{ ml h}^{-1}$  y en un  $40\%$  en comparación con la de  $2.5 \text{ ml h}^{-1}$ .



Un aspecto importante para destacar es la ausencia de la zona correspondiente a pérdidas por transferencia de masa en los tres flujos evaluados. Esto se atribuye a un diseño adecuado de los canales microfluídicos, que asegura una distribución eficiente tanto del oxígeno como del etilenglicol. Dicho diseño permite el suministro continuo de reactivos, evitando la formación de zonas muertas o áreas con baja concentración de combustible u oxidante.



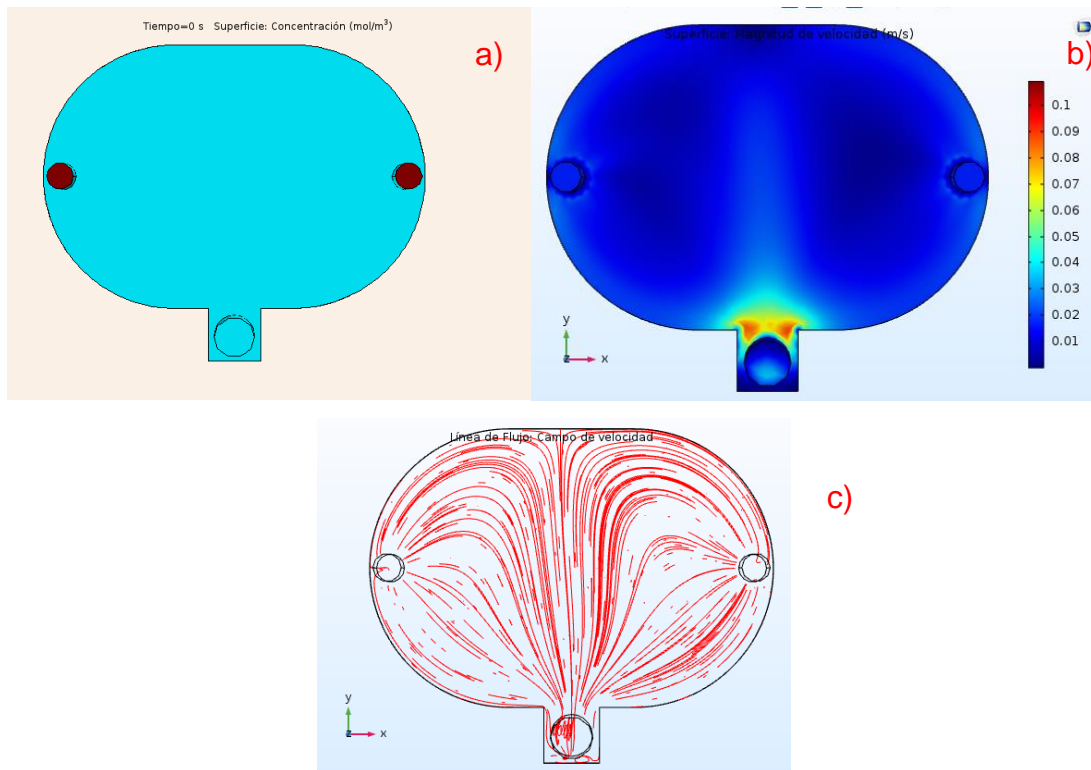
**Figura 54.** Curvas de polarización y de densidad de potencia para la MFCEG utilizando  $P_{800}NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$  en el ánodo y Pt/C en el cátodo variando el flujo de entrada de los electrolitos.

A pesar del buen rendimiento en términos de densidad de corriente y potencia, el sistema presenta oportunidades de mejora, especialmente en cuanto al voltaje de inicio de operación. Un enfoque prometedor para abordar este aspecto sería optimizar el diseño de la celda microfluídica, dado que una configuración eficiente permite un control y distribución más precisos de los flujos de reactivos en la interfase electroquímica. Este control optimizado reduce la resistencia al transporte de masas y las pérdidas por activación, ambos factores críticos para maximizar el rendimiento inicial del dispositivo. Mejorando la gestión de los flujos de reactivos, se podría aumentar el voltaje de inicio y minimizar las pérdidas activas en la fase de arranque del sistema.

## 6.2. Diseño de Celda de Combustible microfluídica con cámara ovalada y Flujo Circulante.

La Figura 9 presenta el diseño propuesto y ensamblado de la celda microfluídica con una cámara de flujo ovalada, caracterizada por un canal modificado con un área transversal efectiva de  $4.17 \text{ cm}^2$  y un espesor aproximado de  $0.417 \text{ mm}$ , lo que resulta en un volumen individual de  $0.869 \text{ cm}^3$  para catolito y anolito. Este diseño busca mantener un flujo laminar estable, evitando zonas de estancamiento o burbujas de aire, y proporcionando mayor tiempo de residencia en las cámaras del anolito y catolito. Se añadieron entradas en forma de pagoda en la tapa superior para minimizar la entrada no intencionada de aire. El diseño consta de dos piezas impresas en 3D: la tapa superior incluye dos entradas cilíndricas, mientras que la tapa inferior facilita la salida de los subproductos de la reacción. Un empaque de silicón asegura el sellado adecuado del sistema y orienta el flujo de los reactivos y subproductos.

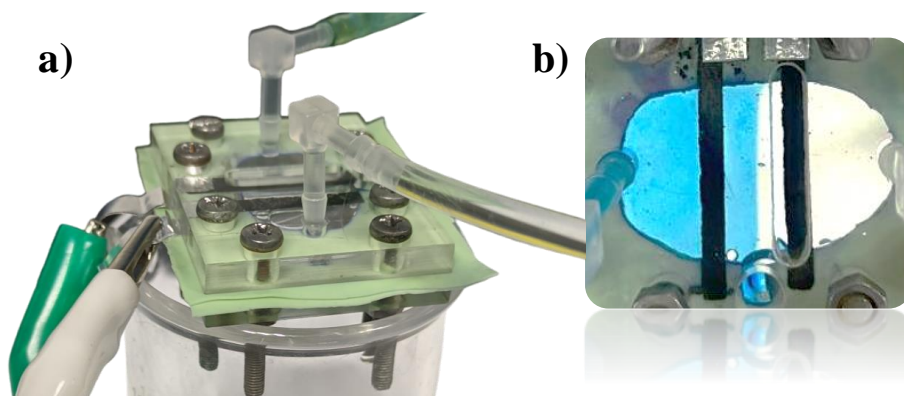
Se ilustra el comportamiento del flujo dentro de la celda bajo condiciones de entrada de  $5 \text{ ml h}^{-1}$  en la Figura 55. Se observa en la primera figura una distribución uniforme del electrolito sin zonas muertas ni turbulencias, lo que optimiza el rendimiento electroquímico.



**Figura 55.** Comportamiento del flujo de la celda de combustible microfluídica propuesta a) Régimen del flujo bajo condiciones de entrada de  $5 \text{ ml h}^{-1}$ . b) campo de magnitud de velocidad del fluido. c) Las líneas de flujo.

En la figura 55b, se ilustra el campo de magnitud de velocidad del fluido a través de la celda. Los colores indican la magnitud de la velocidad en diferentes regiones, donde el color azul denota velocidades más bajas y el color amarillo-naranja representa las áreas con mayor velocidad de flujo. En la mayoría de la celda se presentan velocidades bajas cercanas a  $0.01 \text{ m s}^{-1}$  gracias a los canales microfluídicos, la fricción con las paredes y la capa límite, típicas de flujos laminares. En la salida se presenta un aumento de la velocidad de flujo, donde los fluidos convergen y son evacuados del sistema, sin afectar los procesos electroquímicos del sistema.

Las líneas de flujo observadas en la Figura 55c son suaves y paralelas, características de un flujo laminar estable, y convergen hacia la salida sin crear zonas de recirculación. El análisis conjunto de las propiedades de flujo del sistema sugiere un diseño adecuadamente distribuido para su uso como celda de combustible microfluídica.



**Figura 56.** Celda de combustible microfluídica de EG (MFCEG) a) ensamble general, b) vista superior con la interfaz generada entre el catolito (azul de metileno utilizado como contraste) y el anolito.

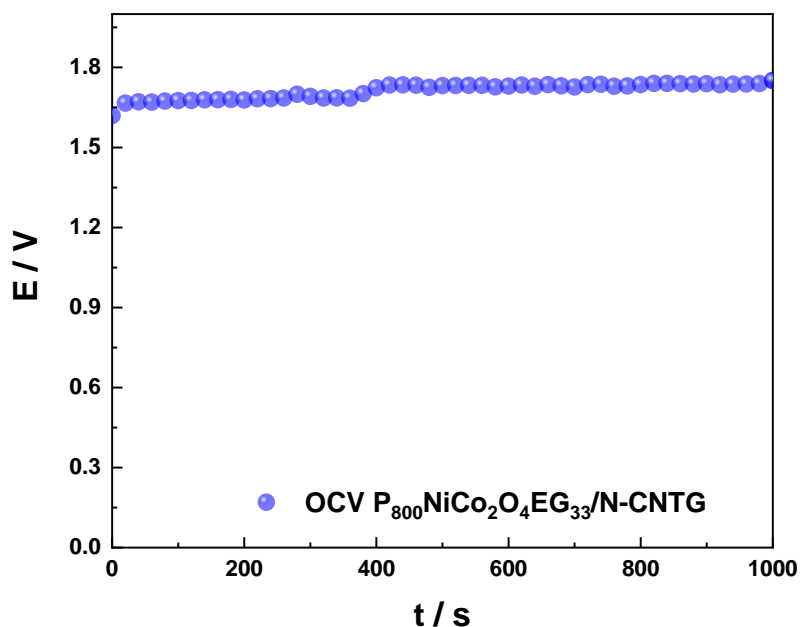
En la figura 56, se aprecia la interfase de separación de los electrolitos de la reacción anódica ( $3 \text{ M de KOH} + 1 \text{ M de EG}$ , en azul) y catódica ( $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , en transparente).

Las condiciones del ensayo de la celda de combustible observado en la figura 56 son descritas a continuación:

- El cátodo utilizado como catalizador fue Pt/C, en una proporción en peso de 1 a 4, con una carga metálica de  $1 \text{ mg cm}^{-2}$ .
- El ánodo que se utilizó fue  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ , en una proporción en peso de 1 a 4 y con una carga metálica de  $2 \text{ mg cm}^{-2}$ .

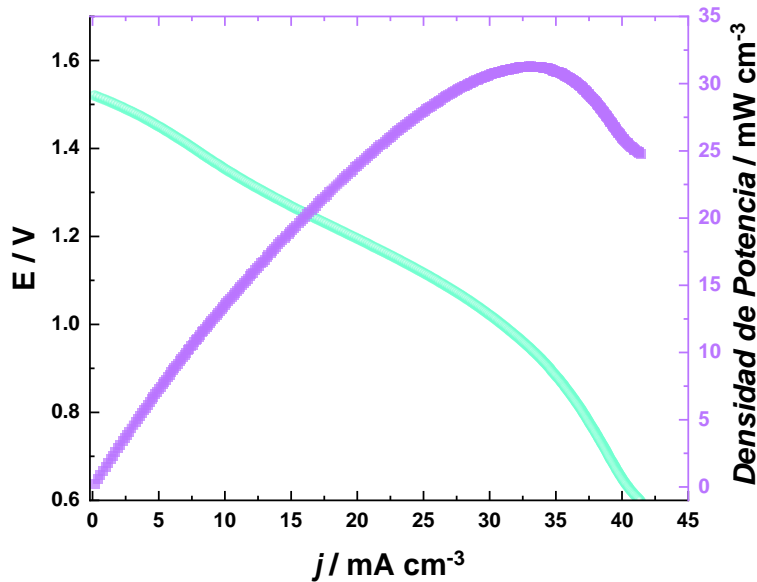
- Las velocidades de entrada del catolito y anolito fueron  $5 \text{ ml h}^{-1}$  a temperatura ambiente.

Los ensayos iniciales mostraron voltajes de circuito abierto (OCV) de hasta  $1.7 \text{ V}$  comenzando desde aproximadamente  $1.55 \text{ V}$ , lo cual evidencia una activación catalítica efectiva (Figura 57). Este aumento cerca de  $300 \text{ mV}$  el OCV respecto al diseño anterior evaluado, ya que al asegurar que los reactivos lleguen de forma uniforme y constante a los sitios activos del electrodo desde el inicio de la reacción como se pudo apreciar mediante estudio de flujos del sistema, se minimiza las caídas de voltaje debidas a una distribución no óptima de reactivos o acumulación de productos secundarios. Al reducir estas limitaciones en la fase de arranque, se logró un incremento en el voltaje inicial, mejorando la eficiencia global y estando más cerca de los valores teóricos de flujo mixto ácido/ base en las celdas de combustible de etilenglicol.



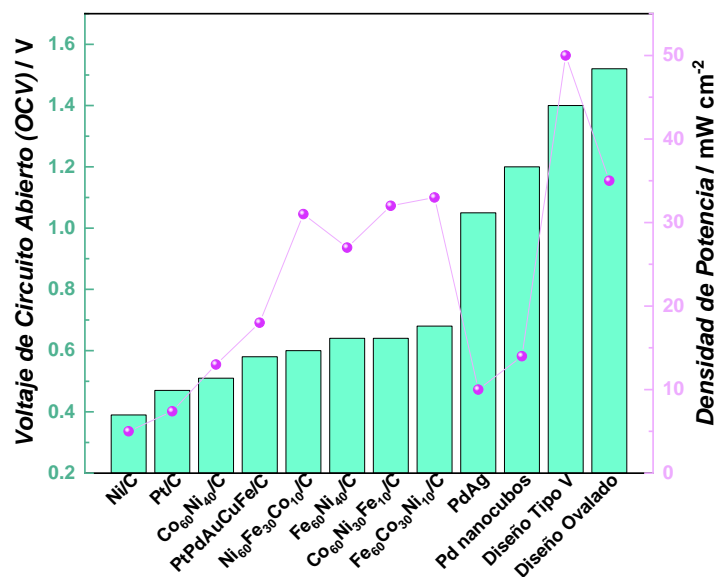
**Figura 57.** Voltaje de circuito abierto para la MFCEG utilizando  $3 \text{ M}$  de  $\text{KOH} + 1 \text{ M}$  de  $\text{EG}$  y  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  en el ánodo y  $\text{Pt/C}$  y  $0.5 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el cátodo.

La curva de polarización es observada en la figura 58, donde se evidencian valores de voltaje iniciales para la operación de la celda de combustible cercanos a  $1.53 \text{ V}$ . No se presenta una caída abrupta en el inicio de la curva, lo que puede atribuirse a que el sistema fue dejado en reposo por un tiempo de  $30$  minutos antes de la realización de las mediciones de voltamperometría lineal. Este procedimiento permitió reducir las pérdidas de activación, proporcionando un arranque más eficiente del sistema.



**Figura 58.** Curva de polarización y de densidad de potencia para la MFCEG utilizando 3 M de KOH + 1 M de EG y  $P_{800}NiCo_2O_4EG_{33}/N-CNTG$  en el ánodo y Pt/C y 0.5 M  $H_2SO_4$  en el cátodo.

La curva de polarización también muestra una caída gradual del voltaje hasta 1 V, atribuida principalmente a pérdidas óhmicas. La baja densidad de corriente obtenida, alrededor de 42 mA cm<sup>-3</sup> a 0.6 V, refleja las dificultades del sistema para superar las resistencias internas, siendo la principal causa la formación de burbujas de H<sub>2</sub> en el cátodo de Pt/C, lo que reduce la conductividad iónica y limita el transporte eficiente de reactivos. A pesar de esto, se alcanzó una densidad de potencia máxima de 32.5 mW cm<sup>-3</sup> a 35 mA cm<sup>-3</sup>, lo que sugiere que el sistema tiene un rendimiento prometedor, aunque aún existen oportunidades de mejora.



**Figura 59** Resumen esquemático de materiales utilizados para celdas de combustible utilizando EG.

Tabla 12 Resumen bibliográfico de materiales utilizados para celdas de combustible utilizando EG.

Material	[Combustible]	[Electrolito Soporte]	$E_0$ vs RHE (V)	Celda de combustible OCV (V)	Densidad de potencia ( $\text{mW cm}^{-2}$ )	Ref.
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}/\text{C}$	1 M EG	0.5 M KOH	1.23	0.68	33	[59]
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{C}$	1 M EG	0.5 M KOH	1.28	0.64	27	[59]
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Fe}_{10}/\text{C}$	1 M EG	0.5 M KOH	1.21	0.64	32	[62]
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{C}$	1 M EG	0.5 M KOH	1.25	0.51	13	[62]
$\text{Ni}/\text{C}$	1 M EG	0.5 M KOH	1.34	0.39	5	[130]
$\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}/\text{C}$	1 M EG	0.5 M KOH	1.21	0.60	31	[130]
<b>Pd nanocubos</b>	1 M EG	0.5 M KOH	0.49	1.2	14	[119]
<b>PdAg</b>	1 M EG	0.5 M KOH	0.42	1.05	10	[119]
<b>Pt/C 80°C</b>	2 M EG	6 M KOH	0.52	0.47	7.4	[131]
<b>PtPdAuCuFe/C 80°C</b>	2 M EG	6 M KOH	0.52	0.58	18	[131]
<b>Diseño Tipo V</b>	1 M EG	3 M KOH	0.95	1.4	50	Presente Trabajo
<b>Diseño Ovalado</b>	1 M EG	3 M KOH	0.95	1.52	35	Presente Trabajo

La Tabla 12 proporciona un análisis comparativo de los valores de OCV y densidad de potencia máxima para diversas configuraciones de celdas de combustible utilizando etilenglicol como combustible y diferentes electrocatalizadores reportados en la literatura. Se esquematizan en la figura 59, los materiales evaluados incluyen tanto sistemas convencionales basados en metales nobles como celdas de diseño novedoso libres de estos materiales, lo que ofrece una visión amplia del estado actual de esta tecnología y su potencial de optimización.

El diseño propuesto con cámara ovalada y catalizador anódico  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  alcanzó un OCV de 1.52 V, el valor más alto en entre los materiales evaluados. Este resultado sugiere una activación catalítica eficiente y una interacción favorable entre los reactivos y el catalizador, lo cual resulta en una mejora significativa en la actividad electrocatalítica. Dicha mejora se atribuye principalmente a la incorporación de fósforo y vacancias de oxígeno, así como al dopaje con nitrógeno en el soporte carbonoso. Estos factores optimizan la adsorción y reactividad de las especies intermediarias, características fisicoquímicas esenciales en la reacción de oxidación del etilenglicol (EGOR).

Este valor del OCV (1.52 V) supera el de catalizadores basados en metales nobles, como los nanocubos de Pd (1.2 V), y materiales de transición como  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{10}/\text{C}$  (0.68 V), lo que indica un desempeño electroquímico superior en términos de eficiencia inicial y potencial de reacción.

En cuanto a la densidad de potencia, el diseño ovalado alcanza un máximo de  $35 \text{ mW cm}^{-3}$ , lo cual, aunque es competitivo frente a valores reportados para materiales basados en Pd y Pt, representa una reducción del 30% respecto al diseño de entrada en V ( $50 \text{ mW cm}^{-3}$ ). Este descenso en la densidad de potencia puede atribuirse a pérdidas óhmicas, generadas principalmente por la formación de burbujas de  $\text{H}_2$  en la superficie del cátodo de Pt/C, lo que limita el transporte eficiente de reactivos y productos y afecta la conductividad iónica del sistema. Estos resultados sugieren que, aunque el diseño ovalado mejora significativamente el OCV, la optimización del flujo de reactivos y la gestión de subproductos sigue siendo un desafío que debe abordarse para maximizar la eficiencia del sistema.

Para mejorar el rendimiento de la celda en términos de densidad de potencia, se proponen diversas estrategias. Una primera opción es incrementar la temperatura de operación por encima de  $50^\circ\text{C}$ , lo que podría mejorar significativamente la cinética de las reacciones electroquímicas en el ánodo y el cátodo, además de incrementar la movilidad iónica en el electrolito, favoreciendo el transporte eficiente de especies electroactivas. Cabe destacar que, durante la operación, la generación térmica interna puede elevar la temperatura a rangos de  $60\text{-}90^\circ\text{C}$ , lo cual potencia estos efectos y contribuye a la mejora general del sistema [121]. Adicionalmente, un aumento en la carga metálica del catalizador anódico podría incrementar la densidad de corriente al proporcionar más sitios activos para la reacción. Finalmente, reducir la carga metálica en el cátodo ayudaría a minimizar la formación de burbujas de gas en la superficie del Pt/C, mejorando así la conductividad y disminuyendo las pérdidas óhmicas del sistema.

## **7.CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**



En esta investigación, se desarrollaron estrategias innovadoras para mejorar la **actividad catalítica** del  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  mediante la introducción controlada de **vacancias de oxígeno** y el **dopaje** con heteroátomos, específicamente **fósforo**. Estas modificaciones se realizaron a través de síntesis solvotermal y tratamientos térmicos, optimizando la **estructura electrónica** del catalizador, como se plantea en la hipótesis. Se demostró que la creación de vacancias de oxígeno y el dopaje con fósforo en la **estructura espinela** permiten un ajuste fino de la **banda *d***, acercándola al **nivel de Fermi**. Este desplazamiento facilita una transferencia electrónica más efectiva, lo cual se traduce en una disminución de las **energías de activación** y las **resistencias a la transferencia de carga ( $R_{CT}$ )** en la **Reacción de Oxidación de Etilenglicol (EGOR)**, promoviendo un rendimiento superior en comparación con materiales sin dopaje.

La **teoría de la banda *d*** proporciona una base sólida para comprender la actividad catalítica mejorada de  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$ . La proximidad del centro de la banda *d* al nivel de Fermi permite una interacción óptima entre los **orbitales *d*** de **Ni** y **Co** y los estados electrónicos de los **adsorbatos**, incrementando la **adsorción** y facilitando la reacción de especies intermedias durante la oxidación del EG. Este efecto se intensifica con la introducción de fósforo, que estabiliza las vacancias de oxígeno y genera sitios de alta actividad catalítica en el material. La **introducción de vacancias de oxígeno** y el dopaje con fósforo disminuyen las **barreras energéticas** en la EGOR, potenciando la **transferencia electrónica** y mejorando la **conductividad** del material.

El sistema  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  mostró una notable superioridad en términos de baja resistencia a la transferencia de carga, con un valor de  $1.88 \Omega$ , y una **energía de activación** reducida a  $13.65 \text{ kJ/mol}$ . La sinergia entre las vacancias de oxígeno y el dopaje de fósforo aumenta significativamente la capacidad de adsorción y la estabilidad de los **sitios activos** en la **interfase** generada con **N-CNTG**. Esta configuración estructural maximiza la exposición de los sitios activos, reduciendo el **sobrepotencial** en  $100 \text{ mV}$  y logrando un **potencial de inicio** de  $0.95 \text{ V vs. RHE}$  para la EGOR. Estos resultados corroboran la hipótesis inicial, demostrando que los ajustes en la estructura electrónica mediante la teoría de la banda *d* son clave para optimizar la actividad catalítica de **óxidos bimetálicos de transición**.

La validación del rendimiento del  $\text{P}_{800}\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-CNTG}$  en una **celda de combustible microfluídica (MFCEG)** mostró un **voltaje de circuito abierto** de  $1.7 \text{ V}$ ,

lo que subraya su potencial como un electrocatalizador libre de **metales nobles** en aplicaciones energéticas sostenibles. Si bien la **densidad de corriente** a temperatura ambiente requiere mejoras, las estrategias futuras se enfocarán en optimizar la carga metálica en los electrodos y aumentar la temperatura operativa, con el objetivo de maximizar la eficiencia del sistema. En conclusión, esta tesis demuestra la viabilidad de **NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** modificado con fósforo como un catalizador avanzado para la EGOR, validando la aplicación de la teoría de la banda d en el desarrollo de **catalizadores** de próxima generación para sistemas **energéticos limpios**.

## Referencias Bibliográficas

1. Souza FM, Pinheiro VS, Gentil TC, et al (2022) Alkaline direct liquid fuel cells: Advances, challenges and perspectives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 922
2. Huang S, Zhang J, Zhang H, et al (2024) Electric field effect of microbial fuel cells on biological reactions: A review. *Int Biodeterior Biodegradation* 194
3. Dector A (2016) Diseño , Construcción Y Evaluación De Celdas De Combustible Microfluídicas Para Oxidación De Glucosa. 1–103
4. Zuo Y, Sheng W, Tao W, Li Z (2022) Direct methanol fuel cells system—A review of dual-role electrocatalysts for oxygen reduction and methanol oxidation. *J Mater Sci Technol* 114:29–41. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.10.031>
5. Behling NH (2013) History of Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Direct Methanol Fuel Cells
6. Burhan H, Yılmaz M, Cellat K, et al (2021) Direct ethanol fuel cells (DEFCs). *Direct Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Future* 95–113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818624-4.00004-2>
7. Hammiche-Bellal Y, Benadda A, Meddour-Boukhobza L, et al (2013) Preparation and catalytic activity in ethanol combustion reaction of cobalt-iron spinel catalysts. *Catal Commun* 42:62–67. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.07.042>
8. Zhang J, Wang Y, Muldoon VL, Deng S (2022) Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 159:112206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112206>
9. Antolini E (2019) Glycerol electro-oxidation in alkaline media and Alkaline direct glycerol fuel cells. *Catalysts* 9:. <https://doi.org/10.3390/catal9120980>
10. An L, Chen R (2016) Recent progress in alkaline direct ethylene glycol fuel cells for sustainable energy production. *J Power Sources* 329:484–501. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.105>
11. Miyazaki K, Matsumiya T, Abe T, et al (2011) Electrochemical oxidation of ethylene glycol on Pt-based catalysts in alkaline solutions and quantitative analysis of intermediate products. *Electrochim Acta* 56:7610–7614. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.078>
12. Fernández L Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2024. In: *Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2024*. <https://www.statista.com/statistics/1067418/global>
13. Si D, Xiong B, Chen L, Shi J (2021) Highly selective and efficient electrocatalytic synthesis of glycolic acid in coupling with hydrogen evolution. *Chem Catalysis* 1:941–955. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.08.001>

14. Amenaghawon AN, Ayere JE, Amune UO, et al (2024) A comprehensive review of recent advances in the applications and biosynthesis of oxalic acid from bio-derived substrates. *Environ Res* 251
15. Ali ABM, Nemah AK, Al Bahadli YA, Ehsan kianfar (2024) Principles and performance and types, advantages and disadvantages of fuel cells: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 10:100920. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100920>
16. Che Ramli ZA, Pasupuleti J, Nik Zaiman NFH, et al (2024) Evaluating electrocatalytic activities of Pt, Pd, Au and Ag-based catalyst on PEMFC performance: A review. *Int J Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.177>
17. Liu BC, Chen SL, Ling XY, et al (2020) High activity of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> promoted Pt on three-dimensional graphene-like carbon for glycerol electrooxidation in an alkaline medium. *RSC Adv* 10:24705–24711. <https://doi.org/10.1039/c9ra09896h>
18. Qian L, Gu L, Yang L, et al (2013) Direct growth of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures on conductive substrates with enhanced electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation. *Nanoscale* 5:7388–7396. <https://doi.org/10.1039/c3nr01104f>
19. Liu S, Hu L, Xu X, et al (2015) Nickel Cobaltite Nanostructures for Photoelectric and Catalytic Applications. *Small* 11:4267–4283. <https://doi.org/10.1002/sml.201500315>
20. Sun S, Zhou Y, Hu B, et al (2016) Ethylene Glycol and Ethanol Oxidation on Spinel Ni-Co Oxides in Alkaline. *J Electrochem Soc* 163:H99–H104. <https://doi.org/10.1149/2.0761602jes>
21. Zhao H, Yuan ZY (2021) Surface/interface engineering of high-efficiency noble metal-free electrocatalysts for energy-related electrochemical reactions. *Journal of Energy Chemistry* 54:89–104
22. Farshidfar F, Lapolla M, Ghandi K (2024) Uncovering correlations of surface reactivity and electron transport in oxide spinels. *Mater Today Chem* 36
23. Zhuang G, Chen Y, Zhuang Z, et al (2020) Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design. *Sci China Mater*. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1305-6>
24. Lindorfer J, Rosenfeld DC, Böhm H (2020) *Fuel cells: Energy conversion technology*. Elsevier Ltd
25. O'Hayre R, Cha S-W, Colella WG, Prinz FB (2016) *FUEL CELL PRINCIPLES*. In: *Fuel Cell Fundamentals*, Third Edit. John Wiley & Sons, Inc.
26. Qasem NAA (2024) A recent overview of proton exchange membrane fuel cells: Fundamentals, applications, and advances. *Appl Therm Eng* 252
27. Dector A (2016) Diseño , Construcción Y Evaluación De Celdas De Combustible Microfluídicas Para Oxidación De Glucosa. 1–103

28. Wang Y, Xu X, Dong G, et al (2024) Flexible fuel cells: A prospective review. *Energy Reviews* 100099. <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100099>
29. Diaz-Real JA, Guerra-Balcázar M, Arjona N, et al (2016) Microfluidics in Membraneless Fuel Cells. *Advances in Microfluidics - New Applications in Biology, Energy, and Materials Sciences*. <https://doi.org/10.5772/64448>
30. Wu B, Xu X, Dong G, et al (2024) Computational modeling studies on microfluidic fuel cell: A prospective review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 191
31. Kjeang E, Djilali N, Sinton D (2009) Microfluidic fuel cells: A review. *J Power Sources* 186:353–369. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.011>
32. Diaz-Real JA, Guerra-Balcázar M, Arjona N, et al (2016) Microfluidics in Membraneless Fuel Cells. *Advances in Microfluidics - New Applications in Biology, Energy, and Materials Sciences*. <https://doi.org/10.5772/64448>
33. Berretti E, Osmieri L, Baglio V, et al (2023) Direct Alcohol Fuel Cells: A Comparative Review of Acidic and Alkaline Systems. *Electrochemical Energy Reviews* 6
34. Escalona-Villalpando RA, Hasan K, Milton RD, et al (2019) Performance comparison of different configurations of Glucose/O<sub>2</sub> microfluidic biofuel cell stack. *J Power Sources* 414:150–157. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.079>
35. Karim NA, Kamarudin SK (2020) Introduction to direct alcohol fuel cells (DAFCs). In: *Direct Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Future*. Elsevier, pp 49–70
36. Fernández L Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2024. In: *Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2024*. <https://www.statista.com/statistics/1067418/global>
37. Qi J, An Z, Li C, et al (2022) Electrocatalytic selective oxidation of ethylene glycol: A concise review of catalyst development and reaction mechanism with comparison to thermocatalytic oxidation process. *Curr Opin Electrochem* 32
38. Ma XY, Ma HZ, He SH, et al (2023) The electrocatalytic activity and selectivity of ethylene glycol oxidation into value-added chemicals at iron-group electrodes in alkaline media. *Materials Today Physics* 37:.. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101191>
39. Ozawa N, Chieda S, Higuchi Y, et al (2018) First-principles calculation of activity and selectivity of the partial oxidation of ethylene glycol on Fe(0 0 1), Co(0 0 0 1), and Ni(1 1 1). *J Catal* 361:361–369. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.03.017>
40. Arjona N, Guerra-Balcázar M, Álvarez-Contreras L (2022) Hierarchical Pd and Pt structures obtained on 3D carbon electrodes as electrocatalysts for the ethylene glycol electro-oxidation. *Appl Surf Sci* 571:151246. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.151246>

41. Chen S, Xu H, Yan B, et al (2018) Highly active electrooxidation of ethylene glycol enabled by pinecone-like Pd–Au–Ag nanocatalysts. *J Taiwan Inst Chem Eng* 83:64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.006>
42. Prasad Nayak S, Ventrapragada LK, Rao AM, Kiran Kumar JK (2023) Porous gold-curcumin nanocomposite for enhanced electrooxidation of glycerol and ethylene glycol. *Mater Lett* 330:133212. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133212>
43. López–Coronel A, Ortiz–Ortega E, Torres–Pacheco LJ, et al (2019) High performance of Pd and PdAg with well–defined facets in direct ethylene glycol microfluidic fuel cells. *Electrochim Acta* 320:.. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134622>
44. Das AK, Jena S, Sahoo S, et al (2020) Facile synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods for electrocatalytic oxidation of methanol. *Journal of Saudi Chemical Society* 24:434–444. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.03.007>
45. Wang M, Wang C, Zhu L, et al (2021) Bimetallic NiCo metal-organic frameworks for efficient non-Pt methanol electrocatalytic oxidation. *Appl Catal A Gen* 619:.. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118159>
46. Zhang Z, Dong Y, Carlos C, Wang X (2023) Surface Ligand Modification on Ultrathin Ni(OH)<sub>2</sub> Nanosheets Enabling Enhanced Alkaline Ethanol Oxidation Kinetics. *ACS Nano* 17:17180–17189. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c05014>
47. Kazan-Kaya ES, Bayramoğlu M (2022) Investigation of ethanol fuel electrooxidation reaction on Ni-CeO<sub>2</sub>NRs anode electrocatalyst in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 927:.. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116982>
48. Jens K. Nørskov Felix Studt Frank Abild-Pedersen Thomas Bligaard (2014) *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc., United States of America
49. Song Q, Li J, Zhang B, et al (2022) Controlling the D-band for improved oxygen evolution performance in Ni modulated ultrafine Co nanoparticles embedded in Nitrogen-doped carbon microspheres. *J Colloid Interface Sci* 623:44–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.152>
50. Zhao Y, Björk EM, Yan Y, et al (2024) Recent progress in transition metal based catalysts and mechanism analysis for alcohol electrooxidation reactions. *Green Chemistry* 26:4987–5003
51. Kishore MRA, Lee S, Yoo JS (2024) A Density Functional Theory Analysis of Electrochemical Oxidation of Methane to Alcohol over High-Entropy Oxide (CoCrFeMnNi)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts. *ChemPhysChem* 25:.. <https://doi.org/10.1002/cphc.202400098>
52. Fu H, Chen Z, Chen X, et al (2023) Modification Strategies for Development of 2D Material-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation Reaction. *Advanced Science*

53. Najafishirtari S, Friedel Ortega K, Douthwaite M, et al (2021) A Perspective on Heterogeneous Catalysts for the Selective Oxidation of Alcohols. *Chemistry - A European Journal* 27:16809–16833
54. Ismail KM, Hassan SS, Medany SS, Hefnawy MA (2024) A novel Ni-complex nanocatalyst for efficient electrochemical oxidation of alcohol in alkaline medium: Mechanism and DFT study. *Electrochim Acta* 504.: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144954>
55. Fu Z, Liu C, Bai M, et al (2024) Black phosphorus-based nanocomposites and transition metal phosphates for electrocatalytic oxidation of small molecules. *Molecular Catalysis* 558
56. Matsumoto T, Sadakiyo M, Ooi ML, et al (2015) Atomically mixed Fe-group nanoalloys: Catalyst design for the selective electrooxidation of ethylene glycol to oxalic acid. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17:11359–11366. <https://doi.org/10.1039/c5cp00954e>
57. Ma Y, Shang W, Yu W, et al (2021) Synthesis of Ultrasmall NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle-Decorated N-Doped Graphene Nanosheets as an Effective Catalyst for Zn-Air Batteries. *Energy and Fuels* 35:14188–14196. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02064>
58. Hefnawy MA, Fadlallah SA, El-Sherif RM, Medany SS (2021) Nickel-manganese double hydroxide mixed with reduced graphene oxide electrocatalyst for efficient ethylene glycol electrooxidation and hydrogen evolution reaction. *Synth Met* 282.: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116959>
59. Gayathri A, Kiruthika S, Selvarani V, et al (2022) Evaluation of iron-based alloy nanocatalysts for the electrooxidation of ethylene glycol in membraneless fuel cells. *Fuel* 321:124059. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124059>
60. Sun S, Zhou Y, Hu B, et al (2016) Ethylene Glycol and Ethanol Oxidation on Spinel Ni-Co Oxides in Alkaline. *J Electrochem Soc* 163:H99–H104. <https://doi.org/10.1149/2.0761602jes>
61. Braun M, Chatwani M, Kumar P, et al (2023) Cobalt nickel boride as electrocatalyst for the oxidation of alcohols in alkaline media Cobalt nickel boride as electrocatalyst for the oxidation of alcohols in alkaline media
62. Gayathri, A., Kiruthika, S., Selvarani, V., AlSalhi, M. S., Devanesan, S., Kim, W., and Muthukumar B (2023) Enhanced membraneless fuel cells by electrooxidation of ethylene glycol with a nanostructured cobalt metal catalyst. Elsevier Inc.
63. Brix AC, Morales DM, Braun M, et al (2021) Electrocatalytic Oxidation of Glycerol Using Solid-State Synthesised Nickel Boride: Impact of Key Electrolysis Parameters on Product Selectivity. *ChemElectroChem* 8:2336–2342. <https://doi.org/10.1002/celec.202100739>

64. Sheikh-Mohseni MA, Hassanzadeh V, Habibi B (2019) Reduced graphene oxide supported bimetallic Ni–Co nanoparticles composite as an electrocatalyst for oxidation of methanol. *Solid State Sci* 98:106022. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106022>
65. Houache MSE, Cossar E, Ntais S, Baranova EA (2018) Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation. *J Power Sources* 375:310–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.089>
66. Suárez-Barajas A, Ramos-Castillo CM, Olivas A, et al (2024) Oxygen vacancy-enriched NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels/N-doped carbon nanotubes-graphene composites for the ethylene glycol electro-oxidation. *Fuel* 360:130371. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130371>
67. Guo X, Chen C, Zhang Y, et al (2019) The application of transition metal cobaltites in electrochemistry. *Energy Storage Mater* 23:439–465. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.017>
68. Sun S, Xu ZJ (2015) Composition dependence of methanol oxidation activity in nickel-cobalt hydroxides and oxides: An optimization toward highly active electrodes. *Electrochim Acta* 165:56–66. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.008>
69. Arjona N, Torres–Pacheco LJ, Álvarez–Contreras L, Guerra–Balcázar M (2022) Gold structures on 3D carbon electrodes as highly active nanomaterials for the clean energy conversion of crude glycerol. *Electrochim Acta* 430:. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141098>
70. Qiu A, Yu Y (2024) Phosphorus-doped cobalt oxide/cobalt sulfide heterostructure for enhanced oxygen evolution. *J Alloys Compd* 1002:. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175330>
71. Li SF, Li X, Yan D (2024) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrocatalyst Doped with Phosphorus for Improved Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl Nano Mater* 7:13358–13366. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c01861>
72. Lee H, Gwon O, Choi K, et al (2020) Enhancing Bifunctional Electrocatalytic Activities via Metal d-Band Center Lift Induced by Oxygen Vacancy on the Subsurface of Perovskites. *ACS Catal* 10:4664–4670. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01104>
73. Li W, Wang D, Zhang Y, et al (2020) Defect Engineering for Fuel-Cell Electrocatalysts. *Advanced Materials* 32:1–20. <https://doi.org/10.1002/adma.201907879>
74. Velázquez-hernández I, Álvarez-contreras L, Guerra-balcázar M Oxygen defects in metal oxides and their effect on the electrochemical oxidation of short-chain alcohols
75. Zhuang L, Jia Y, Liu H, et al (2020) Sulfur-Modified Oxygen Vacancies in Iron–Cobalt Oxide Nanosheets: Enabling Extremely High Activity of the Oxygen



- Evolution Reaction to Achieve the Industrial Water Splitting Benchmark. *Angewandte Chemie - International Edition* 59:14664–14670. <https://doi.org/10.1002/anie.202006546>
76. Shao ZY, Qi H, Wang X, et al (2019) Boosting oxygen evolution by surface nitrogen doping and oxygen vacancies in hierarchical NiCo/NiCoP hybrid nanocomposite. *Electrochim Acta* 296:259–267. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.006>
  77. Ma J, Long R, Liu D, et al (2022) Defect Engineering in Photocatalytic Methane Conversion. *Small Struct* 3:. <https://doi.org/10.1002/sstr.202100147>
  78. Gunkel F, Christensen D V., Chen YZ, Pryds N (2020) Oxygen vacancies: The (in)visible friend of oxide electronics. *Appl Phys Lett* 116:. <https://doi.org/10.1063/1.5143309>
  79. Zhuang G, Chen Y, Zhuang Z, et al (2020) Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design. *Sci China Mater.* <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1305-6>
  80. Qin Y, Lu G, Yang F, et al (2023) Heteroatom-doped transition metal hydroxides in energy storage and conversion: a review. *Mater Adv* 4:1226–1248
  81. Yin J, Li Y, Lv F, et al (2017) Oxygen Vacancies Dominated NiS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> Interface Porous Nanowires for Portable Zn–Air Batteries Driven Water Splitting Devices. *Advanced Materials* 29:1–8. <https://doi.org/10.1002/adma.201704681>
  82. Zhang W, Liu Q, Cheng W, et al (2024) Oxygen vacancies enhanced electrocatalytic water splitting of P-FeMoO<sub>4</sub> initiated via phosphorus doping. *J Colloid Interface Sci* 660:114–123. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.01.067>
  83. Zhao R, Li Q, Jiang X, et al (2021) Interface engineering in transition metal-based heterostructures for oxygen electrocatalysis. *Mater Chem Front* 5:1033–1059
  84. Yu X, Chen G, Wang Y, et al (2020) Hierarchical coupling effect in hollow Ni/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CNTs microsphere via spray-drying for enhanced oxygen evolution electrocatalysis. *Nano Res* 13:437–446. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2626-y>
  85. Zhang J, Qian J, Ran J, et al (2020) Engineering Lower Coordination Atoms onto NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Heterointerfaces for Boosting Oxygen Evolution Reactions. *ACS Catal* 10:12376–12384. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03756>
  86. Ambriz-Peláez O, Béjar J, Ramos-Castillo CM, et al (2022) Defected NiFe layered double hydroxides on N-doped carbon nanotubes as efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc–air batteries. *Appl Surf Sci* 601:. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154253>
  87. Béjar J, Espinosa–Magaña F, Avelar J, et al (2023) Rational design of nitrogen–doped carbon nanotubes by defect engineering for Zn–air batteries with high performance. *Carbon* N Y 204:411–426. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.048>

88. Aguilar-Elguézabal A, Antúnez W, Alonso G, et al (2006) Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. *Diam Relat Mater* 15:1329–1335. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2005.10.011>
89. Sezer N, Koç M (2019) Oxidative acid treatment of carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces* 14:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.001>
90. Sharma B, Shekhar S, Malik P, Jain P (2018) Study of mechanism involved in synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide from graphene nanoplatelets. *Mater Res Express* 5:. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac650>
91. Chen Y, Xu C, Hou Z, et al (2020) 3D N, S-co-doped carbon nanotubes/graphene/MnS ternary hybrid derived from Hummers' method for highly efficient oxygen reduction reaction. *Mater Today Energy* 16:100402. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100402>
92. Arjona N, Torres–Pacheco LJ, Álvarez–Contreras L, Guerra–Balcázar M (2022) Gold structures on 3D carbon electrodes as highly active nanomaterials for the clean energy conversion of crude glycerol. *Electrochim Acta* 430:. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141098>
93. Kresse G, Hafner J (1993) Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B* 47:558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
94. Kresse G, Furthmüller J (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci* 6:15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
95. Kresse G, Furthmüller J (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 54:11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
96. Joubert D (1999) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 59:1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
97. Dudarev S, Botton G (1998) Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 57:1505–1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
98. Gonçalves JM, Guimarães RR, Nunes C V., et al (2016) Electrode materials based on  $\alpha$ -NiCo(OH)<sub>2</sub> and rGO for high performance energy storage devices. *RSC Adv* 6:102504–102512. <https://doi.org/10.1039/c6ra20317e>
99. Merck KGaA (2022) IR SPECTRUM TABLE BY FREQUENCY RANGE. In: Soluciones Sigma-Aldrich®. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table#ir-spectrum-table-by-range>
100. Zhu Y, Pu X, Song W, et al (2014) High capacity NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>nanorods as electrode materials for supercapacitor. *J Alloys Compd* 617:988–993. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.064>

101. Bao J, Zhang X, Fan B, et al (2015) Ultrathin Spinel-Structured Nanosheets Rich in Oxygen Deficiencies for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation. *Angewandte Chemie - International Edition* 54:7399–7404. <https://doi.org/10.1002/anie.201502226>
102. Lim D, Kong H, Lim C, et al (2019) Spinel-type NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with abundant oxygen vacancies as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy* 44:23775–23783. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.091>
103. Du J, Zhou G, Zhang H, et al (2013) Ultrathin porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces* 5:7405–7409. <https://doi.org/10.1021/am4017335>
104. Zhuang L, Ge L, Yang Y, et al (2017) Ultrathin Iron-Cobalt Oxide Nanosheets with Abundant Oxygen Vacancies for the Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Materials* 29:. <https://doi.org/10.1002/adma.201606793>
105. Chu W, Shi Z, Hou Y, et al (2020) Trifunctional of Phosphorus-Doped NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Materials for Asymmetric Supercapacitor, Oxygen Evolution Reaction, and Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:2763–2772. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13182>
106. Wei S, Wan C, Zhang L, et al (2022) N-doped and oxygen vacancy-rich NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanograss for supercapacitor electrode. *Chemical Engineering Journal* 429:132242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132242>
107. Béjar J, Delgado AD, Espinosa-Magaña F, et al (2022) Electrodeposition of small-sized NiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels (M: Co, Mn) as bifunctional nanomaterials for rechargeable zinc–air batteries. *J Alloys Compd* 929:167266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167266>
108. Xiao X, Zhang X, Zhang Z, et al (2020) Macro-/meso-porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by template-free solution combustion to enhance the performance of a nonenzymatic amperometric glucose sensor. *Microchimica Acta* 187:. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-4063-8>
109. Zhu Y, Pu X, Song W, et al (2014) High capacity NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>nanorods as electrode materials for supercapacitor. *J Alloys Compd* 617:988–993. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.064>
110. Liu Y, Liu P, Qin W, et al (2019) Laser modification-induced NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- $\delta$  with high exterior Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> ratio and substantial oxygen vacancies for electrocatalysis. *Electrochim Acta* 297:623–632. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.11.111>
111. López-Coronel A, Torres-Pacheco LJ, Bañuelos JA, et al (2020) Highly active PdNi bimetallic nanocubes electrocatalysts for the ethylene glycol electro-oxidation in alkaline medium. *Appl Surf Sci* 530:147210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147210>

112. Zhang L, Yuan H, Li X, Wang Y (2022) Hydrothermal Synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Core-Shell Nanostructures Anchored on Ni Foam for Efficient Oxygen Evolution Reactions Catalysts. Coatings 12:.. <https://doi.org/10.3390/coatings12091240>
113. Dhavale SB, Patil VL, Beknalkar SA, et al (2021) Study of solvent variation on controlled synthesis of different nanostructured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films for supercapacitive application. J Colloid Interface Sci 588:589–601. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.057>
114. Arjona N, Guerra-Balcázar M, Álvarez-Contreras L (2022) Hierarchical Pd and Pt structures obtained on 3D carbon electrodes as electrocatalysts for the ethylene glycol electro-oxidation. Appl Surf Sci 571:151246. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.151246>
115. Okamoto Y (2009) First-principles molecular dynamics simulation of O<sub>2</sub> reduction on nitrogen-doped carbon. Appl Surf Sci 256:335–341. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.08.027>
116. Luo Z, Lim S, Tian Z, et al (2011) Pyridinic N doped graphene: Synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. J Mater Chem 21:8038–8044. <https://doi.org/10.1039/c1jm10845j>
117. Xing X, Liu R, Anjass M, et al (2020) Bimetallic manganese-vanadium functionalized N,S-doped carbon nanotubes as efficient oxygen evolution and oxygen reduction electrocatalysts. Appl Catal B 277:119195. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119195>
118. Ratso S, Kruusenberg I, Vikkisk M, et al (2014) Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media. Carbon N Y 73:361–370. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.076>
119. López-Coronel A, Ortiz-Ortega E, Torres-Pacheco LJ, et al (2019) High performance of Pd and PdAg with well-defined facets in direct ethylene glycol microfluidic fuel cells. Electrochim Acta 320:.. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134622>
120. López-Coronel A, Torres-Pacheco LJ, Bañuelos JA, et al (2020) Highly active PdNi bimetallic nanocubes electrocatalysts for the ethylene glycol electro-oxidation in alkaline medium. Appl Surf Sci 530:147210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147210>
121. Berretti E, Longhi M, Atanassov P, et al (2021) Platinum group metal-free Fe-based (Fe[sbnd]N[sbnd]C) oxygen reduction electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. Curr Opin Electrochem 29
122. Zhang L, Pang D, Cao X, et al (2022) Phosphorus modified hollow, porous Nickel-Cobalt oxides nanocubes with heterostructure for oxygen evolution reaction in alkaline. J Alloys Compd 925:166338. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166338>

123. Zhang L, Pang D, Cao X, et al (2022) Phosphorus modified hollow, porous Nickel-Cobalt oxides nanocubes with heterostructure for oxygen evolution reaction in alkaline. *J Alloys Compd* 925:.. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166338>
124. Li SF, Li X, Yan D (2024) NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrocatalyst Doped with Phosphorus for Improved Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl Nano Mater* 7:13358–13366. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c01861>
125. Chu W, Shi Z, Hou Y, et al (2020) Trifunctional of Phosphorus-Doped NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Materials for Asymmetric Supercapacitor, Oxygen Evolution Reaction, and Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:2763–2772. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13182>
126. Dai W, Bai X, Zhu YA, et al (2021) Surface reconstruction induced in situ phosphorus doping in nickel oxides for an enhanced oxygen evolution reaction. *J Mater Chem A Mater* 9:6432–6441. <https://doi.org/10.1039/d0ta10925h>
127. Gayathri A, Kiruthika S, Selvarani V, et al (2022) Evaluation of iron-based alloy nanocatalysts for the electrooxidation of ethylene glycol in membraneless fuel cells. *Fuel* 321:124059. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124059>
128. Galindo-De-La-Rosa J, Moreno-Zuria A, Vallejo-Becerra V, et al (2016) Stack air-breathing membraneless glucose microfluidic biofuel cell. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Institute of Physics Publishing
129. Ortiz-Ortega E, Díaz-Patiño L, Bejar J, et al (2020) A Flow-Through Membraneless Microfluidic Zinc-Air Cell. *ACS Appl Mater Interfaces* 12:41185–41199. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08525>
130. Selvarani V, Kiruthika S, Jayaprakash P, Muthukumaran B (2024) Enhanced ethylene glycol oxidation in membraneless fuel cells: Comparative analysis of nickel alloy nanocatalysts. *Int J Hydrogen Energy* 77:441–449. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.143>
131. Wang W, Li X, Cheng Y, et al (2023) An effective PtPdAuCuFe/C high-entropy-alloy applied to direct ethylene glycol fuel cells. *J Taiwan Inst Chem Eng* 143:.. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104714>
132. López-Coronel A, Ortiz-Ortega E, Torres-Pacheco LJ, et al (2019) High performance of Pd and PdAg with well-defined facets in direct ethylene glycol microfluidic fuel cells. *Electrochim Acta* 320:.. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134622>
133. Daniel John Seale Sandbeck (2020) *On the Dissolution of Platinum: From Fundamental to Advanced Catalytic Materials*. Friedrich-Alexander-Universität
134. Béjar J, Espinosa-Magaña F, Avelar J, et al (2023) Rational design of nitrogen-doped carbon nanotubes by defect engineering for Zn-air batteries with high performance. *Carbon N Y* 204:411–426. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.048>

# **ANEXOS**

## ANEXO 1: Resultados de las deconvoluciones de los espectros XPS

Tabla A1. Resultados de las deconvoluciones para O1s en NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI	Pos.	FWHM	Área	%Área
M-O	529.17	1.33	4504.49	26.43
H-O	530.15	1.57	4123.83	24.19
Ov	531.45	1.57	3994.17	23.43
OH <sub>ads</sub>	533.04	2.23	4422.64	25.95
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub>	Pos.	FWHM	Área	%Área
M-O	529.27	1.55	5539.1	32.06
H-O	530.53	1.87	3118.51	18.05
Ov	531.75	1.87	5101.37	29.53
OH <sub>ads</sub>	533.32	1.87	3517.81	20.36
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub>	Pos.	FWHM	Área	%Área
M-O	529.33	1.74	6992.44	31.14
H-O	530.66	1.97	1711.74	7.62
Ov	531.79	2.39	10450.23	46.54
OH <sub>ads</sub>	533.63	1.56	3301.36	14.7
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG	Pos.	FWHM	Área	%Área
M-O	528.97	1.19	5231.09	27.36
H-O	529.92	1.19	3803.13	19.89
Ov	531.22	1.88	6898.49	36.09
OH <sub>ads</sub>	533.07	1.85	3183.96	16.66
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI/N-CNTG	Pos.	FWHM	Área	%Área
M-O	529.38	1.61	1873.42	22.99
H-O	530.89	1.61	1523.45	18.7
Ov	531.88	1.61	2172.25	26.66
OH <sub>ads</sub>	533.34	1.98	2579.17	31.65
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG	Pos.	FWHM	Área	%Área
M-O	529.32	1.5	2239.79	26.69
H-O	530.44	1.14	574.04	6.84
Ov	531.61	2.17	3075.93	36.65
OH <sub>ads</sub>	533.34	2.5	2502.42	29.82

**Tabla A2.** Relación en área entre los picos  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  para Co 2p y Ni 2p, y la separación entre estos ( $\Delta$ ) para los materiales  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

Material	Co2p		Ni2p	
	$\Delta$ Peak		$\Delta$ Peak	
	$2p_{1/2}-2p_{3/2}$ (eV)	$2p_{3/2}/2p_{1/2}$	$2p_{1/2}-2p_{3/2}$ (eV)	$2p_{3/2}/2p_{1/2}$
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI</b>	15.05	2.27	17.83	1.88
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub></b>	15.18	2.29	17.81	1.89
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>DI/N-CNTG</b>	15.25	2.26	17.49	1.94
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>33</sub>/N-CNTG</b>	15.09	2.17	17.67	1.87
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG<sub>66</sub></b>	15.38	2.22	17.92	2.01
<b>NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>EG</b>	15.41	2.18	17.36	1.84

**Table A3.** Resultados de las deconvoluciones para Co2p en los materiales de  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

Co2p	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub>	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub>	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI /N-CNTG	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG
<b>2P<sub>3/2</sub> Co<sup>3+</sup></b>	<b>779.80</b>	<b>779.75</b>	<b>779.77</b>	<b>779.77</b>	<b>779.83</b>	<b>779.85</b>
Área	11681.41	9170.58	11519.78	13582.08	3048.76	3716.25
FWHM	2.50	2.50	2.50	2.50	2.62	2.56
<b>2P<sub>3/2</sub> Co<sup>2+</sup></b>	<b>782.02</b>	<b>781.91</b>	<b>782.02</b>	<b>782.02</b>	<b>782.05</b>	<b>782.03</b>
Área	4475.70	3462.34	4654.38	5448.59	1114.68	1275.43
FWHM	2.62	2.68	2.65	2.66	2.63	2.61
<b>Shake Up</b>	<b>786.68</b>	<b>785.92</b>	<b>786.32</b>	<b>786.08</b>	<b>786.17</b>	<b>786.12</b>
Área	3952.55	3307.64	3724.66	5342.92	1236.66	1393.14
FWHM	6.38	6.72	6.01	6.58	6.50	6.55
<b>2P<sub>1/2</sub> Co<sup>3+</sup></b>	<b>794.93</b>	<b>794.94</b>	<b>794.90</b>	<b>794.90</b>	<b>794.94</b>	<b>794.97</b>
Área	4514.65	3839.38	4503.90	5315.23	1114.94	1454.37
FWHM	2.50	2.50	2.48	2.47	2.62	2.56
<b>2P<sub>1/2</sub> Co<sup>2+</sup></b>	<b>797.08</b>	<b>797.29</b>	<b>797.21</b>	<b>797.08</b>	<b>797.06</b>	<b>797.13</b>
Área	2142.23	1600.00	2250.92	2948.97	605.20	656.29
FWHM	2.62	2.68	2.65	2.65	2.64	2.57
<b>Shake Up</b>	<b>803.65</b>	<b>803.03</b>	<b>803.94</b>	<b>803.84</b>	<b>803.81</b>	<b>803.90</b>
Área	3492.45	2522.43	3635.77	4174.53	1043.24	1142.49
FWHM	6.55	6.74	6.96	6.42	6.69	6.64



**Tabla A4.** Resultados de las deconvoluciones para Ni2p en los materiales de NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ni2p	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub>	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>66</sub>	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DI /N-CNTG	NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> EG <sub>33</sub> /N-CNTG
<b>2P<sub>3/2</sub> Ni<sup>2+</sup></b>	<b>854.22</b>	<b>854.19</b>	<b>854.31</b>	<b>854.29</b>	<b>854.45</b>	<b>854.32</b>
Área	5163.28	4665.50	4657.36	5191.73	990.71	1615.91
FWHM	2.12	2.12	2.11	2.12	2.12	2.12
<b>2P<sub>3/2</sub> Ni<sup>3+</sup></b>	<b>855.90</b>	<b>855.81</b>	<b>855.86</b>	<b>855.85</b>	<b>855.91</b>	<b>855.90</b>
Área	4948.46	4334.75	4795.67	5830.65	938.75	1564.62
FWHM	2.13	2.12	2.13	2.12	2.12	2.13
<b>Shake Up</b>	<b>861.11</b>	<b>861.08</b>	<b>861.10</b>	<b>861.10</b>	<b>861.13</b>	<b>861.15</b>
Área	9671.43	8222.18	9067.93	10856.99	1767.80	3118.95
FWHM	6.42	6.29	6.45	6.50	6.31	6.14
<b>2P<sub>1/2</sub> Ni<sup>2+</sup></b>	<b>871.80</b>	<b>871.90</b>	<b>871.80</b>	<b>871.81</b>	<b>872.11</b>	<b>871.89</b>
Área	2183.23	1897.74	2104.09	2255.69	393.70	720.37
FWHM	2.17	2.12	2.12	2.11	2.13	2.19
<b>2P<sub>1/2</sub> Ni<sup>3+</sup></b>	<b>873.50</b>	<b>873.43</b>	<b>873.50</b>	<b>873.50</b>	<b>873.51</b>	<b>873.50</b>
Área	1973.65	1718.51	2190.04	2515.91	342.41	653.76
FWHM	2.12	2.13	2.13	2.11	2.12	2.13
<b>Shake Up</b>	<b>879.67</b>	<b>879.47</b>	<b>879.67</b>	<b>879.41</b>	<b>879.73</b>	<b>879.42</b>
Área	8084.25	5964.63	6823.82	7915.88	925.60	2127.00
FWHM	8.20	6.64	6.77	6.80	6.28	6.38

## ANEXO 2: Evaluación de la reacción catódica en medio ácido.

### *Síntesis de los catalizadores utilizados para la reacción de reducción de oxígeno (ORR)*

Con el objetivo de entender la reacción global que se lleva a cabo en la celda de combustible, se procedió a sintetizar dos catalizadores a utilizar como cátodos. El material base a utilizar como parámetro de comparación por excelencia el Pt/C y un material libre de materiales nobles como el N-P-C.

- La síntesis de Pt/C se realizó siguiendo la metodología reportada previamente en el grupo de trabajo [132]. Se preparó una solución de 0.1 g de polivinilpirrolidona (PVP, MW: 44,000) y 0.025 g de ácido ascórbico disueltos en 8 mL de agua desionizada, y se vertió en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 25 mL, calentado a 80 °C. La temperatura inicial del matraz es de 10°C ajustada mediante un recirculador, la solución se mantiene a agitación magnética constante. A la solución se adiciona 0.056 g de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en 3 mL de agua desionizada, y esta solución se añade al matraz cuando alcanza la temperatura deseada (80 °C). Se adiciona carbón Vulcan XC-72 activado (C) en una relación molar de 4 a 1 con respecto al Pt, manteniéndose agitación magnética durante 3 horas para asegurar una reducción completa de los iones de Pt.
- Síntesis de Polianilina (PANi) calcinada y dopada con fosforo y nitrógeno denominado (P-N-C); se realizó mediante polimerización por reducción química mezclando 5.384 mL de ácido fítico ( $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ ), 318  $\mu\text{L}$  de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 536  $\mu\text{L}$  de anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), en 30 mL de agua desionizada conteniendo 2.04 g de persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) a 10°C.

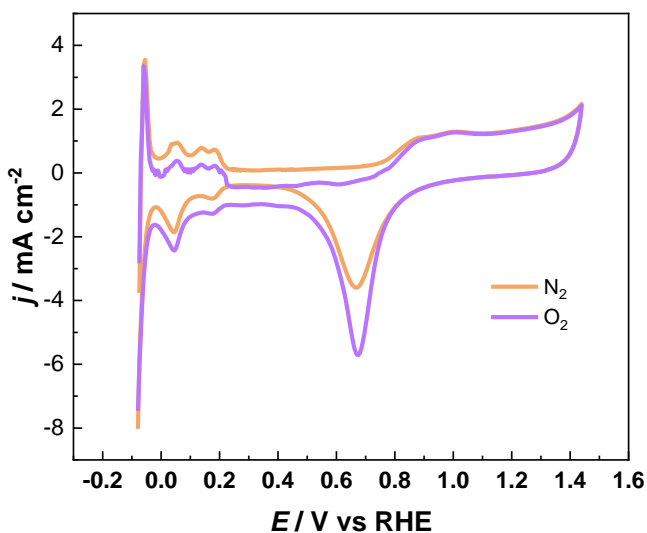
La solución se mantuvo en continua agitación por 6 horas e inmediatamente se procede a realizar 3 lavados con agua desionizada centrifugando a 4000 rpm. El material sintetizado se lleva al horno de secado por 12 horas a 100°C. La P-N-C se llevó a calcinación a 800°C con atmosfera controlada de nitrógeno por 2 horas en un horno tubular con posterior enfriamiento lento dentro del horno.

El paso final fue la funcionalización del material, se llevó a cabo mediante el aumento de defectos superficiales del material disolviéndolo en una solución de

10 mL de 1M hidróxido de potasio (KOH), 10 mL de 0.1 M ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y 1 mL de ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) durante 12 horas a temperatura ambiente. El material fue llevado a centrifugado y lavado para su posterior uso.

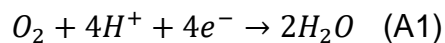
### **Evaluación electroquímica de la ORR**

Se realizó el análisis del platino soportado en carbono Vulcan (Pt/C) para entender la reacción de media celda electroquímica que acompaña a la oxidación del etilenglicol en la celda de combustible. En la figura A1 se presenta la voltamperometría cíclica en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con atmosferas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a una velocidad de barrido de 20 mV/s.



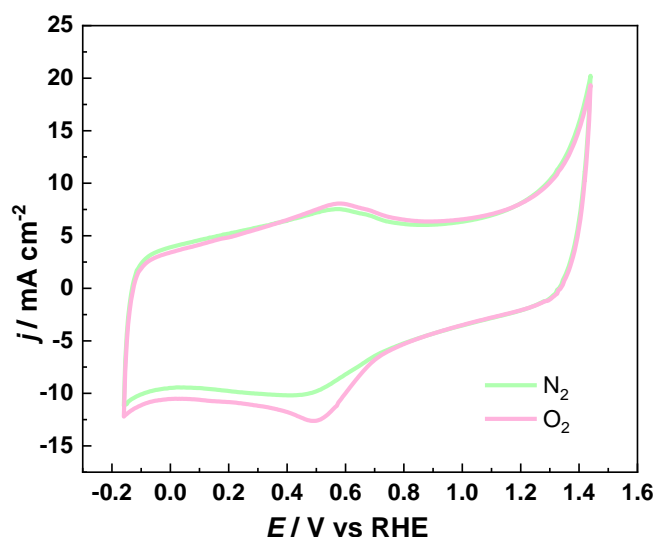
**Figura A1** Perfiles de Pt/C en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con atmosferas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

Entre los potenciales de 0.5 V a 1.0 V se aprecia el pico de reducción del oxígeno, característico en los metales nobles Pt y Pd por encontrarse lo más cercano posible al valor termodinámico de 1.229 V vs RHE para la ORR en medio ácido ecuación A1.



En la figura A1, se aprecia el aumento de la densidad de corriente desde -3.57 hasta -5.70 mA cm<sup>-2</sup> para el perfil típico de Pt/C con nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El aumento del oxígeno disuelto en la solución acida, genera un aumento considerablemente de la zona de reducción de oxígeno, un aumento de la zona resistiva de la doble capa y de los sistemas de adsorción y desorción de Hidrogeno [133].

Con el ánimo de reducir la carga de metales nobles, se utilizó un material carbonoso con alto grado de defectología en la superficie como lo es el Carbón dopado con fosforo y nitrógeno (P-N-C), proveniente de la síntesis de la polianilina (PANi) con agentes dopantes y su posterior calcinación. En la figura A2, se evidencia el perfil característico de los materiales carbonosos en medio acido. Para el caso del voltamperograma de la figura verde, al utilizar nitrógeno se aprecia las reacciones redox de los grupos quinona e hidroquinona. Mientras al incrementar el oxígeno disponible en la solución de 0.5 M de ácido sulfúrico, se observa un aumento de la corriente catódica de -10.05 a -12.57 mA cm<sup>-2</sup> y un potencial de inicio de reacción cerca de 0.72 V vs RHE.



**Figura A2** Perfiles de C dopado con P y N en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con atmosferas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

La evaluación de la ORR sobre las superficies de Pt/C y P-N-C, se realizó en el rango de potenciales electroquímicos desde 0.5 V hasta 1.1 V vs RHE para el metal noble y de 0.25 a 0.9 V para el material carbonoso, mediante voltamperometrías lineales (LSV) que se pueden apreciar en la figura A3. Utilizando una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> y

velocidades de rotación de 400 a 2400 rpm, observándose un aumento proporcional de la densidad de corriente, siguiendo la ecuación de Koutecky–Levich, ecuación A2. En la cual, el inverso de la densidad de corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular.

$$\frac{1}{j_i} + \frac{1}{j_k} = \frac{1}{0.62nFD_o^{2/3} \nu^{-1/6} C_o} \omega^{-1/2} \quad (A2)$$

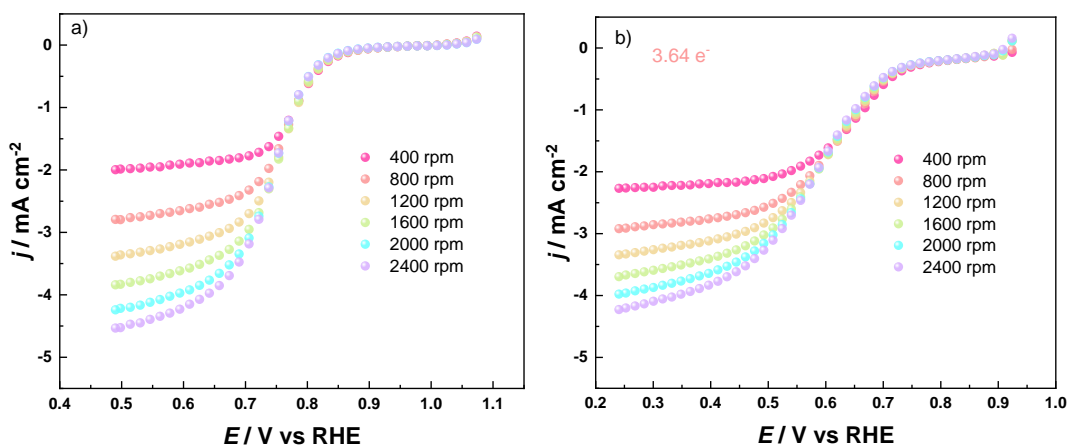


Figura A3 LSV de ORR en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 5 mV s<sup>-1</sup> para los catalizadores. a) Pt/C y b) P-N-C

Para el caso del catalizador carbonoso P-N-C, se aprecia la linealidad del inverso de la densidad de corriente limite vs la raíz de la velocidad angular como se plasma en la figura A4. Los electrones transferidos y calculados para esta reacción son de 3.64, cercanos a la ruta de reacción favorable y deseada de 4 e<sup>-</sup> transferidos apreciados en la ecuación A1.

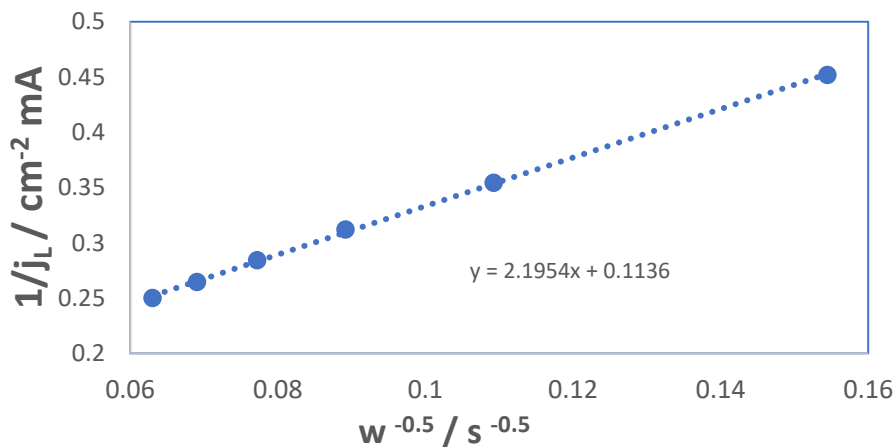
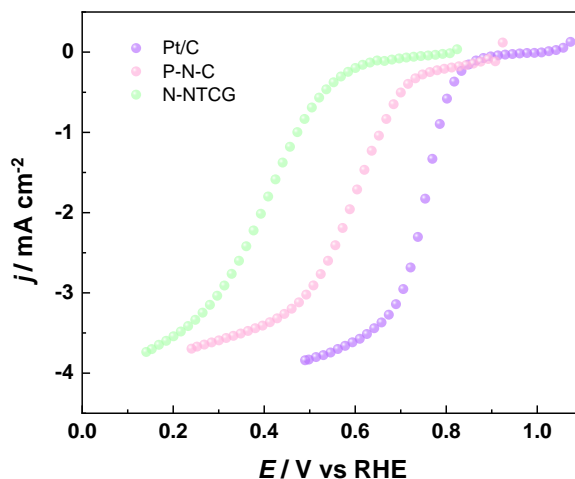


Figura A4. Curva de tendencia entre el inverso de la densidad de corriente limite vs la raíz de la velocidad angular, para la ORR sobre P-N-C a 0.34 V vs RHE.

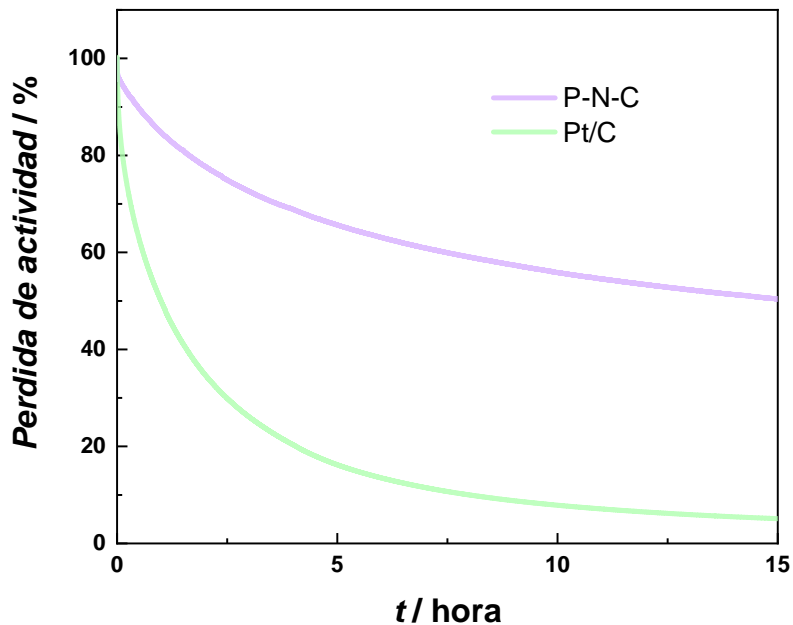
En forma comparativa, se graficaron en la figura A5 las voltamperométricas de los dos materiales Pt/C y P-N-C a 1600 RPM, encontrándose similares densidades de corriente límite ( $-4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) con un desplazamiento del potencial de inicio de reacción de cerca de 0.11 V hacia potenciales más negativos para el material carbonoso.



*Figura A5 LSV comparativa de los materiales evaluados para la ORR en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

La evaluación de la ORR descrita previamente, se realizó de igual forma para el soporte carbonoso N-CNTG que se ha utilizado para la oxidación de EG, evidenciándose una menor cinética de reacción con cerca de 2.65 e- transferidos y un menor potencial de inicio de reacción en cerca 0.60 V vs RHE, 0.15 V menos que el onset para la electrocatálisis de P-N-C, demostrando el excelente comportamiento como catalizador de la ORR.

Posteriormente, se procedió a evaluar la estabilidad electrocatalítica del material libre de materiales nobles P-N-C en relación con el Pt/C. Esta fue realizada mediante el ensayo de cronoamperometría, efectuado al potencial de pico medio  $E_{1/2}$ . En la gráfica de la figura A6, se distingue un comportamiento superior para el material carbonoso al transcurrir 15 horas de continua reducción de oxígeno. Se observa una disminución en la pérdida de corriente de cerca del 50% para el caso del material carbonoso, mientras para el Pt/C es de tan solo 15%. La pérdida de estabilidad se puede atribuir a la remoción de la tinta catalítica del carbón vítreo, siendo más severa para el Pt/C [134].



*Figura A6 % de pérdida de estabilidad electroquímica de Pt/C y P-N-C mediante CA en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

En resumen, se evidenció un muy buen comportamiento electrocatalítico para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) por parte de un material libre de metales nobles como lo es la polianilina calcinada y dopada con fósforo y nitrógeno (P-N-C), obteniéndose densidades de corriente de  $-4 \text{ mA cm}^{-2}$ , un  $E_{\text{onset}}$  de 0.78 V vs RHE a tan solo 0.1 V del material noble de referencia Pt/C y una cinética con 3.64 e- transferidos.