

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
..... (9X]hres)

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín (Editores).

Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 2016. ISBN: 978-84-7993-309-8. Enlace: <http://hdl.handle.net/10334/3626>

CAPÍTULO VI

Uso de materiales de carbón para el almacenamiento y la producción de energía

H. García Rosero,¹ E. Bailón García,¹ F. Carrasco Marín¹ y Miguel Ángel Álvarez Merino²

1. Introducción

La creciente demanda del consumo energético que se ha generado en los últimos años como consecuencia del desarrollo industrial, ha puesto en evidencia la ineficacia de los sistemas actuales de suministro, los cuales se basan principalmente en fuentes combustibles de origen fósil como el carbón, el petróleo y el gas natural, para satisfacer dichos requerimientos; fuentes que no son renovables y cuyas reservas se prevé, no serán suficientes para satisfacer la creciente demanda energética.

La disminución en las reservas de las fuentes energéticas de origen fósil (British Petroleum, 2013), las constantes fluctuaciones en el precio del mercado (especialmente en el caso del petróleo), las dificultades en el proceso de explotación de estos recursos y el creciente interés por el cuidado del medio ambiente, han enfocado los esfuerzos hacia la búsqueda de

1. Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada. Fuentenueva s/n, Granada, España

2. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, Jaén, España.

nuevas fuentes energéticas renovables, más amigables con el ambiente.

En el informe presentado por la Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés) (International Energy Agency, 2014), se demuestra la gran dependencia por las fuentes energéticas de origen fósil a nivel mundial y su variación entre los años 1973 a 2012 (Figura 1), aunque merece la pena resaltar el incremento que ha tenido la búsqueda de nuevas fuentes energéticas capaces de reemplazar al convencional petróleo.

Entre estas nuevas fuentes energéticas destacan los biocombustibles, que ocupan un 10% del consumo mundial y que han demostrado un buen desempeño en su aplicación industrial, pero han puesto en entredicho temas como la seguridad alimentaria debido, principalmente, al encarecimiento de los precios de los productos de consumo básico, sin mencionar los problemas generados a partir de la implementación de sistemas de monocultivos destinados para procesos de siembra, constituyéndose en un nuevo reto para mantener en equilibrio la estrecha relación entre progreso y sostenibilidad.

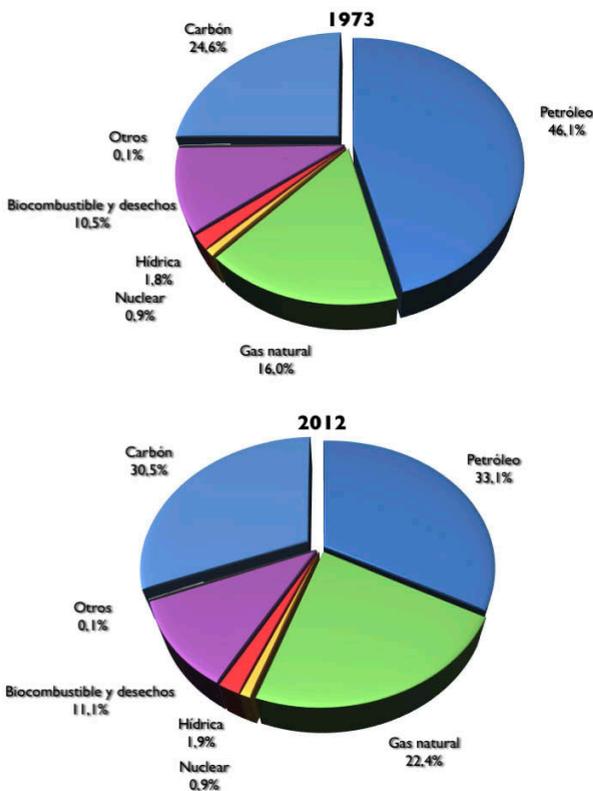


Figura 1. Origen de las principales fuentes de energía utilizadas en el mundo.

Los informes generados tras el Intergovernmental Panel On Climatic Change (IPCC) (Mastrandrea et al., 2015), han puesto en evidencia que nos enfrentamos a un fenómeno como el cambio climático, el cual es una realidad y según dicho informe se ve ampliamente influenciado por la acción del hombre.

Por lo anteriormente expuesto, se ha planteado el uso de fuentes energéticas, no sólo más económicas, sino más respetuosas con el medio ambiente entre las que merece la pena destacar la solar, eólica, geotérmica e hídrica. Sin embargo, la implementación de las energías obtenidas a partir de fuentes renovables en los sistemas eléctricos, presenta un gran inconveniente debido al intermitente acceso que se posee a éstas, ocasionando fluctuaciones perjudiciales que pueden ocasionar pérdidas millonarias a nivel industrial.

Con el propósito de realizar un uso eficiente y sostenible de la energía obtenida a partir de fuentes renovables es necesario el almacenamiento de energía durante los picos de producción, para ser posteriormente utilizada durante las horas de alta demanda energética, y de esta manera, garantizar un suministro eléctrico adecuado acorde con las necesidades del momento. Por tal razón, se han desarrollado unos dispositivos capaces de almacenar energía eléctrica en el interior de su estructura durante los picos de producción y así, disminuir el consecuente desperdicio energético. Dichos sistemas de almacenamiento y conversión de energía incluyen a las baterías, las celdas de combustible y los supercondensadores.

2. Procesos de almacenamiento de energía

Los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica pueden clasificarse principalmente de acuerdo con el mecanismo de almacenamiento que utilizan: i) indirecto,

en el caso de las baterías; en forma de energía química potencialmente disponible con el correspondiente proceso de oxidación-reducción de las especies electroquímicamente activas donde los reactivos liberan cargas que pueden desarrollar trabajo eléctrico y fluyen entre dos electrodos como consecuencia de la existencia de una diferencia de potencial entre ambos y ii)directo, de manera electrostática como cargas positivas y negativas en los electrodos en el caso de los condensadores (Conway, 1999).

Procesos de tipo farádico (almacenamiento directo), que involucran la transferencia de carga a través de las interfaces electrodo-electrolito, producen reacciones tipo redox, cambiando como consecuencia la estructura molecular o cristalina de las especies involucradas.

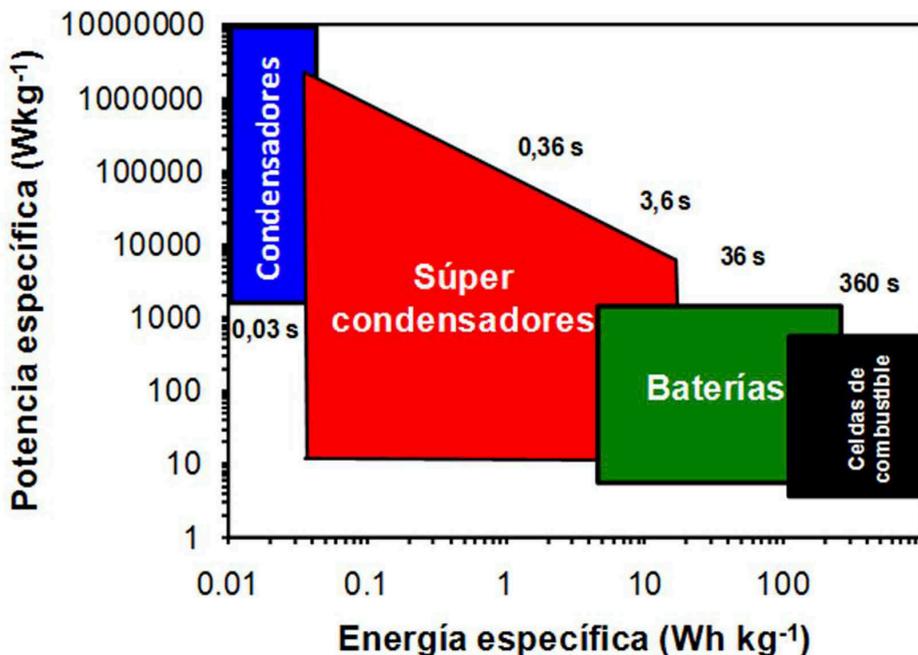


Figura 2. Diagrama de Ragone de los principales dispositivos de almacenamiento de energía.

Los condensadores funcionan mediante procesos no farádicos, por lo que idealmente no se presentan mayores cambios en el material del electrodo y su proceso de almacenamiento de energía es mucho más rápido que el realizado por las baterías, por lo cual, a pesar de poseer generalmente densidades de energía más bajas que las de las baterías, los EDLC presentan mayores densidades de potencia, como se muestra en el diagrama de Ragone (Figura 2). En el diagrama, se relacionan las densidades de energía y potencia específica de la mayoría de los dispositivos de almacenamiento de energía comúnmente usados. No se busca reemplazar el uso de las baterías sino incorporar el uso de ambos sistemas para desarrollar dispositivos más eficientes.

De igual manera, pueden presentarse situaciones intermedias en los que tiene lugar la transferencia de carga de tipo farádico, pero teniendo en cuenta las condiciones termodinámicas que gobiernan el sistema el potencial del electrodo es casi una función continua de la cantidad de carga (q) de tal manera que la derivada dq/dV aumenta. Este fenómeno es equivalente y medible como capacidad, denominándose pseudocapacitancia.

3. Dispositivos de almacenamiento de energía

3.1. Baterías

Las baterías, dispositivos de almacenamiento de energía comúnmente utilizados en la industria del automóvil, equipos médicos y quirúrgicos, fuentes de potencia, aplicaciones aeroespaciales, dispositivos portátiles, entre otras. Están formadas por una celda galvánica o un conjunto de ellas unidas en serie para generar altos voltajes (Tarascon and Armand, 2001).

Una batería está compuesta por un electrodo positivo (cátodo), un electrodo negativo (ánodo) y una disolución electrolítica que contiene sales disociadas, permitiendo el intercambio de iones entre las especies que componen el material del electrodo (Figura 3). Cuando los electrodos se conectan externamente, las reacciones químicas ocurren de forma simultánea en ambos electrodos con la consecuente liberación de electrones, constituyendo una corriente eléctrica en el sistema. Entre las baterías recargables disponibles actualmente en el mercado se encuentran ion-litio, níquel-hidruro metálico y níquel-cadmio, entre las cuales las baterías de ion-litio, así como otras baterías basadas en litio presentan las mayores densidades energéticas (Winter and Brodd, 2004b).

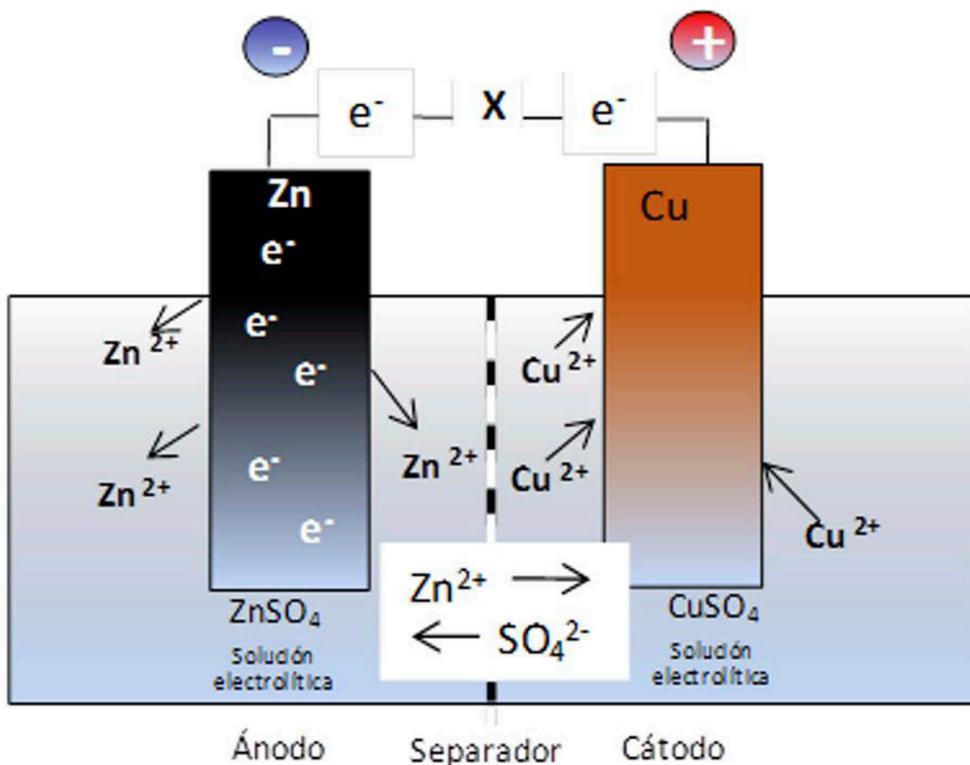


Figura 3. Representación esquemática de una pila de Daniell.

En las baterías, la energía eléctrica es generada por la conversión de energía química mediante reacciones tipo redox que se presentan en el ánodo (electrodo más negativo) y en el cátodo (electrodo positivo). Entre los sistemas de almacenamiento de energía, las baterías son las más comercializadas.

3.2. Condensadores

Los condensadores son dispositivos de almacenamiento de energía, comúnmente utilizados en unidades como los teléfonos móviles y sintonizadores de radio. En un condensador, cuyo mecanismo de almacenamiento de energía es directo, solo se establece un exceso o déficit de cargas electrostáticas que se establece en las placas del condensador durante el proceso de carga y que se revierte durante la descarga, lo cual no involucra cambios químicos de las especies.

Debido a desventajas como la baja densidad de almacenamiento de energía, la alta velocidad de autodescarga en comparación con las baterías convencionales, los tiempos cortos de disponibilidad de potencia entre otras, los condensadores son inadecuados como fuente primaria de energía, por ejemplo, en su aplicación en vehículos eléctricos. Sin embargo, sus características los hacen idóneos en aplicaciones como el almacenamiento temporal de energía y respuesta a la demanda repentina de energía, elevando el voltaje del sistema.

| Tipo de condensador | Dieléctrico | Constante dieléctrica e | Esesor del dieléctrico d (μm) |
|--|---------------------|-------------------------|--|
| Condensador de aluminio electrolítico | Óxido de aluminio | 7-10 | (0,0013~0,0015/V) |
| Condensador electrolítico de tántalo | Óxido de tántalo | 24 | (0,001~0,0015/V) |
| Condensador de lámina (metalizado) | Lámina de poliester | 3,2 | 0,5~2 |
| Condensador cerámico (Clase de alta constante dieléctrica) | Titanato de bario | 500~20,000 | 2~3 |
| Condensador cerámico (clase compensación de temperatura) | Óxido de titanio | 15 ~250 | 2~3 |

Tabla 1. Constantes dieléctricas y esesor mínimo de dieléctricos usados en varios tipos de condensadores.

3.2.1. Clases de condensadores

Condensadores electrostáticos

Un condensador electrostático normalmente está compuesto por dos placas paralelas (electrodos metálicos) separados por un dieléctrico. El dieléctrico es un material no conductor que se encuentra entre las placas metálicas (Figura 4). La Tabla 1 presenta algunos de los materiales dieléctricos comúnmente utilizados en el diseño de condensadores.

El voltaje de trabajo del condensador depende de la fortaleza del material dieléctrico. La capacidad del condensador se

medida en faradios (F) y puede definirse como la relación de la carga total en culombios (Q) en cada electrodo y la diferencia de potencial (V) existente entre las placas del condensador. Esta relación puede expresarse mediante de la siguiente manera:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{2} C(V_i^2 - V_f^2) \quad (3)$$

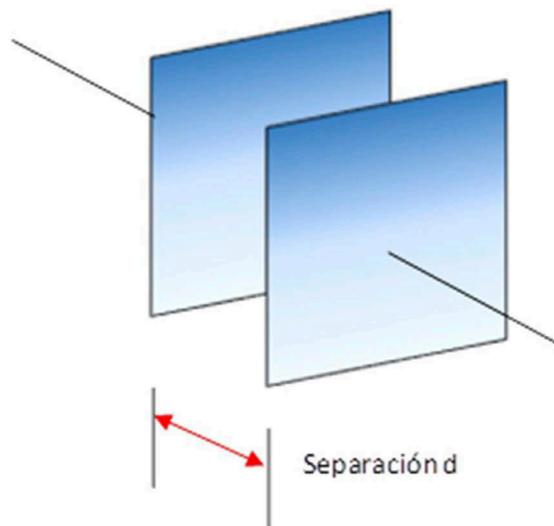


Figura 4. Esquema de un condensador paralelo.

La permitividad eléctrica del vacío (separador del condensador electrostático) es:

$$\epsilon_0 = 8,44 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1} \quad (4)$$

Condensador electrolítico

A diferencia de los condensadores electrostáticos, los electrolíticos tienen una sal conductora que se encuentra en contacto con los electrodos (Figura 5). Entre este tipo de condensadores hay que resaltar los constituidos por dos láminas de aluminio (cátodo y ánodo), papel electrolítico, electrolito y una delgada capa de óxido de aluminio que se forma en la superficie de la lámina que actúa como ánodo, de acuerdo con el esquema que se presenta a continuación:

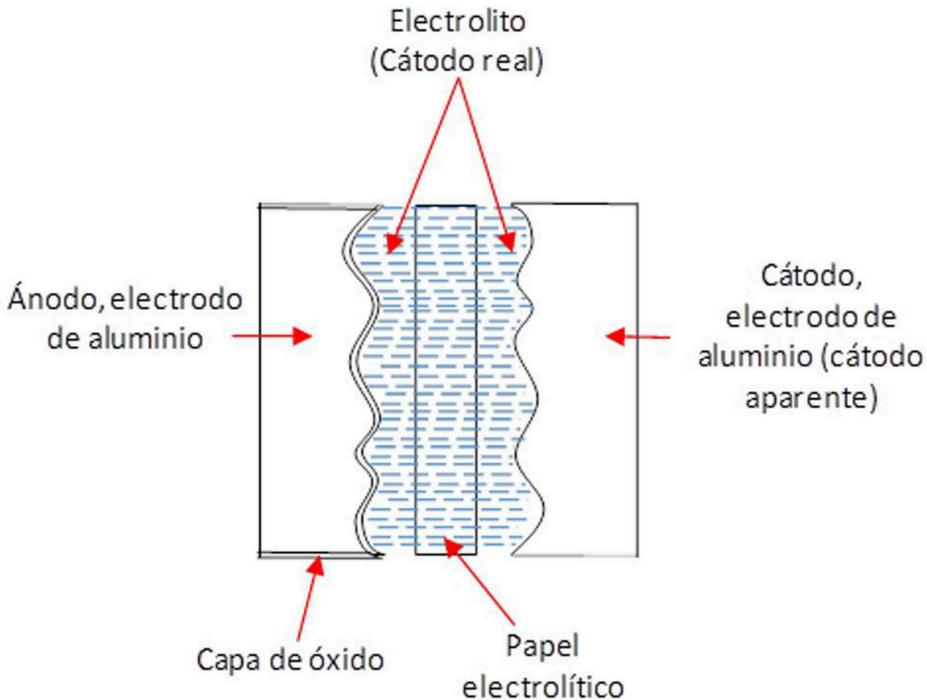


Figura 5. Estructura de un condensador electrolítico de aluminio.

El valor de la capacidad de un condensador del tipo electrolítico puede obtenerse a partir de la ecuación:

$$C = 8,855 \times 10^{-9} \frac{\epsilon S}{d} (\mu F) \quad (5)$$

Donde

C es la capacidad del condensador
 ϵ , la constante dieléctrica del dieléctrico,
S, el área superficial (cm^2) del dieléctrico y
d, el espesor del dieléctrico.

De acuerdo con lo anterior, si se desean obtener altos valores de capacidad, tanto la constante dieléctrica como el área superficial deben de aumentar, mientras que el espesor deberá ser lo menor posible.

Condensadores electroquímicos

Los condensadores electroquímicos también denominados, como súper-condensadores, ultra-condensadores o condensadores de doble capa eléctrica (EDLC por su sigla en inglés), son dispositivos que acumulan cargas eléctricas en la doble capa eléctrica que se forma en la interfase electrodo-electrolito, principalmente por fuerzas electrostáticas; sin transferencia de electrones, lo cual indica que idealmente no hay cambios en la naturaleza química de las especies involucradas (Kang et al., 2008), aunque pueden ocurrir algunas reacciones superficiales de óxido-reducción, están limitadas a una o dos capas sobre la superficie del electrodo (Conway, 1999).

El primer condensador electroquímico fue patentado en 1957 por General Electric Company, quienes diseñaron un dispositivo basado en el modelo de almacenamiento de energía eléctrica en la doble capa, propuesto inicialmente por Helmholtz; a partir de entonces, se han diseñado una serie de dispositivos para el almacenamiento de energía entre los que merece la pena destacar los dispositivos presentados en la Tabla 2 (Sharma and Bhatti, 2010):

| Compañía | Nombre del dispositivo | País | Voltaje de operación (V) | Capacidad (F) |
|-----------|------------------------|---------------|--------------------------|---------------|
| AVX | Bestcap | USA | 3,5-12 | 0,022-0,56 |
| Cap XX | Super Capacitor | Australia | 2,25-4,5 | 0,09- 2,8 |
| Copper | Powerstor | USA | 2,5-5,0 | 0,47-50 |
| ELNA | Dynacap | USA | 2,5- 6,8 | 0,033- 100 |
| ESMA | Capacitor modules | Rusia | 12- 52 | 100- 8000 |
| EPCOS | Ultra- Capacitor | USA | 2,3-2,5 | 5- 5000 |
| Evans | Capattery | USA | 5,5-11 | 0,01-1,5 |
| KoldBan | Kapower | USA | 12 | 1000 |
| Maxwell | Boostcap | USA | 2,5 | 1,6-2600 |
| NEC | Super capacitor | Japón | 3,5-12 | 0,01- 6,5 |
| Nesscap | EDLC | Corea del Sur | 2,7 | 10- 5000 |
| Panasonic | Gold capacitor | Japón | 2,3- 5,5 | 0,1- 2000 |

Tabla 2. Condensadores comercialmente disponibles, voltaje de operación y capacidad de almacenamiento de energía.

Debido a las características que presentan en cuanto a densidades de energía y potencia, los condensadores electroquímicos son objeto de estudios en aplicaciones como los vehículos eléctricos, mejora de la calidad de la distribución de potencia, mejora del desempeño de las baterías, fuentes de alimentación de portátiles y aplicaciones de fuentes de energía renovable (Sharma and Bhatti, 2010). Un condensador electroquímico está compuesto por dos electrodos, uno de los cuales se encuentra cargado negativamente con respecto al otro, dos colectores metálicos y un separador poroso que impide el contacto electrónico entre los materiales conductores (Figura 6). Los EDLC tienen mayor potencia específica pero su energía específica es menor en comparación con la mayoría de las baterías.

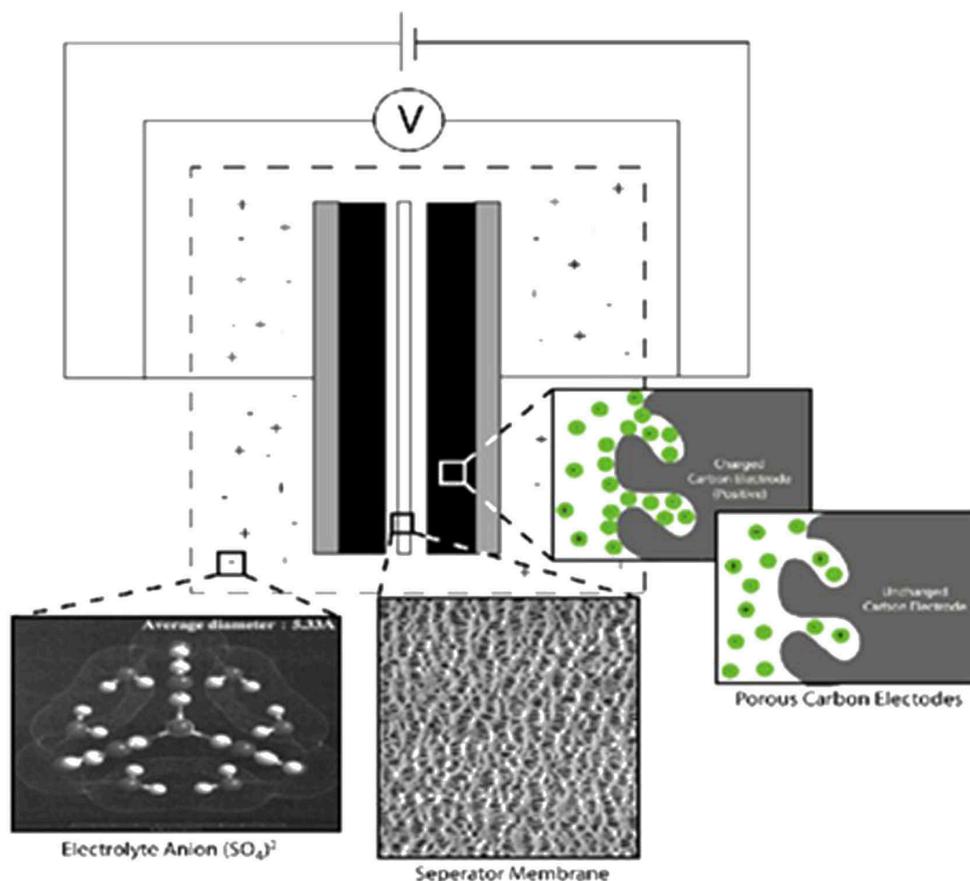


Figura 6. Representación de un condensador electroquímico a base de carbón.

Debido a que el almacenamiento en la doble capa es un fenómeno netamente superficial, la selección del material del electrodo juega un papel importante en la determinación de las propiedades electroquímicas del dispositivo; de tal manera se describe el uso de carbón, óxidos metálicos, polímeros conductores y materiales híbridos (Frackowiak, 2007; Choudhury et al., 2009; Chen et al., 2010; Liu et al., 2010; Li et al., 2012).

La selección de un electrolito específico es otro factor determinante en el diseño de un condensador que afecta de forma directa en la elección del material del electrodo, ya que será este factor el que determine el voltaje de operación de la celda electroquímica a partir de su voltaje de descomposición, el cual es de $\sim 1,23$ V en el caso de electrolitos acuosos (Pandolfo and Hollenkamp, 2006; Sharma and Bhatti, 2010). Entre los electrolitos comúnmente usados se encuentran los acuosos como el ácido sulfúrico o el hidróxido de potasio, ampliamente utilizados debido a su alta conductividad iónica y bajo costo; orgánicos como el acetonitrilo o propilen carbonato o líquidos iónicos (Galinski et al., 2006; Zapata-Benabithé et al., 2013b); también se describe el uso de algunos electrolitos poliméricos implementados en los sistemas con el propósito de mejorar la seguridad y el desempeño de los mismos (Choudhury et al., 2009).

3.3. Diferencia entre baterías y condensadores

Como se mencionó anteriormente, el almacenamiento de energía eléctrica puede tener lugar principalmente mediante dos formas: directa o indirectamente. En las baterías la energía eléctrica es almacenada indirectamente en forma de energía química potencialmente disponible, en donde se liberan cargas capaces de producir trabajo eléctrico, estas cargas se generan a partir de los proceso de óxido-reducción de tipo farádicos y fluyen entre dos electrodos con diferencia de potencial. En los condensadores el almacenamiento de energía ocurre de forma electrostática mediante la acumulación de cargas eléctricas positivas y negativas, en lo que se denomina un proceso de tipo no- farádico. Algunas de las diferencias más significativas en el funcionamiento de los condensadores y las baterías se presentan en la Tabla 3.

| Condensadores | Baterías |
|--|---|
| <p>Durante el proceso de carga, se genera un exceso y déficit de cargas en las placas del condensador, el cual se invierte durante la descarga.</p> <p>No se producen cambios químicos de las especies activas.</p> <p>Debido a la ausencia de cambios químicos o de fases tienen una ciclabilidad casi ilimitada.</p> <p>Relativamente baja capacidad de almacenamiento a no ser que tengan una elevada área superficial.</p> <p>Baja densidad de almacenamiento de energía eléctrica.</p> <p>Formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito.</p> <p>Ciclabilidad del orden de 10^5-10^6.</p> <p>Sólo los electrones se mueven desde y hacia la superficie del electrodo.</p> | <p>Almacenamiento de energía por medio de reacciones de tipo farádico.</p> <p>Transformaciones de los materiales del cátodo y del ánodo, usualmente con presencia de cambios de fases.</p> <p>Frecuentemente involucran irreversibilidad y transformación de los reactivos en los procesos de carga-descarga, restringiendo su ciclo de vida de unos miles a varios miles ciclos de carga-descarga.</p> <p>A diferencia de las voltametrías cíclicas de los condensadores electroquímicos, los cuales idealmente son imágenes especulares, las de las baterías en raras ocasiones presentan dicho comportamiento.</p> |

Tabla 3. Comparación entre el funcionamiento de los condensadores y las baterías

4. Doble capa eléctrica

Se denomina doble capa a la región interfásial específica que se forma cuando un electrodo es inmerso en una solución electrolítica, debido a que la mayoría de los materiales forman una superficie eléctricamente cargada cuando entran en contacto con una disolución (Li, 2004). Las propiedades de esta región son de especial interés debido al efecto que tienen sobre el desempeño electroquímico del condensador.

La doble capa eléctrica se forma cuando un conductor eléctrico entra en contacto con un conductor iónico (Figura 7), en donde se representan las moléculas de agua adsorbidas formando una capa sobre la superficie del electrodo, con los hidrógenos de las moléculas orientados hacia la superficie metálica que se asume está cargada negativamente. Los iones de una solución electrolítica se comportan de manera diferente a lo largo de la disolución dependiendo el lugar en donde se encuentren y de su naturaleza, algunos se encuentran en la proximidad del material del electrodo pero no reaccionan ni son absorbidos en él.

La capacidad de almacenamiento de energía depende del área superficial específica del material del electrodo, el tipo de electrolito y el grosor efectivo de la doble capa, de acuerdo con:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (6)$$

Donde C es la capacidad de la doble capa eléctrica, ϵ_r , es la constante dieléctrica del electrolito ϵ_0 , es la constante dieléctrica del vacío d , es el grosor efectivo de la doble capa y A es el área superficial del electrodo

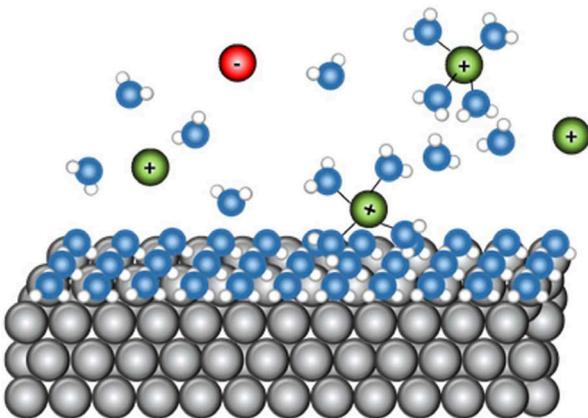


Figura 7. Representación de la doble capa eléctrica formada en la interfase electrodo-electrolito.

4.1. Modelos de la doble capa eléctrica

El modelo de la doble capa eléctrica fue propuesto por primera vez por Helmholtz en 1874, en donde se indica la variación del potencial eléctrico con la distancia del electrodo. En este modelo se considera la existencia de dos láminas con cargas opuestas (la superficie del electrodo y la disolución), separadas por una distancia atómica, en donde la capa de iones formada en la disolución se encuentra inmovilizada en la superficie del electrodo, lo que produce una variación lineal en el potencial desde la superficie del electrodo hacia el seno de la disolución, como se muestra en la Figura 8.

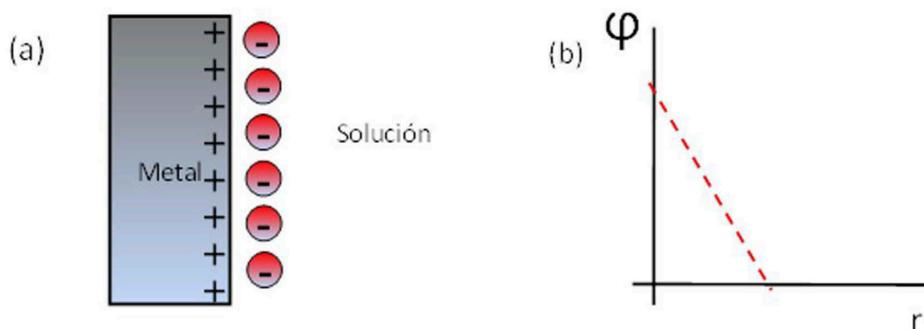


Figura 8. (a) Modelo de la doble capa de Helmholtz y (b) variación del potencial.

El modelo de capa eléctrica de Helmholtz se considera incompleto, debido a que no tiene en cuenta la movilidad de los iones, es decir, no hay una separación de carga entre planos claramente definida, sino una nube continua donde las cargas van de un valor finito en la interfase a cero en el cuerpo de la disolución.

Gouy y Chapman (1913) realizan una extensión del modelo de la doble capa incluyendo el efecto del movimiento térmico

de los iones en la proximidad de una superficie cargada (Figura 9). Los electrones involucrados en el proceso de carga de la doble capa eléctrica corresponden a aquellos electrones deslocalizados de la banda de conducción del material del electrodo (metal, carbón...). Se asumen los iones como cargas puntuales sujetas a agitación térmica, teniendo en consideración que los iones adsorbidos no permanecen estáticos como lo propuso Helmholtz sugiriendo la existencia de una doble capa difusa que se extienden a cierta distancia de la superficie del electrodo. Sin embargo, el modelo planteado suponía una sobreestimación de la capacidad de la doble capa.

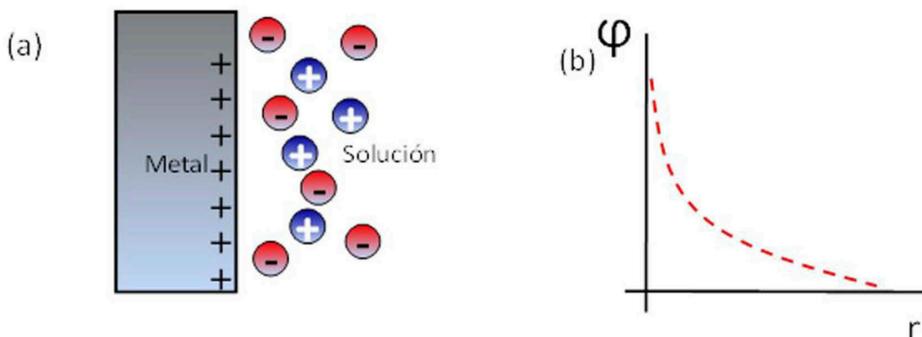


Figura 9. (a) Representación de la doble capa de Gouy- Chapman y (b) variación del potencial.

Stern en 1924 sugirió que la interfase electrodo-electrolito contiene tanto una capa rígida de iones propuesta por Helmholtz, como una zona difusa de Gouy-Chapman (Stojek, 2002), considerando a los iones presentes en la región interna como adsorbidos de acuerdo con el modelo de la isoterma de adsorción propuesto por Langmuir seguida por una capa externa formando una región difusa de carga iónica. Se atenúa la disminución del potencial desde el electrodo hacia el seno de la disolución (Figura 10).

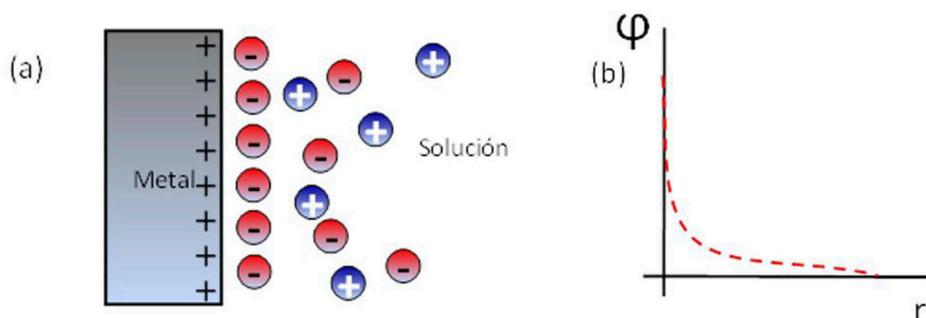


Figura 10. (a) Modelo de la doble capa de Stern y (b) variación del potencial.

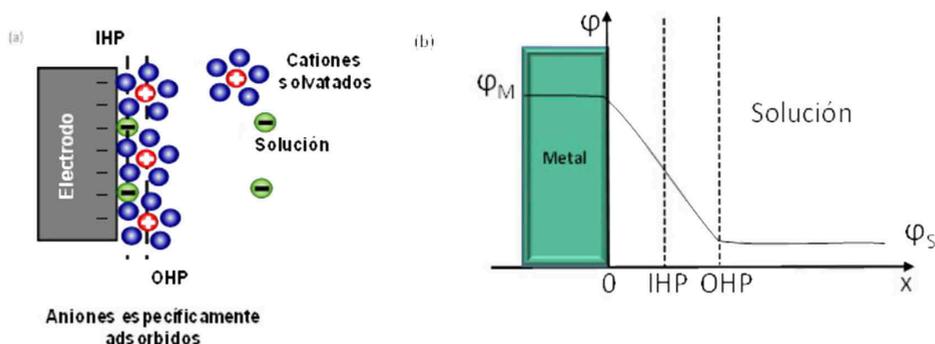


Figura 11. (a) Modelo de la doble capa de Grahm y (b) variación del potencial.

La Figura 11 representa un modelo simplificado de la doble capa (propuesto en 1947 por Grahm) y la variación en el potencial dentro de la doble capa eléctrica. Este modelo tiene en consideración conceptos de la estructura de los electrolitos en disolución y asume que el electrodo está cargado negativamente. Puede observarse que el potencial Φ_M , permanece constante a lo largo de la fase metálica, con excepción de aquellas capas de átomos metálicos que se encuentran en la vecindad de la disolución electrolítica, en donde comienza a descender el potencial, debido a una discontinuidad de la superficie

metálica (Stojek, 2002). Normalmente, se representan dos planos asociados con la formación de la doble capa, uno interno, denominado plano interno de Helmholtz (IHP por su sigla en inglés) y un segundo plano denominado plano externo de Helmholtz (OHP). El IHP pasa a través del centro de las moléculas específicamente adsorbidas sobre la superficie del electrodo (capa de iones rígidos de acuerdo con el modelo de la doble capa de Helmholtz) o se encuentra localizado tras la capa de agua adsorbida, mientras que el OHP atraviesa el centro de los iones hidratados en contacto con la superficie del electrodo (Conway, 1999; Stojek, 2002).

Aunque se pueden encontrar varios modelos representativos de la doble capa descritos en bibliografía, aún no hay un modelo general que pueda usarse en todas las situaciones experimentales, debido a que tanto la estructura como la capacidad de la doble capa dependen de factores como el material del electrodo (metales, carbones, óxidos, películas poliméricas, entre otros), tipo de disolvente, tipo de electrolito, la extensión de la adsorción específica de iones y moléculas y la temperatura de trabajo.

5. Condensadores electroquímicos de carbón

El uso de carbones porosos en la construcción de condensadores electroquímicos, resulta de particular interés, debido a entre otras características, la posibilidad de controlar su estructura porosa en cuanto a distribución y tamaño de poros, además de su elevada área superficial, relativamente bajo costo de producción, variedad de formas (espumas, nanotubos, esferas, fibras, grafeno (Figura 12) [Conway, 1999; Su and Schlögl, 2010]), carácter electroquímicamente inerte, fácil procesabilidad y una alta dinámica de propagación de carga, siendo materiales idóneos para ser usados como puente

entre las baterías y los condensadores convencionales como se observa en la Tabla 4.

En los materiales carbonosos, los electrodos tienen propiedades interfaciales específicas, que difieren notablemente de las presentes en el cuerpo del material del electrodo; influenciados por ejemplo por la presencia de dominios gráfiticos (Conway, 1999; Ma et al., 2012).



Figura 12. *Materiales de carbón comercialmente disponibles.*

La distribución de tamaño de poros juega un papel importante en la determinación de la capacidad de la doble capa, aunque la formación de la doble capa eléctrica tiene lugar en el interior de la microporosidad del material activo, siendo la mesoporosidad y/ o macroporosidad de dicho material la que permite el acceso de la disolución electrolítica en el interior de la estructura microporosa (Conway, 1999; Zhai et al., 2011), como se observa en la Figura 13.

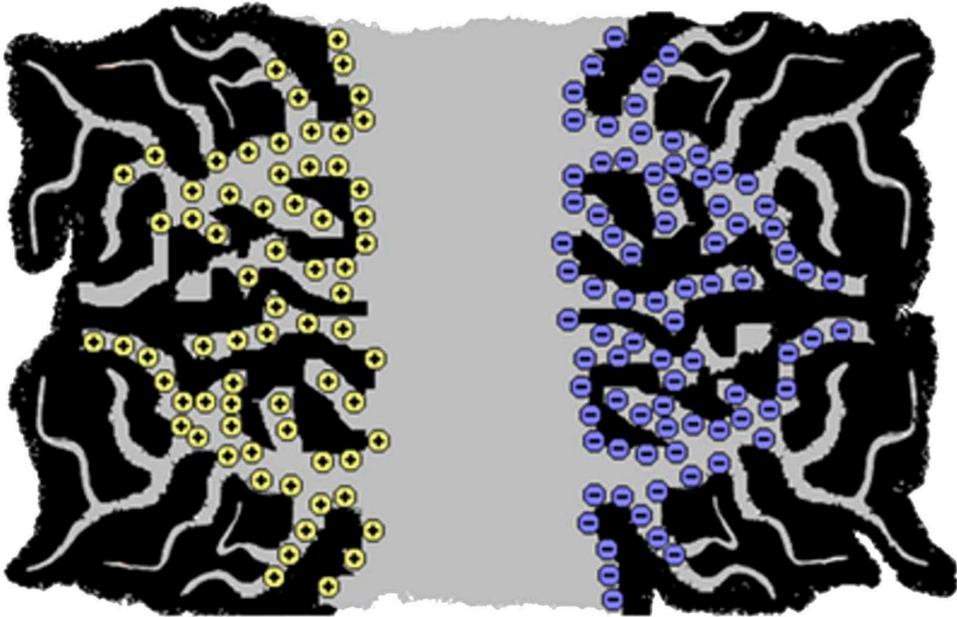


Figura 13. Representación de la impregnación de un sólido poroso por una solución electrolítica.

La presencia de microporos estrechos en la superficie del material del electrodo, normalmente da como resultado la presencia de solapamiento de la doble capa eléctrica, correspondiente a una pérdida considerable de la capacidad de la doble capa; dicho solapamiento disminuye no solo la velocidad, sino también la cantidad de iones transportados dentro de los poros en el equilibrio. Por tanto, el diseño de un material con la estructura porosa adecuada permitirá alcanzar mayores capacidades de almacenamiento de carga.

| Característica | Condensador electrolítico | Condensador electroquímico de carbón | Baterías |
|---|---------------------------------------|---|------------------------------------|
| Energía específica (wh kg ⁻¹) | < 0,1 | 1-10 | 10-100 |
| Potencia específica | >> 10000 | 500-10000 | <1000 |
| Tiempo de descarga | 10 ⁻⁶ a 10 ⁻³ s | s a min | 0,3-3h |
| Tiempo de carga | 10 ⁻⁶ a 10 ⁻³ s | s a min | 1-5h |
| Eficiencia de carga/descarga (%) | ~ ~ 100 | 85-98 | 70-85 |
| Ciclos de vida | Infinitos | > 500000 | ~ ~ 1000 |
| Voltaje máximo (Vmax) | Grosor y fortaleza del dieléctrico | Ventana de estabilidad del electrodo y el electrolito | Termodinámica y reacciones de fase |
| Limitante de almacenamiento de carga | Área del electrodo y dieléctrico | Microestructura de electrodo y electrolito | Masa activa y termodinámica. |

Tabla 4. Comparación de las características de los condensadores y baterías convencionales (Conway, 1999; Pandolfo and Hollenkamp, 2006).

5.1. Materiales carbonosos utilizados en el diseño de supercondensadores

5.1.1. Carbón activado

Los materiales de carbón más utilizados en el diseño de condensadores son los carbones activados, los cuales son materiales económicos, con elevada área superficial y una elevada microporosidad (Lee et al., 2015; Abioye and Ani,

2015). Estos materiales pueden ser obtenidos por diferentes procesos de activación (físicos o químicos) a partir de varios precursores (carbón, madera, biomasa...).

En un material poroso como el carbón, el almacenamiento de carga en el interior de su estructura ocurre debido a la acumulación de iones en la superficie interna de ambos electrodos (cátodo y ánodo), durante la cual, los iones de la disolución electrolítica se acomodan en el poro, formando la doble capa eléctrica en combinación con los electrones de la superficie del material conductor. Normalmente los valores de capacidad de este tipo de material oscilan entre los 100- 200 F g⁻¹ en medio acuoso y 50 a 150 F g⁻¹ en medio orgánico. Los mayores valores de capacidad en medio acuoso se deben al menor tamaño de los iones solvatados y su mayor constante dieléctrica (Frackowiak, 2007). La Figura 14 presenta a manera de ejemplo los voltagramas obtenidos para condensadores electroquímicos desarrollados a partir de carbones activados.

Los carbones porosos como el carbón activado poseen grandes áreas superficiales y por tanto altas densidades de energía, sin embargo su baja conductividad electrónica (debi-

do entre otros a su naturaleza amorfa) y la existencia de poros estrechos que actúan como tamices, acompañados de una baja mesoporosidad, ocasionan una lenta difusión del electrolito, dificultando su uso en aplicaciones que demanden una alta potencia.

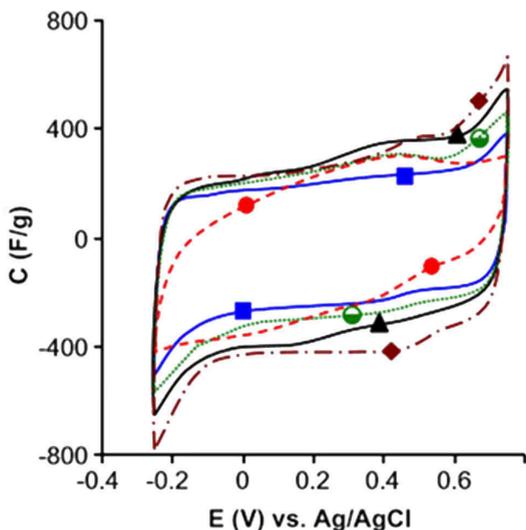


Figura 14. Voltametría cíclica de carbones activados obtenidos a partir de *Argania spinosa* (Elmouwahidi et al., 2012).

5.1.2. Geles de carbón

Los geles de carbón comprenden una clase de materiales en donde el espacio vacío (cercano al 98%) es responsable de sus características como su baja densidad, alta conductividad eléctrica, elevada área superficial y porosidad continua (Aegerter et al. 2011), características que hacen de los geles de carbón materiales idóneos para ser utilizados en la fabricación de electrodos de condensadores electroquímicos. Estos geles de carbón obtenidos mediante el proceso sol-gel a través de la polimerización de un compuesto fenólico (mayoritariamente resorcinol) y formaldehído, su posterior secado y carbonización a temperaturas superiores a los 500°C, permiten obtener materiales con variedad de formas incluyendo los monolitos, láminas y microsferas (Wang et al., 2011a; Zapata-Benabithé et al., 2013a).

Merece la pena resaltar la importancia que tienen la morfología y el tamaño de partícula del material activo del electrodo, siendo factores críticos en la determinación de su capacidad de almacenamiento de energía eléctrica. Así, una configuración esférica de partículas de pequeño tamaño contribuye a la formación de los canales apropiados para que el electrolito entre en contacto con la mayor cantidad de material de electrodo posible (Figura 15).

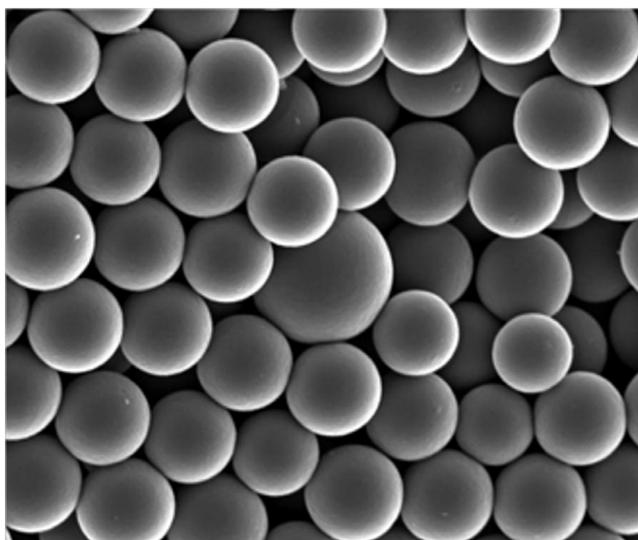


Figura 15. *Microesferas de geles de carbón.*

A pesar de las cualidades anteriormente mencionadas, aún es necesario mejorar el desempeño de los condensadores de doble capa eléctrica, dichas mejoras incluyen estudios acerca del electrolito, las condiciones del condensador y del material activo de los electrodos. Los materiales utilizados para la construcción de un electrodo deben tener entre otras características, una elevada área superficial expuesta a la disolución electrolítica, además de un carácter electroquímicamente inerte para prevenir la transferencia de electrones al electrolito. La Figura 16 presenta los valores de capacidad gravimétrica obtenida a partir de carga- descarga galvanostática para una serie de condensadores desarrollados a partir de geles de carbón.

Una elevada área superficial en los geles de carbón aumenta la capacidad del electrodo de acumular carga eléctrica en el interior de su estructura porosa; esta capacidad de almacenamiento puede incrementarse por medio de la inducción de reacciones de tipo pseudo-farádicas a través de la sustitución de átomos de carbono presentes en la superficie del electrodo por heteroátomos, efecto generalmente conocido como pseudocapacitancia.

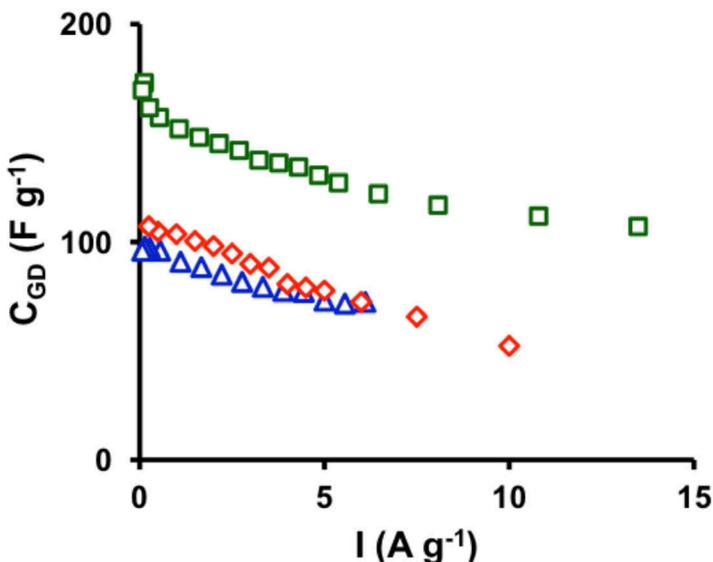


Figura 16. Variación de la capacidad gravimétrica de geles de carbón con la intensidad de corriente determinadas por carga-descarga galvanostática.

5.1.3. Nanotubos de carbón

Como se ha mencionado, las aplicaciones de los materiales carbonosos se encuentran restringidas a las propiedades de los materiales desarrollados, los cuales presentan inconvenientes como la baja accesibilidad del electrolito en la porosidad más estrecha, aspecto que debe superarse para desarrollar dispositivos con un alto desempeño electroquímico, que reúna tanto altas densidades de potencia como de energía y que garantice un largo periodo de vida útil.

Debido a su estructura hueca en forma de tubo, sus dimensiones nanométricas, elevada área superficial específica y su excelente conductividad electrónica (Figura 17), los nanotubos de carbón (CNT's), ofrecen amplias posibilidades para el desarrollo de materiales de electrodo; los valores de capacidad obtenidos en las investigaciones (102 F g⁻¹ para los nanotubos de pared múltiple [Shi et al., 2011] y 180 F g⁻¹ para los de pared simple [Chen et al., 2004]) sugieren que la red de entrecruzamientos con un canal central abierto, permite alcanzar mayores capacidades de almacenamiento de energía en la doble capa eléctrica a

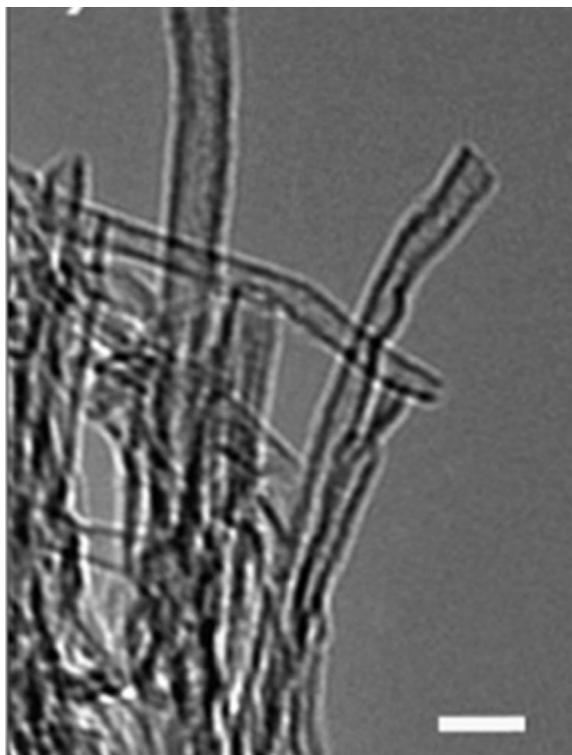


Figura 17. Imagen TEM de nanotubos de carbono de pared múltiple (Lu et al., 2009).

pesar de su baja área superficial en comparación con la de los carbones activados.

Aunque algunos resultados muestran que los nanotubos de carbono son prometedores en la elaboración de materiales de electrodo para supercondensadores es evidente que sus valores de capacidad específica no son muy altos, en especial si el electrolito utilizado es uno orgánico, encontrándose valores de capacidad entorno a los 30 F g^{-1} .

5.1.4. Grafeno

La alta conductividad eléctrica de los materiales de grafeno, elimina la necesidad de incluir sustancias conductoras en la formulación del condensador electroquímico, permitiendo

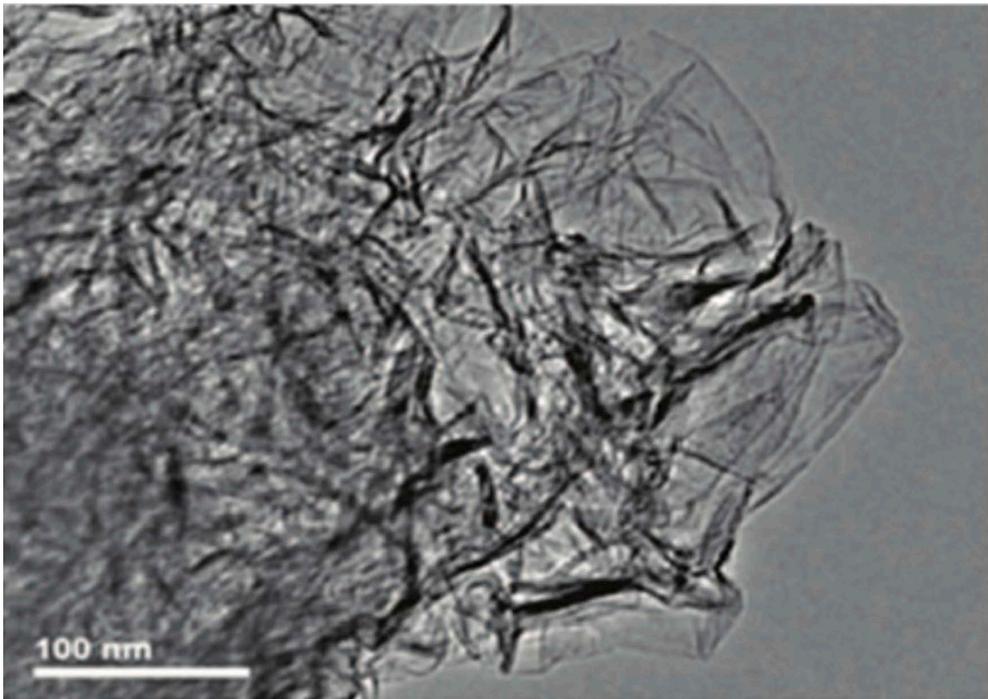


Figura 18. *Imagen TEM de láminas de grafeno (Stoller et al., 2008).*

incrementar el grosor del electrodo, lo que se traduce en un incremento de la densidad de energía del condensador. El grafeno (Figura 18) puede obtenerse mediante exfoliación mecánica de grafito, deposición química de vapor, obteniéndose materiales con un espesor atómico teórico de 0,35 nm. Es de resaltar el carácter flexible que tiene este material, así como una alta resistencia mecánica y estabilidad química lo cual permite explorar una gran variedad de aplicaciones (Paraknowitsch and Thomas, 2013).

Otros trabajos también incluyen el uso de grafito, carbones vítreos y negro de carbón debido a la buena conductividad de la hibridación tipo sp^2 del carbono presente en este tipo de estructuras carbonosas, su alta estabilidad química y la capacidad de adaptación que presentan este tipo de compuestos a los procesos interfaciales (Simon and Gogotsi, 2008; Su and Schlögl, 2010; Zhai et al., 2011).

5.1.5. Materiales compuestos de carbón

Los electrodos preparados a partir de materiales compuestos consisten en un tipo de material incorporado en otro, dentro del mismo electrodo. Como se ha mencionado, una gran variedad de compuestos de carbón han sido implementados en el diseño de condensadores electroquímicos, sin embargo cada día se busca mejorar el rendimiento de estos dispositivos, por lo que se busca maximizar la doble capa eléctrica, mediante el incremento del área superficial específica, usando materiales como los carbones activados y el negro de acetileno, proporcionando valores de capacidad cercanos a los 300 F g^{-1} . Sin embargo, procesos de oxidación y de envejecimiento del carbón durante los ciclos redox aún son un factor limitante para su aplicación.

Los óxidos metálicos y polímeros conductores aportan efectos de pseudo-capacidad a los electrodos aumentando

su capacidad de almacenamiento de carga por medio de reacciones de tipo redox. Este tipo de compuestos se desarrollan debido a que, a pesar de los altos valores de capacidad obtenidos para los materiales que presentan procesos pseudo-farádicos, presentan una baja resistencia mecánica, baja conductividad eléctrica y una porosidad muy poco desarrollada, siendo factores limitantes en la búsqueda de posibles aplicaciones como materiales de electrodos. Por lo anteriormente expuesto, se han desarrollado materiales compuestos incluyendo materiales pseudo-capacitivos en la formulación del material del electrodo, demostrando mejoras en el desempeño de los condensadores (Figura 19).

Entre los compuestos desarrollados se resalta el uso de carbón como soporte de los óxidos metálicos (especialmente el

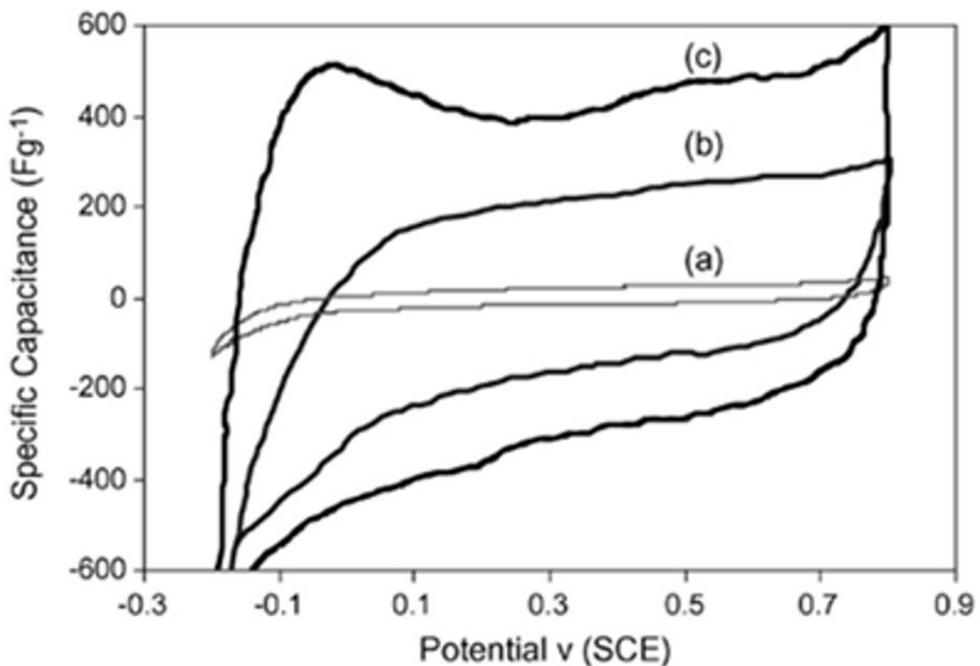


Figura 19 Voltametrías cíclicas de materiales compuestos de nanotubos de carbón de pared múltiple y MnO_2 (Sharma and Zhai, 2009).

MnO₂) y polímeros conductores (como la polianilina), dotando al sistema de una elevada área superficial, alta conductividad eléctrica y resistencia mecánica (Kim and Lee, 2004; Sharma and Zhai, 2009; Arslan and Hür, 2012).

5.2. Química superficial

Además de la textura porosa, la química superficial de los materiales carbonosos juega un papel determinante en la elección de su aplicación; esta química puede ser modificada mediante la variación en la cantidad y clase de grupos superficiales mediante procesos como la oxidación (incrementar la cantidad de grupos superficiales oxigenados), tratamiento térmico en atmósfera inerte (eliminación selectiva de las funcionalidades [Figueiredo et al., 1999]). Las funcionalidades oxigenadas comúnmente asociadas con el carbono incluyen a los grupos carboxilo, carbonilo, fenoles, quinonas y lactonas,

mientras que las nitrogenadas incluyen grupos pirrólicos, piridínicos, pirimidínicos, nitrógenos oxidados, nitrógenos cuaternarios como se muestra en la Figura 20.

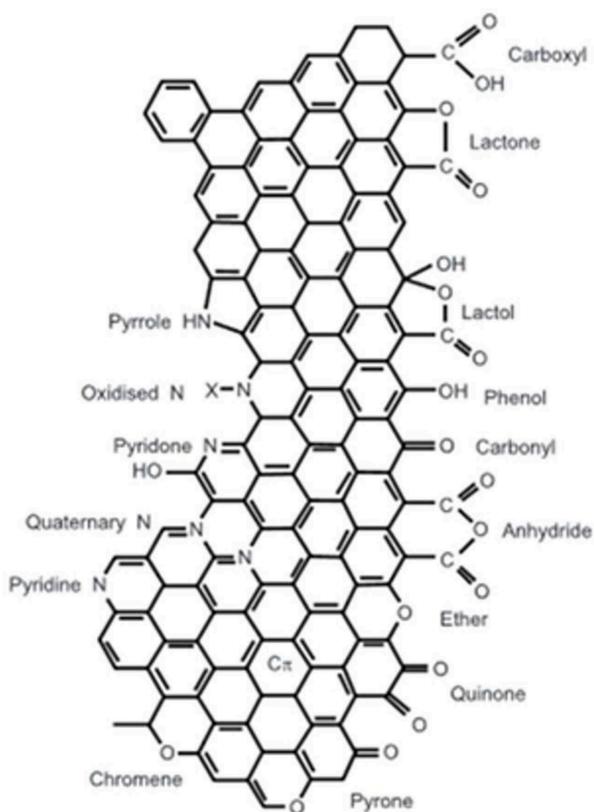


Figura 20. Grupos superficiales oxigenados y nitrogenados del carbón.

5.3. Dopado de carbones

Una de las principales formas de modificar la química superficial de los materiales de carbón es mediante un ataque químico o la incorporación de heteroátomos en la matriz carbonosa, proceso que se denomina dopado. Los carbones dopados con heteroátomos son de especial interés en aplicaciones como baterías, celdas de combustible, almacenamiento de hidrógeno o supercondensadores. Entre los heteroátomos más utilizados destaca el nitrógeno acerca del cual se han realizado numerosas investigaciones debido a la relativa facilidad que representa formar compuestos entre el carbono y el nitrógeno (Pérez-Cadenas et al., 2009; Paraknowitsch and Thomas, 2013). La incorporación de funcionalidades nitrogenadas en la matriz carbonosa ha demostrado una mejora en las propiedades electroquímicas del material atribuidas a la presencia de defectos estructurales y funcionalidades nitrogenadas. De igual manera, el contacto entre el electrolito y la superficie del electrodo aumenta, debido a que el carácter esencialmente hidrofóbico del carbón, se ve reducido debido a la inclusión de grupos nitrogenados, así como un incremento en el carácter básico de la superficie del material (Lota et al., 2005; Kang et al., 2008), por lo que materiales carbonosos dopados con nitrógeno han sido ampliamente utilizados en la elaboración de electrodos de supercondensadores (Pels et al., 1995; Simon and Gogotsi, 2008; Ma et al., 2012; Tan et al., 2013).

Otros heteroátomos como el boro, azufre y fósforo también han incorporados en la matriz carbonosa solos o combinados en el diseño de dispositivos con aplicaciones energéticas como celdas de combustible, electro reducción de oxígeno, condensadores electroquímicos y baterías de ion-litio (Paraknowitsch and Thomas, 2013).

6. Estudio de la capacidad

Debido a que los condensadores electroquímicos son contruidos de manera similar a una batería (dos electrodos inmersos en una solución electrolítica, con un separador en el medio de los electrodos y en donde cada interfase electrodo-electrolito representa un condensador, el sistema completo debe ser considerado como dos condensadores unidos en serie. En tal sistema la capacidad vendrá dada por:

$$\frac{1}{C_{celda}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (7)$$

Donde C_1 y C_2 corresponden a la capacidad del primer y segundo electrodo respectivamente. En un sistema simétrico (donde los electrodos son similares), se tiene que

$$\frac{1}{C_{celda}} = \frac{2}{C_{electrodo}} \quad (8)$$

La mayoría de baterías y condensadores comercialmente disponibles se presentan en sistemas de dos electrodos (Figura 21), sin embargo las pruebas electroquímicas frecuentemente se realizan en sistemas de un solo electrodo (puede ser el positivo o el negativo) al cual se le aplica una perturbación de su estado de equilibrio, teniendo un electrodo no polarizable cuyo potencial permanece casi constante durante la determinación, el cual actúa como electrodo de referencia. Adicionalmente, el sistema se completa con la inclusión de un electrodo auxiliar o contra- electrodo, que permite el paso de corriente en el sistema. Este electrodo se utiliza para establecer una conexión eléctrica con el electrolito y, de esta manera, poder aplicar una corriente al electrodo de trabajo, dado que el proceso que tiene lugar en este electrodo no es de importancia, suele emplearse un material inerte (metal noble o grafito) para evitar su disolución. Las

determinaciones en este tipo de sistemas se hacen utilizando una celda de tres electrodos como la que se presenta en la Figura 22 en donde el electrodo de trabajo consiste en una lámina de papel grafito sobre la que se ha depositado el material activo (carbón). Esta configuración permite registrar por separado el potencial de cada electrodo durante la carga, la descarga, cuando está en circuito abierto (determinación de la auto-descarga), contra el potencial de un electrodo de referencia previamente establecido.

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon A}{4\pi t} \quad (9)$$

El voltaje de la celda se define como la diferencia de potencial existente entre los electrodos de una celda electroquímica, para un sistema de tres electrodos, esta diferencia es la existente entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo. Esta diferencia da cuenta de condiciones de no equilibrio en las que se ha inducido una perturbación del sistema que es cuando fluye la corriente eléctrica por la celda.

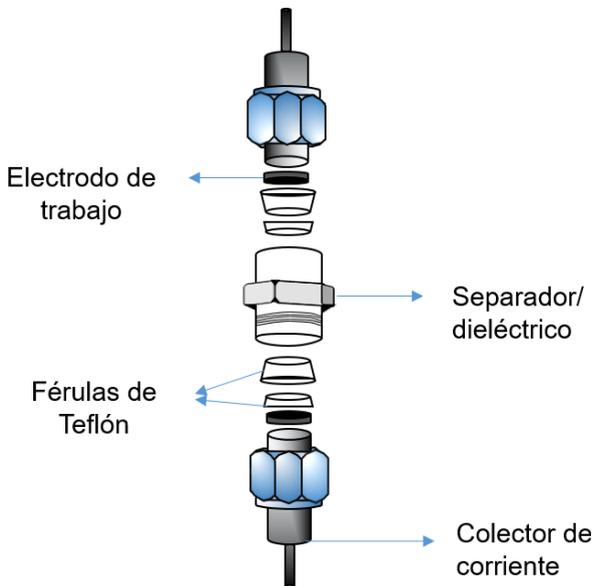


Figura 21. Montaje para el sistema de dos electrodos (celda de prueba de laboratorio).

Los valores de capacidad medidos en un sistema de dos electrodos vienen dados por:

$$C_{2el} = \frac{1}{2} C \quad (10)$$

De tal forma que la capacidad específica es:

$$C_{esp2el} = \frac{C_{2el}}{2m} = \frac{1}{4} \left(\frac{C}{m} \right) \quad (11)$$

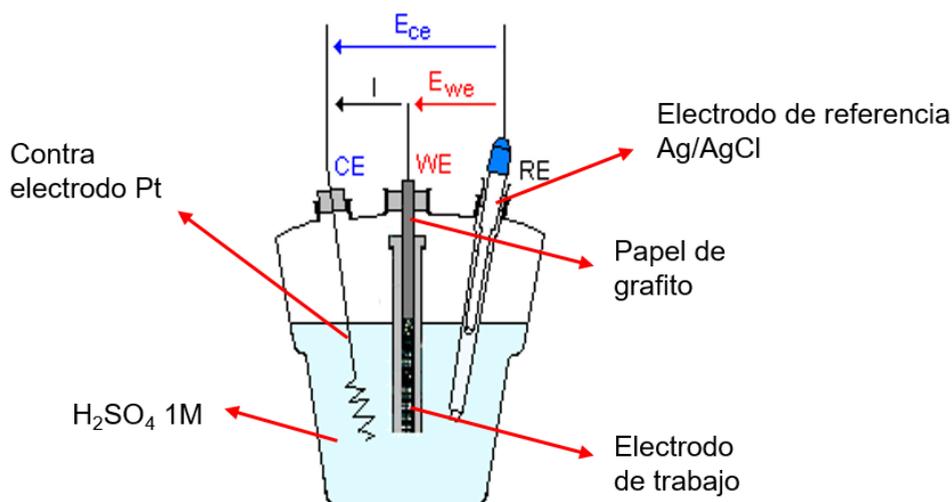


Figura 22. Montaje sistema de tres electrodos (celda de prueba de laboratorio).

La capacidad en un sistema de tres electrodos es:

$$C_{3el} = C \quad (12)$$

Y la capacidad específica será

$$C_{esp3el} = \frac{C_{3el}}{m} = \frac{C}{m} \quad (13)$$

De tal forma que los valores obtenidos en un sistema de dos electrodos y de tres electrodos pueden relacionarse por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{esp3el} = 4 \times C_{esp2el} \quad (14)$$

6.1. Técnicas para el estudio de la capacidad

6.1.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es un método electroquímico potenciodinámico que permite el estudio de los procesos que tienen lugar tanto en la superficie del electrodo como en la disolución. La rampa a la que se realizan estos ensayos se conoce como velocidad de barrido y se expresa en mV s^{-1} . En esta técnica para un sistema de tres electrodos, se aplica una diferencia de potencial en el electrodo de trabajo y en el de referencia y se mide la respuesta del sistema a esta

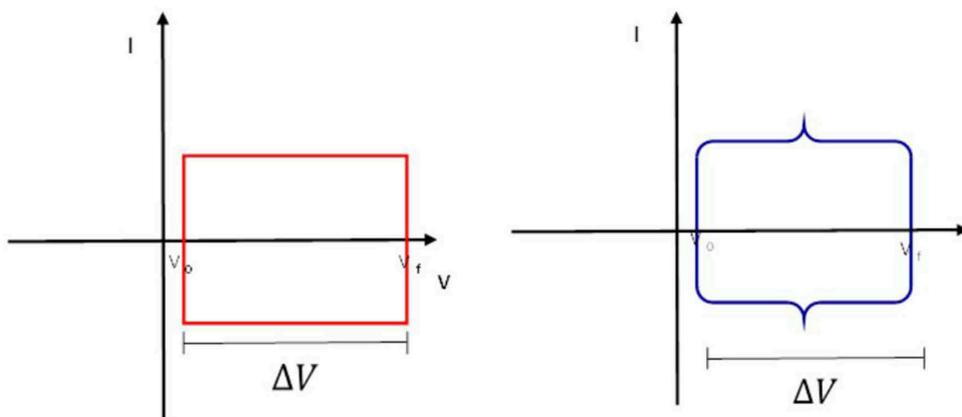


Figura 23. Voltagramas típicos al variar el potencial del electrodo (a) comportamiento ideal (b) comportamiento pseudofarádico.

perturbación, expresada como la variación de la intensidad de corriente en el contra-electrodo y en el electrodo de trabajo.

En la Figura 23 se presentan los voltagramas típicos obtenidos en un sistema de tres electrodos, en donde se observa un comportamiento ideal de un electrodo, representado por una curva rectangular en la gráfica de potencial contra intensidad de corriente (a) y el segundo (b) muestra la existencia de picos en la curva, correspondientes a la presencia de reacciones de tipo redox a causa de un comportamiento pseudocapacitivo.

La capacidad gravimétrica de los condensadores de doble capa puede determinarse a partir del área de la curva de la voltametría cíclica por medio de la ecuación:

$$C_{cv} = \frac{\sum |I| \Delta t}{2m \Delta V} \quad (15)$$

Donde $\sum |I| \Delta t$, corresponde al área de la gráfica de la intensidad de corriente (A), representada frente el tiempo (s), m la masa total de material activo en el (los) electrodo(s) expresada en g, y ΔV a la ventana de potencial de trabajo.

Sin embargo, la mayoría de sistemas no se comporta de manera ideal, exhibiendo ciertas desviaciones a dicho comportamiento, que se muestran a modo de ejemplo

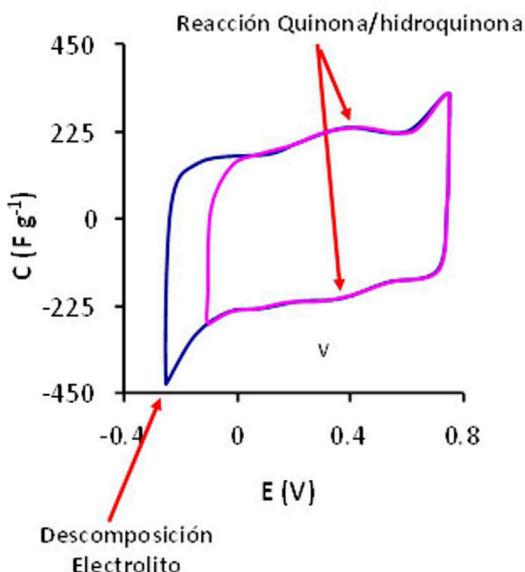


Figura 24. *Desviaciones de la ideal de un voltagrama obtenido para materiales carbonosos en un sistema de tres electrodos.*

para un material carbonoso en la Figura 24. Se observa un alargamiento en los extremos de las curvas, fenómeno comúnmente asociado con procesos de descomposición del electrolito o problemas de tipo difusional dentro del material, mientras que la aparición de desviaciones a manera de picos en la parte superior e inferior de la gráfica, se corresponden con los procesos reversibles tipo redox del par quinona/hidroquinona.

6.1.2. Cronopotenciometría

La cronopotenciometría, también denominada carga-descarga galvanostática, consiste en la aplicación de una intensidad de corriente constante I_c hasta un determinado voltaje que luego de ser alcanzado se invierte la corriente I_d , para descargar el condensador.

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \quad (16)$$

$$\Delta q = \int i \times dt \quad (17)$$

Sustituyendo Δq de la ecuación (17) en la ecuación (16) se tiene que

$$C = \int i \times \frac{dt}{\Delta V} \quad (18)$$

La capacidad determinada a partir de la cronopotenciometría, puede determinarse por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{CP} = \frac{I_d \Delta t}{m \Delta V} \quad (19)$$

Donde I_d es la intensidad de corriente de descarga (expresada en amperios), Δt es el tiempo de descarga y ΔV es el intervalo de potencial (en voltios).

De lo que se deduce que la variación del potencial (ΔV), a una determinada intensidad de corriente (I_d), varía linealmente con el tiempo, por lo que su representación gráfica se corresponderá con una línea recta como se presenta en la Figura 25 y a partir de cuya pendiente puede calcularse la capacidad. En un sistema ideal, la representación de la región correspondiente al proceso de carga deberá ser igual a la del proceso de descarga, obteniéndose así un triángulo perfecto.

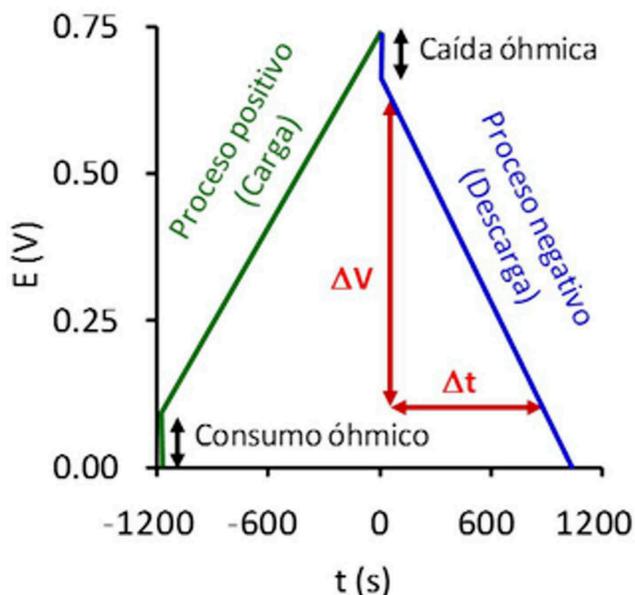


Figura 25. Proceso de carga-descarga de un condensador.

proceso de descarga, obteniéndose así un triángulo perfecto.

6.1.3. Espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancia (EIS por sus siglas en inglés), es una técnica sensible a pequeñas variaciones del sistema, que se basa en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable sobre el electrodo de trabajo, y la determinación de su respuesta en corriente. La impedancia definida como el cociente del potencial aplicado y la intensidad de corriente, permite la determinación de la capacidad de la doble capa así como la caracterización de procesos de electrodo, y de interfase (Lasia, 1999).

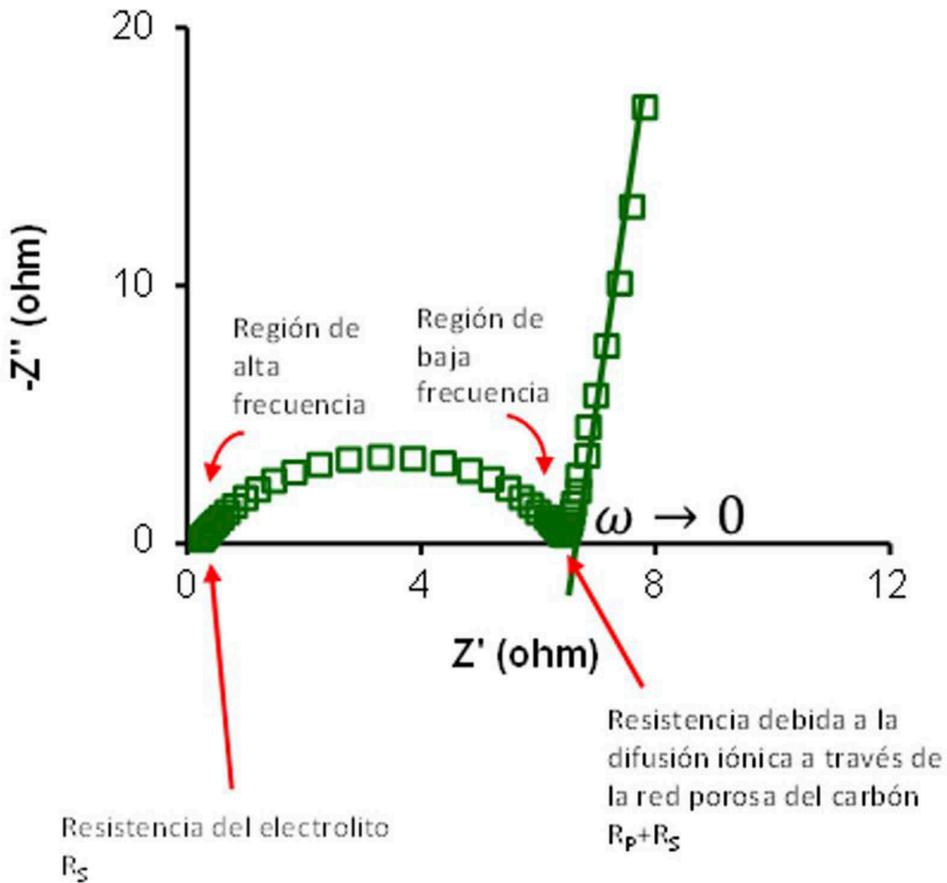


Figura 26. Diagrama de Nyquist.

El componente imaginario de la impedancia (Z'') multiplicado por -1, frente al componente real (Z'), se representan en una gráfica denominada diagrama de Nyquist (Figura 26) a partir del cual es posible determinar el valor de parámetros como la resistencia del electrolito (R_s) y la resistencia a la polarización del material (R_p) a partir de las condiciones del análisis, así por ejemplo, a altas frecuencias se tiene que $\omega \rightarrow \infty$, por lo que:

$$Z\omega = Z'(\omega) = R_s \quad (20)$$

A bajas frecuencias $\omega \rightarrow 0$, entonces se tiene que:

$$Z(\omega) = R_s + R_p \quad (21)$$

Y corresponde con el corte en el eje $Z'(\omega)$ en la zona de baja frecuencia del diagrama de Nyquist.

El tiempo requerido para que el sistema recupere su condición inicial después de la perturbación (tiempo de relajación), corresponde con el máximo de $Z''(\omega)$, puede obtenerse a partir de:

$$R_p \times C_d = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}} = \tau_{rel} \quad (22)$$

Es de resaltar que la diferencia entre los valores teóricos y reales de capacidad de almacenamiento de carga dependen de varios factores, entre ellos, la resistencia interna entre los electrodos y el electrolito, la utilización limitada de la masa activa, la pasivación de los electrodos; que los hace parcialmente electroquímicamente inertes y la inclusión de partes inertes en el sistema como colectores de corriente, contenedores, etc, que son necesarios para su funcionamiento.

Otros parámetros como la densidad de energía y de potencia permiten definir la aplicación de los condensadores diseñados. La densidad de energía almacenada en un dispositivo, es igual al trabajo que debe realizarse para cargarlo:

$$dW = \frac{q}{C} dq \quad (23)$$

Por lo que

$$W_{carga} = \int_0^Q \frac{q}{C} dq = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (24)$$

Entonces, la densidad de energía de un condensador viene dada por

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (25)$$

$$E = \frac{CV^2}{2m \times 3600} \text{ Whkg}^{-1} \quad (26)$$

Por otra parte, la densidad de potencia que hace referencia a la cantidad de energía almacenada o suministrada en determinado periodo de tiempo viene dada por:

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (27)$$

Donde C es la capacidad en faradios,

V es el voltaje nominal y

R es la resistencia en serie equivalente (ESR) en ohmios.

La resistencia interna restringe la aplicación del condensador, ya que limita su capacidad de energía, una serie de restricciones contribuyen con la resistencia interna, la cual es medida en conjunto y definida como resistencia en serie equivalente; estas restricciones son (Pandolfo and Hollenkamp, 2006):

- Resistencia electrónica del material del electrodo,
- resistencia entre el electrodo y el colector de corriente,
- resistencia de los iones moviéndose en el interior de los poros,
- resistencia iónica de los iones moviéndose a través del separador,
- resistencia del electrolito.

$$ESR = \Delta V / VI \quad (28)$$

7. Electro-reducción de O₂

La reacción de reducción del oxígeno es de gran importancia en multitud de procesos electroquímicos y tecnológicos como por ejemplo la corrosión e inhibición de la misma, sensores, baterías y, principalmente, celdas de combustible. El estudio de la reducción del oxígeno en celdas de combustible es particularmente interesante, debido a que el aumento de la demanda mundial de energía y el impacto ambiental de los recursos energéticos tradicionales (Shah, 2007; Wang et al., 2011b) hacen necesaria una forma de energía renovable y más limpia, por lo que se ha convertido en objeto de un gran número de investigaciones en todo el mundo debido a su alta eficiencia de conversión de energía, prácticamente sin contaminación, y sus importantes aplicaciones a gran escala (Shah, 2007; Basu, 2007).

En 1839, Sir Willian R. Grove comprobó que, en presencia de platino, la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo de una celda electroquímica combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica (Shah, 2007). En 1942 Grove desarrolló esta observación en una pila de combustible a escala de laboratorio.

Desde entonces y hasta la actualidad, las celdas de combustible han recibido una gran atención en diferentes áreas, y para diferentes fines, ya sean estacionarios, móviles e incluso portátiles, donde numerosos fabricantes presentan cada año prototipos de dispositivos electrónicos alimentados por celdas de combustibles utilizando como combustibles, además de hidrógeno, alcoholes de bajo peso molecular (como metanol y etanol) (Figura 27). Existe, también, un creciente interés en el desarrollo de microceldas de combustibles utilizando biocombustibles, como glucosa, para alimentar pequeños dispositivos que pueden ser implantados

en personas para llevar a cabo diferentes funciones, como sensores, válvulas, etc.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos, similares a las baterías, que transforman en energía eléctrica continua, la energía química contenida en una reacción. De modo que, en las celdas de combustible se genera un potencial eléctrico mediante la oxidación de un combustible en un electrodo (ánodo) y la reducción de un oxidante en el otro electrodo (cátodo). El ánodo y el cátodo están separados mediante un electrolito, el cual permite la transferencia másica de iones entre los electrodos para que la reacción de oxidación-reducción tenga lugar. A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no se descargan cuando se consumen los



Figura 27. Aplicaciones de la celda de combustible.

reactivos ni tienen que ser recargadas eléctricamente, pues los reactivos se suministran de modo continuo en la celda. Como ya se ha comentado, una gran variedad de combustibles pueden ser usados en el ánodo mientras que el oxígeno es el oxidante más usado en el cátodo y de ahí la importancia del estudio de la electro-reducción del oxígeno (ORR). En la Tabla 5 se presentan las características de las celdas de combustible.

| Ventajas | Desventajas |
|--|--|
| Conversión directa de energía (sin combustión) | Costes para su comercialización elevado, principalmente debidos al electro-catalizador |
| Ausencia de partes móviles en el proceso de conversión de energía | Resistencia u confiabilidad no demostrada a altas temperaturas |
| Silenciosa | Tecnología poco familiar en la industria |
| Facilidad de ubicación | Ausencia de infraestructuras para su uso. |
| Flexibilidad en el combustible a emplear | |
| Resistencia y confiabilidad demostrada a bajas temperaturas | |
| Buen desempeño aún en condiciones fuera de las diseñadas | |
| Instalaciones modulares que pueden ajustarse a la demanda energética del mercado | |
| Flexibilidad en su tamaño | |

Tabla 5. *Características principales de las celdas de combustible.*

Generalmente, las celdas de combustible se clasifican en función del electrolito que emplean, obteniendo así cinco

tipos diferentes de pilas: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxido sólido (SOFC). Una excepción a esta clasificación son las pilas de alimentación directa de metanol (DMFC), en las cuales se alimenta metanol directamente al ánodo. Un resumen de las principales características de los distintos tipos de pilas de combustible puede observarse en la Tabla 6.

| | PEMFC | AFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|-------------------------|---|-----------------|--|---|-----------------|
| Ta Operación (°C) | <120 | 100-250 | 150-220 | 600-700 | 600-1000 |
| Portador de carga | H ⁺ | OH ⁻ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ |
| Electrolito | Polímero | KOH | H ₃ PO ₄ | Na ₂ CO ₃ | Cerámico |
| Electrodos | Pt | Ni, Ag, | Pt | Ni | Perovskitas |
| Potencia típica | 5-250 KW | 5-150 KW | 50 KW-11 MW | 100 KW-2 MW | 100-250 KW |
| Aplicaciones | Transporte, militar, espacial, almacenamiento de energía | | Sistemas estacionarios descentralizaos | Sistemas estacionarios descentralizados y transporte | |

Tabla 6. Principales características de los distintos tipos de pilas de combustible.

Tradicionalmente, el platino (Pt) ha sido considerado como el mejor catalizador de la ORR. Por desgracia, los recursos limitados y el alto coste del mismo han convertido a los catalizadores basados en Pt en la principal barrera para el desarrollo del mercado de celdas de combustible (Sealy, 2008). Además del coste, el electrodo a base de Pt también sufre otros problemas, incluyendo su susceptibilidad a la

deriva en función del tiempo y la desactivación por adsorción de CO (Winter and Brodd, 2004a; Gong et al., 2009). Por lo tanto, se necesita el desarrollo y el estudio de catalizadores alternativos más rentables, y que muestren una actividad comparable o incluso mejor que los catalizadores de Pt tradicionales (Dai et al., 2015).

7.1. Mecanismo de ORR

La ORR involucra una serie de procesos de transferencia electrónica los cuales dependen del tipo de catalizador usado en el cátodo. Generalmente, la electro-reducción del oxígeno ocurre a través de dos diferentes rutas, en una de ellas se pone en juego 4 electrones (vía directa) produciendo directamente agua (medio ácido) u OH^- (en medio básico) y en la otra, consistente en dos etapas, se intercambian dos electrones (vía indirecta) con la formación de H_2O_2 (en medio ácido) o HO_2^- (en medio básico) como especies intermedias (Yeager, 1986). La vía directa es la deseada (Ecuación 30), ya que la eficiencia faradaica de la reacción es mayor y no implica la formación de especies peróxido que acelerarían la degradación de los componentes con los cuales esté en contacto en la celda de combustible.

1. Vía Directa:

Medio ácido:

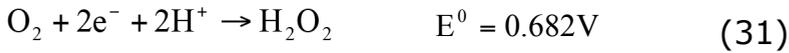


Medio básico:



2. Vía Indirecta:

Medio ácido:



seguida por reacciones de reducción o descomposición del peróxido

Reducción:



Descomposición:



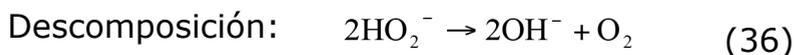
Medio básico:



seguida por reacciones de reducción o descomposición del peróxido

Reducción:





En la Figura 28 se representa el esquema de reacción propuesto por Wroblowa *et al.* (Wroblowa *et al.*, 1976) para la reducción del oxígeno en medio ácido, en el cual se pone de manifiesto la competición que se produce entre los dos caminos de reacción. Dicho esquema distingue entre el oxígeno adsorbido que se reduce a través de un mecanismo directo vía cuatro electrones (k_1) o a través de una serie de pasos formando H_2O_2 como intermedio de reacción (k_2), el cual puede ser luego reducido a agua (k_3). Adicionalmente, el H_2O_2 puede también descomponerse en agua y O_2 (k_4) o pasar a la solución (k_5).

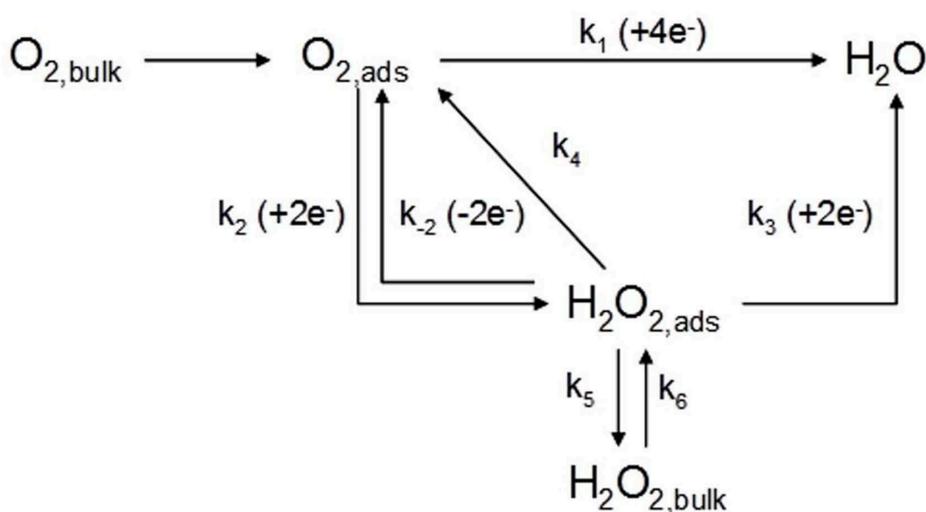


Figura 28. Esquema de la reacción de reducción de O_2 propuesto por Wroblowa *et al.* (Wroblowa *et al.*, 1976).

A pesar de que el potencial de reducción de 1.23 V de la ORR proporciona una fuerza impulsora termodinámica sustancial, la reacción es cinéticamente lenta. Esta cinética

lenta es atribuida a la fuerza del enlace O=O (498 kJ / mol) que hay que romper en el transcurso de la reacción (Gewirth and Thorum, 2010). Consecuentemente, la cinética del proceso de ORR debe incrementarse con el objetivo de magnificar la densidad de corriente obtenida mediante el uso de electro-catalizadores que disminuyan la energía de activación de la reacción.

Previo a la reducción del oxígeno en el electrodo, éste debe adsorberse en la superficie del mismo, de modo que los modos de adsorción del oxígeno en el electro-catalizador condicionan los distintos mecanismos de reacción y consecuentemente, la eficiencia del proceso. Los diferentes modos de adsorción del oxígeno en la superficie del electro-catalizador se recogen en la Figura 29 (Yeager, 1986). Tanto la adsorción según el modelo de Griffiths como según el modelo puente conducen a

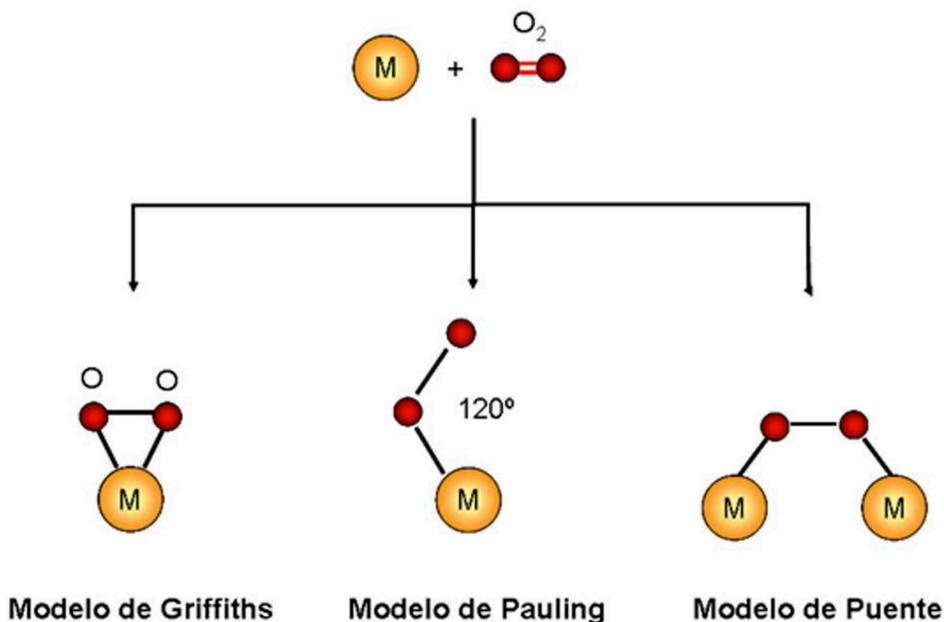


Figura 29. Modos de adsorción del O_2 sobre la superficie del electro-catalizador.

la disociación de la molécula de oxígeno debido a una fuerte interacción metal-oxígeno que resulta en una debilitación del enlace O-O y un incremento de la longitud del mismo (McGinnety et al., 1969) y por tanto, se produce una reducción directa del oxígeno a través del mecanismo de 4 electrones (Figura 30). Sin embargo, siguiendo el modelo de Pauling, el enlace O-O permanece casi inalterado y consecuentemente, se favorece la formación de H₂O₂ a través de una reducción vía indirecta.

Dependiendo del material del electrodo, la reducción puede llevarse a cabo por la ruta directa o la vía indirecta, así la trayectoria de cuatro electrones es predominante en el caso de varios metales de transición, algunos de sus compuestos y macrociclos y en los óxidos metálicos tipo perovskita y pirocloros. Por el contrario, la vía indirecta es frecuente sobre diferentes materiales de carbón, metales como oro y mercurio y en óxidos metálicos simples (Kinoshita, 1992). Sin embargo, no existe una regla definida para el comportamiento

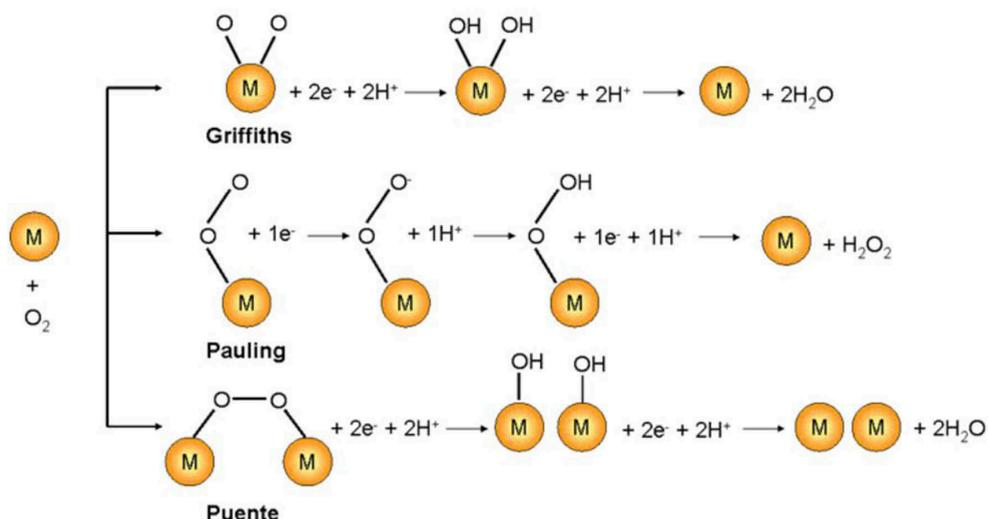


Figura 30. Mecanismos de reacción para la reducción de oxígeno en medio ácido.

catalítico de modo que cualquier electro-catalizador propuesto para la ORR debe caracterizarse para saber a través de que mecanismo se lleva a cabo la reacción.

Es posible conocer si el mecanismo se produce a través de ruta directa o ruta indirecta mediante el análisis del H_2O_2 producido en la reducción. Para ello, el electrodo de disco-anillo rotatorio es comúnmente utilizado para analizar ese H_2O_2 producido y consecuentemente para diferenciar entre las dos trayectorias mencionadas. Este método de caracterización de electro-catalizadores será descrito posteriormente.

7.2. Catalizadores para la electro-reducción del oxígeno

La reacción que implica un mayor reto en el desarrollo de las celdas de combustible y baterías metal-aire es la reducción de oxígeno debido a, la lenta cinética de la misma. Por tanto, se están realizando grandes esfuerzos en el desarrollo de electro-catalizadores para la ORR más eficientes y activos, de menor coste y de elevada estabilidad/durabilidad que permitan superar los retos tecnológicos que dificultan la comercialización de este tipo de tecnologías.

Analizando la situación tecnológica actual, los catalizadores de ORR más empleados y con mejores resultados son los catalizadores basados en platino. Sin embargo, el uso de platino como catalizador conlleva varios inconvenientes como su alto coste, disponibilidad insuficiente, sensibilidad a contaminantes y dilución del Pt. Consecuentemente, se buscan catalizadores alternativos a los catalizadores de Pt como por ejemplo catalizadores soportados de Pd, Ru e Ir, catalizadores bimetálicos, macrociclos de metales de transición y calcogenuros de elementos de transición. Pese a las mejoras desarrolladas en los catalizadores de Pt, las cuales han permitido reducir la carga de Pt necesaria mediante el uso de aleaciones o soportes carbonosos, éstas no han sido suficientes

debido al creciente aumento del precio del Pt. Parece, pues, que los catalizadores basados en metales no nobles serían, por tanto, una posible solución para la comercialización sostenible de las celdas de combustible y baterías metal-aire. Por desgracia, estos enfoques se encuentran todavía en fase de investigación, ya que tanto la actividad catalítica como la estabilidad de los mismos son todavía demasiado bajas en comparación con los catalizadores basados en Pt.

Esta actividad catalítica y estabilidad depende fuertemente de las propiedades físico-químicas y morfológicas del material empleado como electro-catalizador, así como de su composición y estructura. Por tanto, a la hora de diseñar un electro-catalizador no solo debe tenerse en cuenta el material empleado (metales nobles, metales no nobles, óxidos, complejos, carburos o nitruros metálicos, entre otros), sino que también se debe considerar su morfología (esferas, tubos, fibras...) así como lograr una alta superficie reactiva, elevado número de centros activos y una distribución homogénea de los mismos. De modo que, hoy por hoy, la mayoría de los electro-catalizadores para ORR son catalizadores soportados, con el objeto de mejorar la dispersión de la fase activa y consecuentemente, su actividad. Los materiales empleados principalmente como soportes son los materiales carbonosos debido a su elevada área superficial y su elevada estabilidad en medio ácido y básico.

En la Figura 31, se recoge gráficamente la tendencia actual en cuanto al desarrollo de electro-catalizadores para la reducción de oxígeno con el objetivo principal de disminuir el coste de los mismos y por tanto, la posibilidad de comercialización de éstos. Como ya se ha comentado, se comenzó estudiando el Pt puro, pero debido a la elevada cantidad de catalizador necesario y el elevado coste del mismo se analizan diferentes estrategias para la reducción de dicha cantidad. Algunas de estas estrategias se resumen en la Figura 31 y se analizan con más detalle a continuación.

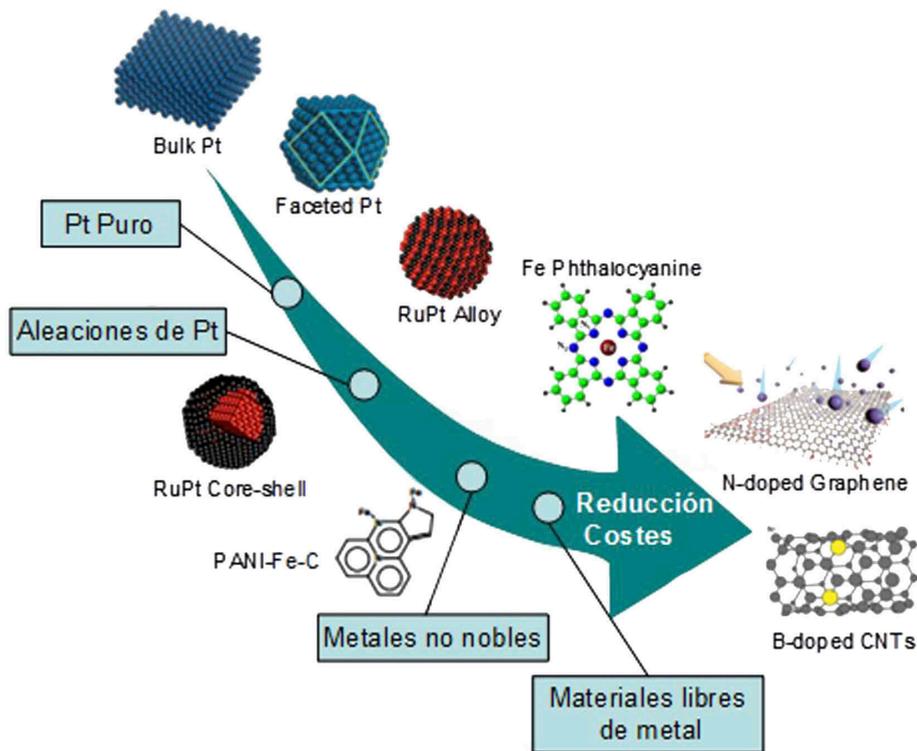


Figura 31. Tendencia en el desarrollo de electro-catalizadores de bajo coste para la ORR.

7.2.1. Requisitos que debe cumplir un eficiente electro-catalizador de ORR (Feng et al., 2014)

Un electro-catalizador ideal para la ORR debería reunir los siguientes requisitos:

- i) Alta conductividad eléctrica. Los electrones deben ser conducidos a través del electro-catalizador, de modo que tanto las partículas de catalizador como el soporte deben presentar una alta conductividad eléctrica para permitir una rápida transferencia de electrones para el transcurso de la reacción.

- ii) Alta actividad catalítica.
- iii) Alta estabilidad electroquímica y química. La ORR se desarrolla empleando generalmente una disolución de electrolito ácida o básica y en una atmósfera altamente oxidante de modo que, tanto el metal activo como el soporte deben ser estables en dichas condiciones de operación. Por tanto, los materiales empleados como electro-catalizadores no deben oxidarse a altos potenciales, así como no oxidarse debido al oxígeno o protones del medio, ni disolverse en las disoluciones ácidas o básicas empleadas como electrolitos. Como se ha comentado en párrafos anteriores, los catalizadores más empleados son catalizadores de Pt soportados sobre materiales carbonosos. En la Figura 32 se recoge un ejemplo gráfico de la pérdida de actividad por oxidación del electro-catalizador. Durante el experimento de electro-reducción, iones Pt^{2+} pueden disolverse lentamente y volver a depositarse nuevamente en el soporte dando lugar a la formación de partículas de platino aglomeradas de mayor tamaño y consecuentemente, una pérdida de superficie activa que conlleva una disminución de la actividad catalítica (Figura 32 izquierda). Además, el soporte también puede verse afectado por oxidación, de modo que parte del soporte carbonoso puede perderse por oxidación a CO_2 y por tanto, las partículas depositadas en su superficie se desprenden pasando a la disolución como partículas aisladas que se aglomeran entre sí (Figura 32 derecha) dando lugar nuevamente a una disminución de la actividad catalítica.
- iv) Estructura, morfología y composición adecuadas, así como alta superficie activa, alta porosidad, pequeño tamaño de partícula y distribución homogénea de las mismas.

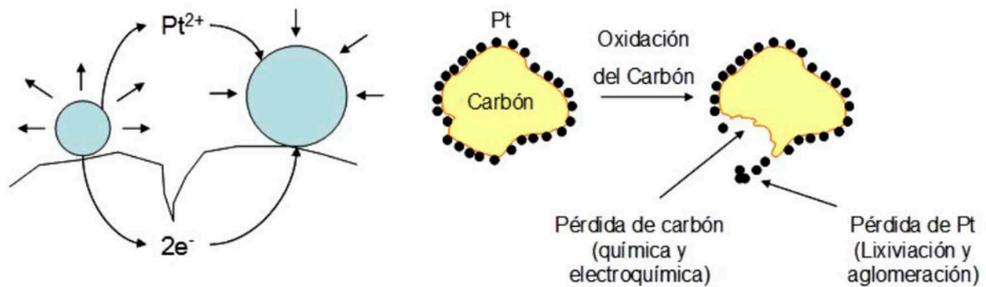


Figura 32. Izquierda: Pérdida de Pt por disolución y Derecha: Corrosión del carbón.

- v) Fuerte interacción metal-soporte. La fijación del Pt sobre la superficie del carbón no es lo suficientemente fuerte, de modo que éstas pueden desprenderse fácilmente del soporte y actuar como partículas aisladas sensibles a la sinterización. Por tanto, una buena interacción metal-soporte favorece el anclaje de las nanopartículas de Pt sobre la superficie del soporte favoreciendo la dispersión uniforme de las mismas, se evita la migración y agregación de dichas partículas y consecuentemente, la pérdida de actividad del electro-catalizador.
- vi) Alta estabilidad catalítica, condicionada por los diferentes factores previamente comentados.

Normalmente, un electro-catalizador no recoge todos los aspectos anteriormente mencionados, pero dependiendo de las condiciones de operación deben prevalecer unos sobre otros.

7.2.2. Metales nobles como electro-catalizadores de ORR

Hasta la fecha, el Pt es el metal más empleado en la ORR debido a su elevada actividad intrínseca y estabilidad en

medio ácido. No obstante, es necesario desarrollar materiales más activos, selectivos y más baratos para la reducción del oxígeno. Para ello, pueden seguirse diferentes vías. Una de ellas consiste en aumentar la eficacia del Pt por medio de una mayor dispersión en el soporte carbonoso. Esto puede llevarse a cabo funcionalizando el soporte con el fin de crear así sitios preferenciales para el anclaje de las nanopartículas metálicas (Rajalakshmi et al., 2005; de la Fuente et al., 2006). Otro método consiste en alear el Pt con diferentes elementos de transición que provoquen un aumento de la actividad electrocatalítica (Mukerjee et al., 1995; de la Fuente et al., 2006).

Catalizadores de Pt

El comportamiento catalítico de los electro-catalizadores de Pt depende de su cristalización, morfología y tamaño. El control de la forma y morfología de las partículas de Pt es crucial (Chen et al., 2009) debido a la diferente actividad observada para los diferentes planos cristalinos del mismo. Markovic *et al.* encontraron que la actividad en la ORR sobre Pt (100) es mucho mayor que sobre el plano (111) usando H_2SO_4 como electrolito, atribuido a las diferentes velocidades de adsorción de los sulfatos en las diferentes planos cristalinos (Markovic et al., 1995). En este sentido, Wang *et al.* ponen de manifiesto que nanopartículas cúbicas de Pt muestran una densidad de corriente 4 veces superior a partículas poliédricas, debido a la predominancia de planos (100) en las partículas cúbicas. Además, manifiestan un efecto importante del tamaño de partícula, observando que partículas cúbicas de 7 nm presentan una mayor densidad de corriente que las mismas partículas cúbicas de 5 nm (Wang et al., 2007).

El tamaño de las nanopartículas metálicas es también un parámetro muy importante en la ORR. Normalmente, empleando catalizadores de platino, a menor tamaño de

partícula, mayor es la superficie activa y consecuentemente, mayor es la actividad electro-catalítica. Sin embargo, existe un tamaño de partícula óptimo en el intervalo de 3.5 a 5.5 nm en el que se presentan la máxima actividad másica específica en la ORR (Peuckert et al., 1986; Sattler and Ross, 1986; Watanabe et al., 1989). Esto es atribuido a que a mayor tamaño de partícula, menor es el área superficial activa y por tanto la actividad, mientras que a tamaños muy pequeños ésta pérdida de actividad puede ser atribuida a consideraciones morfológicas. Partículas con diámetros menores de 3 nm no presentan planos cristalinos definidos mostrando estructuras amorfas menos activas. Además, la velocidad de difusión de CO sobre la superficie y la interacción entre CO_{ads} y $(\text{OH})_{\text{ads}}$ es altamente dependiente del tamaño de la partícula (Maillard et al., 2007). La fuerte adsorción de CO y (OH^-) durante la ORR es capaz de inducir reconstrucciones y cambios morfológicos en las partículas pequeñas. El efecto observado del tamaño de partícula en la ORR es reflejado en términos de un incremento en la fuerza de los enlaces Pt-CO y Pt-OH con la disminución del tamaño de partícula y por tanto, la actividad de los electro-catalizadores de Pt en la reacción de reducción del oxígeno está impedida por la formación irreversible de una capa de óxido de platino. La adsorción de esa capa de óxido es más fuerte sobre las partículas de Pt que poseen un tamaño muy pequeño ($< 2\text{nm}$) (Watanabe et al., 1989).

Aleaciones de Pt

Se han empleado diferentes aleaciones de Pt con el objetivo de disminuir la cantidad de Pt necesario en los electro-catalizadores para la ORR, obteniéndose mejor actividad catalítica que con el Pt puro. El Pt puede alearse con otros metales nobles (como Au, Pd, Ru, Ag, Rh) así como metales de transición (como Cu, Fe, Co, Ni) (Bing et al., 2010;

van der Vliet et al., 2011) mostrándose un efecto mejorado empleando la aleación de Pt. Este efecto sinérgico ha sido demostrado por varios autores con diferentes aleaciones. Por ejemplo, Stamenkovic *et al.* han demostrado que la superficie del electrocatalizador Pt-Ni (111) es 10 veces más activa para la ORR que la correspondiente (111) del Pt y 90 veces más que con los catalizadores convencionales Pt/C (Stamenkovic et al., 2007a). Esto se explica en base a la inusual estructura electrónica de la superficie Pt-Ni (111) y el ordenamiento de los átomos superficiales (Stamenkovic et al., 2007a). Además, estos mismos autores, también han analizado la cinética de la ORR en catalizadores bimetálicos Pt-Ni y Pt-Co obteniendo que la actividad de reacción depende fuertemente de la naturaleza de los aniones de los electrolitos pero siempre es mayor para el caso de las aleaciones (Stamenkovic et al., 2002). De modo que empleando H_2SO_4 como electrolito, la actividad decrece en el sentido Pt-Ni > Pt-Co > Pt, mientras que empleando $HClO_4$ decrece en el sentido Pt-Co > Pt-Ni > Pt. Estos autores demuestran la existencia de una relación fundamental entre la estructura electrónica de la superficie del electro-catalizador y la actividad catalítica usando Pt-M (M = Ni, Co, Fe, Ti, V) (Stamenkovic et al., 2007b).

No obstante, aún no está muy claro el mecanismo por el cual el segundo metal produce la mejora electro-catalítica. Algunas de las explicaciones son (Feng et al., 2014):

1. Distancia M-M (Pt-Pt) (Min et al., 2000). Se cree que la distancia entre dos átomos metálicos vecinos en la superficie del catalizador debe desempeñar un papel crucial en la ORR. Para que la ORR tenga lugar, la molécula de oxígeno debe adsorberse en la superficie el metal activo formando un intermedio M-HO₂ seguido de la ruptura del enlace O-O. La energía de enlace del intermedio M-HO₂ se ve fuertemente afectada por la

distancia entre dos sitios activos vecinos y consecuentemente, la ruptura del enlace O-O. Así pues, esta distancia debe desempeñar un papel fundamental en la velocidad de reacción global, existiendo una distancia óptima. Si dicha distancia es mayor que la distancia óptima, la disociación tendría que ocurrir antes de la adsorción, y si la distancia es menor, las fuerzas de repulsión retardarían la adsorción vía adsorción puente disminuyendo la actividad. En el caso del Pt puro, la distancia Pt-Pt no es la óptima, de modo que la adición de un átomo de otro metal (átomo de aleación) disminuiría dicha distancia, pudiendo alcanzar la separación óptima. En otras palabras, átomos extraños podrían facilitar la adsorción y disociación del oxígeno en la superficie de la aleación, lo cual favorece la ORR.

2. Efecto de la rugosidad de la superficie. La adición de un segundo metal modifica la superficie volviéndola más rugosa y por tanto, incrementando la superficie activa del Pt y consecuentemente, mejorando la actividad de la ORR.
3. Modificación de la estructura electrónica. La adsorción de la molécula de oxígeno requiere una interacción lateral de los orbitales p del O_2 con orbitales vacíos dz^2 de la superficie de un átomo de Pt (modelo Griffiths) u orbitales vacíos d_{xz} y d_{yz} de dos átomos de Pt vecinos (Modelo Yeager o puente). El aumento de la vacancia de los orbitales d del Pt en la superficie del electrodo, provocada por la aleación, podría provocar una fuerte interacción metal-oxígeno. Esta interacción podría causar un incremento del O_2 adsorbido, un debilitamiento del enlace O-O y un aumento de su longitud, lo que resulta en una ruptura más rápida del enlace y/o una nueva formación de enlace entre el átomo de O y H^+ del electrolito, mejorándose por tanto la actividad de la ORR.

7.2.3. Metales no nobles como electro-catalizadores de ORR

La escalabilidad de las celdas de combustible a nivel comercial está restringida debido al alto coste y las reservas limitadas de los metales nobles. Por tanto, los estudios actuales se centran en reducir el uso de Pt y una de las alternativas es el uso de catalizadores basados en metales no nobles.

En este sentido, una de las estrategias más interesantes y versátiles está en el área de complejos de coordinación nitrogenados de metales de transición pirolizados o no pirolizados. Otras materiales también empleados en este campo son calcogenuros de metales de transición, catalizadores a base de polímeros conductores, óxidos metálicos/carburos/nitruros/carbonitruros, oxinitruros y compuestos enzimáticos.

En el caso de los macrociclos de metales de transición, se ha demostrado que estos catalizadores (M-N_x/C) presentan elevada actividad en la ORR junto con la abundancia y bajo coste de los materiales precursores, lo que ha despertado un gran interés en este tema (Chen et al., 2011). Para su aplicación en celdas de combustible, estos catalizadores son soportados sobre soportes carbonosos de alta área superficial para maximizar el número de sitios activos accesibles. En 1964 se demostró por primera vez que porfirinas de metales de transición, como ftalocianina de cobalto (CoPc) actuaban como electro-catalizadores ORR en condiciones alcalinas (Jasinski, 1964) y posteriormente se mostró que diversos complejos de metal-N₄ soportados sobre carbón eran activos en la ORR en medio ácido. Sin embargo, surgieron problemas de estabilidad ya que la estructura del catalizador se descomponía en presencia de ácido, resultando en una pérdida de actividad catalítica (Alt et al., 1973). Un avance significativo se logró en este sentido años más tarde, cuando se introduce la pirolisis del catalizador a alta temperatura

(400 a 1000 C) en el proceso de síntesis del mismo, ya que está pirólisis modifica el catalizadores M-Nx/C produciendo el aumento de la concentración de sitios activos disponibles para la ORR mientras que al mismo tiempo se mejora la estabilidad del catalizador (Alt et al., 1973; Franke et al., 1989). En este sentido, entre todos los catalizadores basados en metales no nobles, las porfirinas, ftalocianinas, y tetraazaanulenos de Co y Fe pirolizados se presentan como los mejores electrocatalizadores de ORR (Bagotzky et al., 1978; Wiesener et al., 1989). El paso clave de la síntesis de estos catalizadores es la etapa de pirólisis pues normalmente, la pirólisis puede destruir la estructura del ligando y formar especies superficiales Fe-Nx o Co-Nx, que son activos hacia la ORR.

La actividad de estos complejos está directamente relacionada con el metal empleado, así como la estructura del ligando y las condiciones de pirólisis.

1. Metal de Transición. El ion metálico central del macrociclo juega un papel decisivo en el mecanismo de ORR. De modo que, la mayoría de los complejos de Fe reducen el oxígeno directamente a agua a través del mecanismo de 4 electrones, mientras que la mayoría de los complejos de cobalto dan lugar a peróxido como principal producto a través del mecanismo de 2 electrones. Para quelatos N_4 (ftalocianinas) como catalizadores, la actividad del catalizador en ORR es $Fe > Co > Ni > Cu, Mn$ (Wiesener et al., 1989). Destacar que el Fe y Co son los centros metálicos que muestran unas propiedades electro-catalíticas más óptimas, atribuidas a sus propiedades redox, actuando como centros activos de la ORR (Vasudevan et al., 1990). También se ha demostrado que la eficiencia catalítica en la ORR se ve mejorada empleando dos centros metálicos diferentes.

Chu *et al.* (Chu and Jiang, 2002) han demostrado que una mezcla de tetrafenilporfirinas de Fe y Co térmicamente tratadas dan lugar a mayores actividades catalíticas que su correspondientes porfirinas de Fe y Co por separado. Esto se explica en base a la formación de estructuras bimetalicas que actúan como centros activos mejorados en la ORR. La interacción entre los dos metales de transición y las moléculas de oxígeno favorece la ruptura del enlace O-O dando lugar a una transferencia de electrones más fácil para la formación de agua.

2. Los ligandos también juegan un papel muy importante en la electro-reducción de oxígeno. Estos ligandos no solo sirven como parte del centro activo sino que también actúan manteniendo el metal en una forma estable sobre la superficie del electrodo. Esto fue mostrado por Baker *et al.* (Baker et al., 2008) empleando un complejo de Fe soportado sobre carbón (FePc/C) y el mismo complejo sustituido con tres diferentes grupos funcionales como muestra la Figura 33. Los resultados muestran que el sustituyente afecta al comportamiento redox del complejo de Fe modificando su actividad y estabilidad, afectando al mecanismo de ORR. Una posible explicación es que el sustituyente afecta al modo de adsorción del macrociclo sobre la superficie del carbón lo cual puede ejercer una influencia en la actividad electro-catalítica. Además, estos autores también manifiestan que las diferentes actividades en la ORR y propiedades redox de estos complejos sustituidos FePc/C se deben a una alteración de la densidad electrónica del centro metálico debido a los diferentes sustituyentes. De modo que, según las propiedades aceptor-donor de electrones de los sustituyentes afecta disminuyendo o incrementando, respectivamente, la

densidad electrónica del centro metálico que dan lugar a la mejora de la actividad en la ORR.

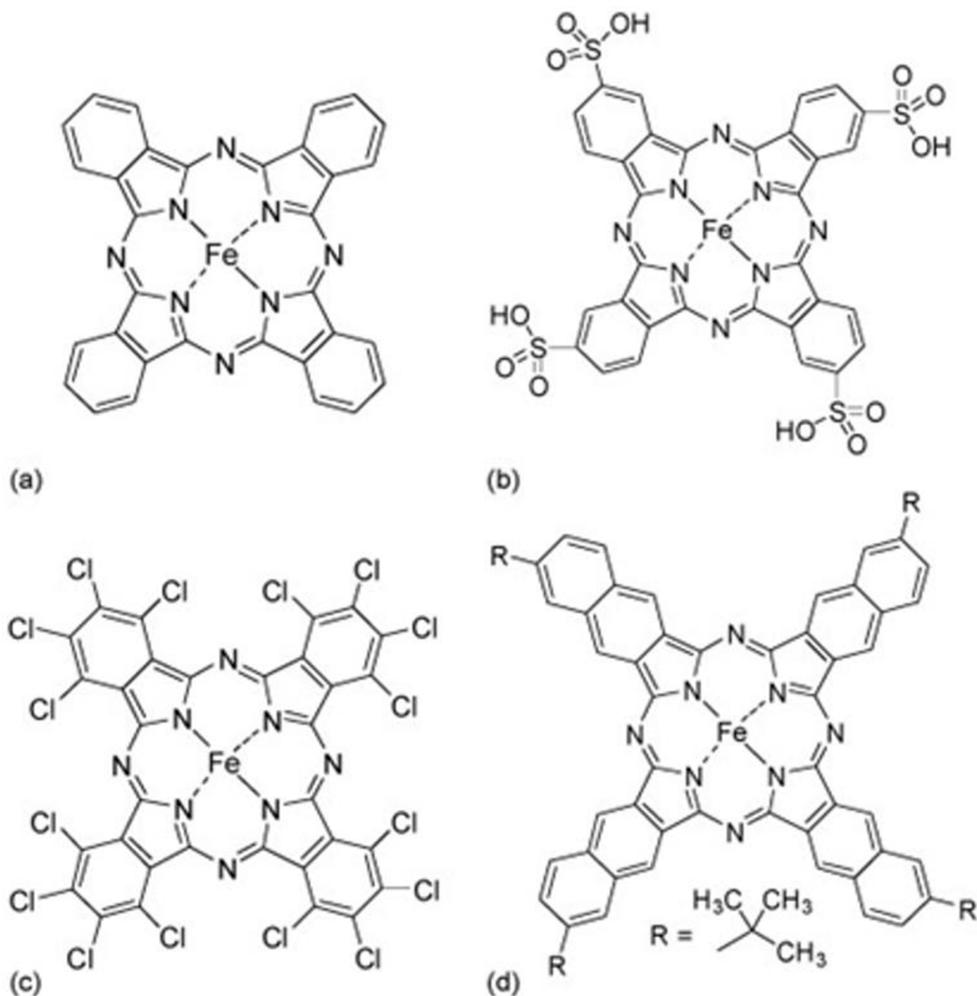


Figura 33. Complejo de Fe soportado sobre carbón (FePc/C) y el mismo complejo sustituido con tres diferentes grupos funcionales (Baker et al., 2008).

3. Etapa de pirólisis. Se ha demostrado que la etapa de pirólisis es necesaria y crítica para mejorar la actividad y estabilidad de los complejos de Fe-N_x y Co-N_x en la

ORR. Se han propuesto 4 modelos con el objetivo de explicar el efecto de la pirolisis (van Veen et al., 1988): (1) Mejora de la dispersión del quelato soportado; (2) catálisis de la formación de un tipo especial de carbono, que es en realidad la fase activa; (3) la generación de especies MeN_x ; y (4) favorece la reacción entre quelato y el carbono subyacente de tal manera que modifica la estructura electrónica del ion metálico central manteniendo su entorno coordinado N_4 . En realidad, los sitios activos deben ser unidades MeN_4 o MeN_2^- , dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico.

En resumen, los complejos macrocíclicos de metales de transición muestran una actividad comparable a los catalizadores tradicionales basados en Pt en la ORR. Sin embargo, la escasa estabilidad y la complejidad de la preparación de los mismos son los principales obstáculos para su aplicación. Además, la naturaleza de los sitios activos sigue siendo un tema de controversia, lo que dificulta los esfuerzos para controlar la formación de centros activos específicos.

7.2.4. Materiales basados en carbón como electrocatalizadores de ORR

Como es bien conocido, los materiales de carbono sp^2 tienen abundantes electrones π deslocalizados por lo que pueden actuar como catalizadores para reacciones que necesitan electrones, tales como la ORR. Sin embargo, estos electrones π son demasiado inertes para usarse directamente en la ORR, y necesitan ser activados antes de ser utilizados. El método más sencillo es adicionar más electrones en el sistema π de los enlaces carbono-carbono; esto se ha logrado mediante el dopaje de estos materiales de carbón con N (Gong et al., 2009). La adición de N aumenta la densidad de

electrones facilitando la ORR. Los electrones π deslocalizados también pueden ser perturbados mediante el dopaje con elementos deficiente en electrones como B (Yang et al., 2011). Intuitivamente, el boro favorece la adsorción de O_2 debido a la gran diferencia de electronegatividad entre ambos, lo cual es la primera condición para la posterior disociación de la molécula de oxígeno. La habilidad electro-catalítica de los materiales carbonosos dopados con B reside en la acumulación de electrones en el orbital vacío $2p_z$ del B procedente del π del carbón y por tanto, se produce una transferencia rápida de electrones a la molécula de O_2 adsorbida sobre el boro. Esta transferencia de electrones debilita el enlace O-O facilitando la ORR. En comparación con los catalizadores comerciales de Pt/C, estos electro-catalizadores de ORR en base de carbono y libres de metal muestran actividades catalíticas más altas, mejor estabilidad, tienen la ventaja de la abundancia de materias primas y menor coste, y presentan tolerancia al CO y metanol, principal causa de la desactivación de los catalizadores convencionales.

De modo que, recientemente, se está estudiando ampliamente el dopado de materiales basados en carbón para su uso en ORR con buenos resultados. Los factores clave del dopado de materiales de carbón para su uso como catalizadores de la ORR son:

1. La ruptura de la neutralidad del material carbonoso para la creación de sitios cargados favorables para la adsorción mediante dopantes ricos en electrones (como N) o deficientes en electrones (como B)
2. Utilización efectiva de los electrones π deslocalizados de los materiales carbonosos para la ORR.

Por tanto, el dopado de materiales carbonosos inducen una redistribución de carga, bien usando dopantes con mayor

electronegatividad (N) o menor (B) que el carbón, creando sitios cargados (C^+ o B^+) favorables para la adsorción del O_2 y por tanto se facilita la ORR. Esto sugiere la exploración de nuevos electro-catalizadores basados en materiales carbonosos dopados con átomos de elementos (diferentes al N y B) con electronegatividades diferentes al átomo de carbón.

7.3. Técnicas usadas en la reducción electro-catalítica de O_2

Las técnicas más empleadas para el estudio de la reducción de oxígeno son las técnicas voltamperométricas que se basan en la variación de manera continua del potencial que se aplica a través de una interfase electrodo-disolución y la medida de la intensidad de corriente resultante. Dentro de este grupo de técnicas se puede distinguir entre aquellas que se llevan a cabo en régimen de difusión pura y estacionaria (voltamperometría de barrido lineal y cíclica) y las que se realizan con convección forzada (electrodos de disco rotatorio y de disco anillo).

1. La voltametría cíclica es la técnica más útil en electroquímica. Esta técnica proporciona de una manera rápida información cualitativa acerca de catalizadores y reacciones electroquímicas, como por ejemplo la respuesta electroquímica de catalizadores y la actividad catalítica de los mismos con respecto a algunas reacciones electroquímicas. Los principios de esta técnica se han discutido en el capítulo anterior. La voltametría cíclica de los electro-catalizadores se realiza normalmente empleando un electrolito saturado en N_2 o Ar (frecuentemente H_2SO_4 0.5 M, $HClO_4$ 0.1 M, o KOH). Normalmente, estas experiencias de voltametría cíclica para caracterizar los electro-catalizadores, se realizan

en un sistema de tres electrodos. En un experimento típico, el electrodo preparado con el electro-catalizador a estudiar se introduce en una celda de tres electrodos, la cual contiene el electrolito (normalmente, una disolución 0.5 M de H_2SO_4) previamente desaireado mediante el burbujeo de N_2 o Ar de alta pureza. Además, se usa un electrodo de platino como electrodo contador, y un electrodo de hidrógeno (RHE) como el electrodo de referencia (Figura 34). Los voltagramas así recogidos presentan tres regiones diferenciadas (como se muestra en la Figura 35): una región a bajo potencial donde se produce una adsorción/desorción de hidrógeno, una región de doble capa capacitiva, y una región a alto potencial donde tiene lugar la formación/reducción del óxido metálico. De este modo, puede evaluarse el área superficial electroquímica del electro-catalizador (ECSA). Dicha superficie se calcula en base a la densidad de carga en la región de adsorción/desorción de hidrógeno (q_{Pt} , $\text{C}/\text{cm}^2_{\text{electrodo}}$) obtenida de los experimentos de voltametría cíclica, la carga necesaria para reducir una monocapa de protones sobre Pt ($\Gamma = 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) (Kinoshita and Stonehart, 1977; Ralph et al., 1997) y el contenido de Pt en el electrodo (L , $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{electrodo}}$). Así, la ECSA se obtiene según la siguiente ecuación (Kinoshita and Stonehart, 1977):

$$\text{ECSA}(\text{cm}^2 / \text{g}_{\text{Pt}}) = \frac{q_{\text{Pt}} (\text{C} / \text{cm}^2_{\text{electrodo}})}{\Gamma (\text{C} / \text{cm}^2_{\text{Pt}}) \cdot L (\text{g}_{\text{Pt}} / \text{cm}^2_{\text{electrodo}})} \quad (37)$$

De este modo, el valor del ECSA obtenido mediante voltametría cíclica es un indicador de la densidad de sitios activos disponibles para la reacción de reducción del oxígeno. A mayor valor de ECSA, más activo debería ser el catalizador.

Además, destacar que el valor de ECSA sólo tiene sentido para los catalizadores de Pt puros. Para otros catalizadores tales como aleaciones de Pt, hay que tener cuidado cuando se utiliza el método de adsorción/desorción de hidrógeno para calcular la ECSA.

Por otro lado, la relación entre la superficie electroquímica ECSA con la superficie específica del catalizador obtenida mediante quimisorción u otras técnicas ex situ (también en $\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}$), da el grado de utilización del electrocatalizador. Por tanto, el grado de utilización cuantifica la fracción de catalizador que está disponible para participar en la reacción electroquímica.

En el caso de electro-catalizadores basados en metales no nobles, la voltametría cíclica se usa para la obtención de la densidad de sitios activos. En la Figura 36 se muestra un voltagrama de un electro-catalizador no noble donde se muestran los picos característicos de oxidación-reducción. De modo que, la densidad de sitios activos se calcula mediante la siguiente ecuación (Du et al., 2014):

$$\text{SA}(\text{mol/g}) = \frac{Q(\text{C/cm}^2)}{n \cdot m(\text{g/cm}^2) \cdot F(\text{C/mol})} \quad (38)$$



Figura 34. Sistema de tres electrodos para caracterización electroquímica.

donde SA es la densidad de centros activos en el electrocatalizador (mol/g), Q es la cantidad de carga (C/cm^2), n es el número de electrones transferidos en el proceso redox, m la carga del catalizador (g/cm^2) y F es la constante de Faraday ($96.487 C/mol$).

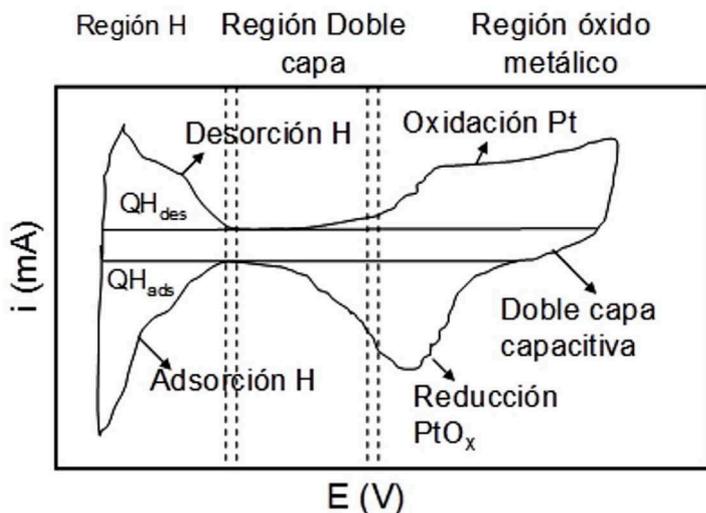


Figura 35. Voltametría cíclica de un electrodo Pt/C en un electrolito saturado con Ar o N_2

Como ya se ha comentado, la voltametría cíclica también se usa para analizar la actividad catalítica de los electrocatalizadores en la ORR. De este modo, comparando los voltogramas obtenidos bajo N_2 o Ar y con los obtenidos bajo O_2 o aire se analiza la

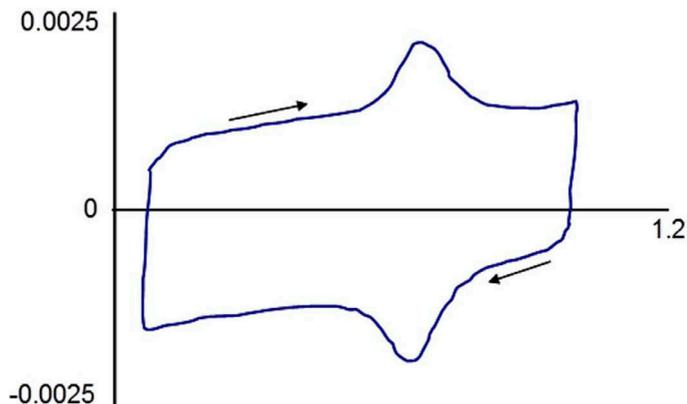


Figura 36. Voltametría cíclica de un electrodo no noble (Fe-N/C) en un electrolito saturado con Ar o N_2

actividad catalítica del electro-catalizador para la ORR. Como ejemplo en la Figura 37 se representan los voltagramas obtenidos en Ar (negro) y O₂ (rojo) para diferentes electro-catalizadores formados por nanopartículas de plata sobre nanotubos de carbón observándose que todos los catalizadores presentan actividad en la ORR. Además se observa una mayor actividad electro-catalítica en la ORR empleando las nanopartículas de Ag soportadas en los nanotubos de carbón debido al efecto sinérgico entre las nanopartículas y los nanotubos (Liu et al., 2011).

2. Voltamperometría lineal electrodo de disco rotatorio (RDE) es una técnica muy útil para estudiar la cinética y los mecanismos de reacción electroquímicos para una semirreacción (Du et al., 2014).

En la voltamperometría lineal (VL), el potencial aplicado varía linealmente desde un valor inicial E_i hasta un potencial final E_f a una velocidad de barrido constante (Figura 38). Existen varias técnicas en las que el electrodo se mueve con respecto a la disolución electrolítica. Las técnicas que implican un transporte de masa convectivo tanto de los reactivos como de los productos de la reacción electroquímica se denominan hidrodinámicas, y así, la voltamperometría en estas condiciones se conoce como voltamperometría hidrodinámica o con convección forzada. Las ventajas que presentan este tipo de técnicas son la rapidez con la que se alcanza el estado estacionario, lo cual permite llevar a cabo medidas con bastante precisión, y la mayor sensibilidad que se alcanza debido al aumento de la transferencia de masa. En estas técnicas el tiempo entra a formar parte del experimento como la velocidad de rotación del electrodo.

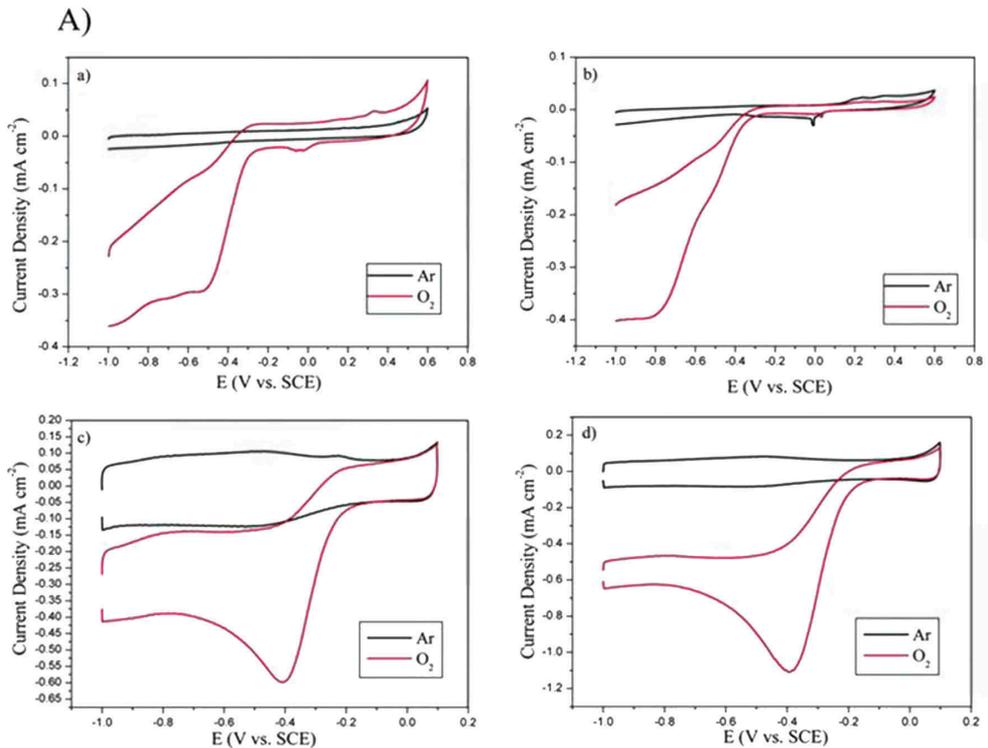


Figura 37. Curvas de voltametría cíclica: (a) nanotubos de carbón, (b) nanopartículas de Ag, (c) 10% nanopartículas de Ag sobre Nanotubos de carbón, (d) 20% nanopartículas de Ag sobre Nanotubos de carbón 20%. (Liu et al., 2011)

Uno de los pocos sistemas electródicos convectivos para los que las ecuaciones hidrodinámicas y la ecuación de difusión-convección han sido resueltas rigurosamente para el estado estacionario es el electrodo de disco rotatorio (Figura 39). Este dispositivo consiste en un disco de un material electródico (por ejemplo, de Pt, Ni, Cu, Au, Fe, Si, CdS, GaAs, carbón vítreo o grafito) fijado en una varilla de un material aislante (PTFE) la cual está unida directamente a un motor por un eje. El electrodo se hace girar alrededor de su eje vertical (Figura 39), a velocidades típicamente entre 400 y 10.000 rpm. La rotación arrastra la disolución horizontalmente hacia

fuera del disco en dirección radial, produciéndose en consecuencia un flujo axial ascendente para reponer la disolución en la superficie, tal y como muestran las flechas de la Figura 39.

Los voltamperogramas que se obtienen mediante VL a diferentes velocidades de rotación son curvas i - E sigmoidales en las que se alcanza una meseta de corriente límite (Figura 40). Este tipo de curvas presentan normalmente tres regiones bien definidas: La zona de control cinético, la zona de control mixto y la zona de control difusional. En esta última región la intensidad de corriente aumenta con la velocidad de rotación del electrodo de trabajo, y se observa como la curva tiene forma de meseta. Dicha intensidad se conoce como corriente límite o de difusión.

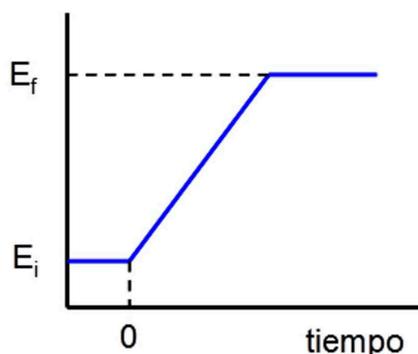


Figura 38. Curvas E - t .

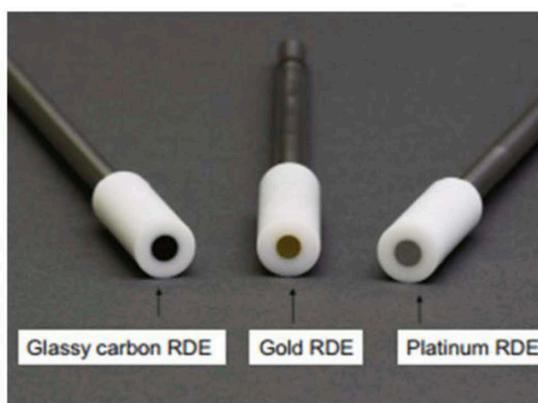
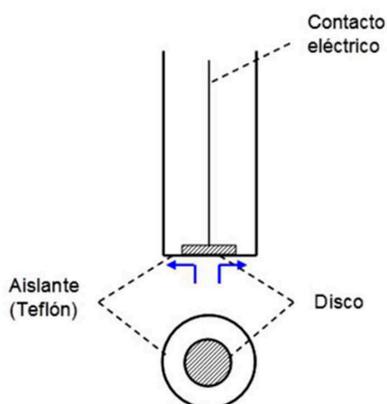


Figura 39. Electrodo de disco rotatorio.

La ecuación para dicha corriente límite o de difusión se conoce como ecuación de Levich (Du et al., 2014):

$$i_d = 0.201 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C \cdot \omega^{1/2} \quad (39)$$

dónde i_d es la corriente límite de difusión, n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, A es el área geométrica del electrodo, D es el coeficiente de difusión de la especie electro-activa, ν es la viscosidad cinemática, C es la concentración de especie electro-activa en el seno de la disolución y ω es la velocidad de rotación (rpm).

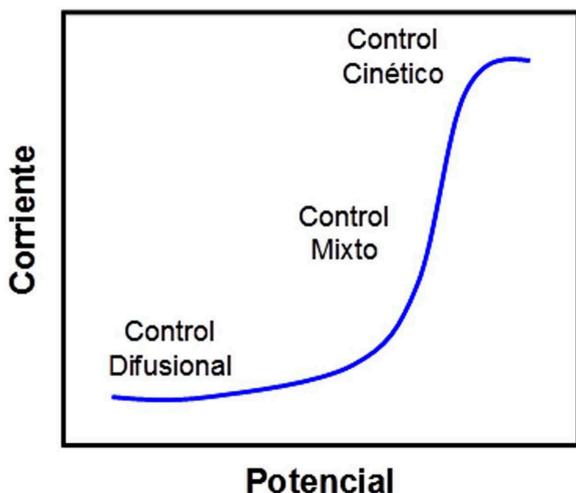
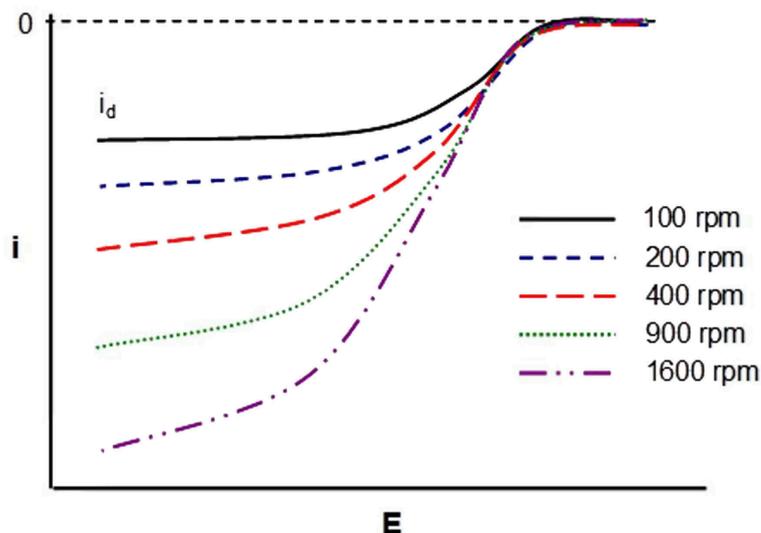


Figura 40. Esquema i - E para un experimento de reducción de oxígeno.

De este modo, el experimento RDE clásico consiste en la obtención de una serie de voltamperogramas de barrido lineal a una velocidad de barrido baja (5-10 mV s⁻¹) para diferentes velocidades de rotación obteniendo de estos voltamperogramas la concentración límite (i_d) para las diferentes velocidades de rotación probadas (Figura 41). Así pues, de la representación de la corriente límite (i_d) frente a $\omega^{1/2}$ se obtiene mucha información. Si dicha

representación es lineal y pasa por el origen significa que dicha corriente está controlada por difusión. Para un sistema con comportamiento reversible la corriente para cualquier valor del potencial debe variar igualmente con $\omega^{1/2}$. Una desviación de una línea recta sugiere que hay alguna etapa cinética implicada en la reacción de transferencia electrónica.

Figura 41.
Esquema i - E para un experimento de reducción de oxígeno a diferentes velocidades de rotación.



De acuerdo con la ecuación de Levich-Koutecky, la corriente total i observada durante la reacción de reducción de oxígeno está formada por una parte difusional y una parte cinética, y puede expresarse como (Du et al., 2014):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (40)$$

dónde i_d es la corriente límite de difusión debida al transporte de masa, e i_k es la corriente cinética fijada por la transferencia de carga. Para los estudios llevados a cabo en el electrodo de disco rotatorio, la corriente de difusión es función de la velocidad de rotación ω , tal y como se comentó en los párrafos anteriores, obedece a la ecuación de Levich. Por tanto, se establece una relación lineal entre $1/i$ y $\omega^{-1/2}$, cuya ordenada en el origen será la inversa de la corriente cinética i_k y con una pendiente proporcional al número de electrones.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.201n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C \cdot \omega^{1/2}} \quad (41)$$

Gracias a esto se puede obtener el número de electrones transferidos por cada molécula de O_2 durante la ORR a presión atmosférica y temperatura de 298 K asumiendo la concentración de O_2 disuelto en la disolución (C) como $1.1 \cdot 10^{-3}$ M, el coeficiente de difusión del O_2 (D) como $1.9 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ y la viscosidad cinemática de la solución de H_2SO_4 0,5 M como $1 \cdot 10^{-2}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ (Schmidt et al., 1998).

8. Agradecimientos

Los autores agradecen la Junta de Andalucía y Ministerio de Economía y Competitividad por la ayuda económica recibida (proyectos P12-RNM-2892 y CTQ2013-44789-R).

9. Bibliografía

- Aegerter, M.A., Leventis N., and Koebel M. (eds) 2011, *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*: New York, Springer.
- Abioye, A. M., and F. N. Ani, 2015, Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 1282-1293.
- Alt, H., H. Binder, and G. Sandstede, 1973, Mechanism of the electrocatalytic reduction of oxygen on metal chelates: *Journal of Catalysis*, v. 28, no. 1, p. 8-19.
- Arslan, A., and E. Hür, 2012, Supercapacitor Applications of Polyaniline and Poly(N-methylaniline) Coated Pencil Graphite Electrode: *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 7, no. 12, p. 12558-12572.
- Bagotzky, V. S., M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina, and S. I. Andrusyova, 1978, *Electrocatalysis of*

- the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte: *Journal of Power Sources*, v. 2, no. 3, p. 233-240.
- Baker, R., D. P. Wilkinson, and J. Zhang, 2008, Electrocatalytic activity and stability of substituted iron phthalocyanines towards oxygen reduction evaluated at different temperatures: *Electrochimica Acta*, v. 53, no. 23, p. 6906-6919.
- Basu, S., 2007, Future Directions of Fuel Cell Science and Technology, in S Basu ed., *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*: Springer New York, p. 356-365.
- Bing, Y., H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, and J. Zhang, 2010, Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction: *Chemical Society Reviews*, v. 39, no. 6, p. 2184-2202.
- British Petroleum, 2013, *BP Statistical Review of World Energy*.
- Chen, J., B. Lim, E. P. Lee, and Y. Xia, 2009, Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications: *Nano Today*, v. 4, no. 1, p. 81-95.
- Chen, Q. L., K. H. Xue, W. Shen, F. F. Tao, S. Y. Yin, and W. Xu, 2004, Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube array electrode for supercapacitors: *Electrochimica Acta*, v. 49, no. 24, p. 4157-4161.
- Chen, S., J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, 2010, Graphene Oxide-MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors: *ACS Nano*, v. 4, no. 5, p. 2822-2830.
- Chen, Z., D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, and J. Zhang, 2011, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells: *Energy & Environmental Science*, v. 4, no. 9, p. 3167-3192.
- Choudhury, N. A., S. Sampath, and A. K. Shukla, 2009, Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical

- capacitors: an overview: *Energy & Environmental Science*, v. 2, no. 1, p. 55-67.
- Chu, D., and R. Jiang, 2002, Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells: *Solid State Ionics*, v. 148, no. 3-4, p. 591-599.
- Conway, B. E., 1999, Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*: New York, Springer.
- Dai, L., Y. Xue, L. Qu, H. J. Choi, and J. B. Baek, 2015, Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: *Chemical Reviews*, v. 115, no. 11, p. 4823-4892.
- de la Fuente, J. L. G., M. V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J. L. G. Fierro, and M. A. Peña, 2006, Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalised carbon black: *Catalysis Today*, v. 116, no. 3, p. 422-432.
- Du, C., Q. Tan, G. Yin, and J. Zhang, 2014, 5 - Rotating Disk Electrode Method, in WXY Zhang ed., *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*: Amsterdam, Elsevier, p. 171-198.
- Elmouwahidi, A., Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, 2012, Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes: *Bioresource Technology*, v. 111, p. 185-190.
- Feng, L., X. Sun, S. Yao, C. Liu, W. Xing, and J. Zhang, 2014, 3 - Electrocatalysts and Catalyst Layers for Oxygen Reduction Reaction, in WXY Zhang ed., *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*: Amsterdam, Elsevier, p. 67-132.
- Figueiredo, J. L., M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Órfão, 1999, Modification of the surface chemistry of activated carbons: *Carbon*, v. 37, no. 9, p. 1379-1389.

- Frackowiak, E., 2007, Carbon materials for supercapacitor application: *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, no. 15, p. 1774-1785.
- Franke, R., D. Ohms, and K. Wiesener, 1989, Investigation of the influence of thermal treatment on the properties of carbon materials modified by N_4 -chelates for the reduction of oxygen in acidic media: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 260, no. 1, p. 63-73.
- Galinski, M., A. Lewandowski, and I. St-Öpniak, 2006, Ionic liquids as electrolytes: *Electrochimica Acta*, v. 51, no. 26, p. 5567-5580.
- Gewirth, A. A., and M. S. Thorum, 2010, Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges: *Inorganic Chemistry*, v. 49, no. 8, p. 3557-3566.
- Gong, K., F. Du, Z. Xia, M. Durstock, and L. Dai, 2009, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction: *Science*, v. 323, no. 5915, p. 760-764.
- International Energy Agency, 2014, 2014 Key World Energy Statistics.
- Jasinski, R.A.Y.M., 1964, A New Fuel Cell Cathode Catalyst: *Nature*, v. 201, no. 4925, p. 1212-1213.
- Kang, K. Y., S. J. Hong, B. I. Lee, and J. S. Lee, 2008, Enhanced electrochemical capacitance of nitrogen-doped carbon gels synthesized by microwave-assisted polymerization of resorcinol and formaldehyde: *Electrochemistry Communications*, v. 10, no. 7, p. 1105-1108.
- Kim, S. U., and K. H. Lee, 2004, Carbon nanofiber composites for the electrodes of electrochemical capacitors: *Chemical Physics Letters*, v. 400, no. 1-3, p. 253-257.
- Kinoshita, K., 1992, *Electrochemical Oxygen Technology*: John Wiley & Sons, v. New York.

- Kinoshita, K., and P. Stonehart, 1977, Preparation and Characterization of Highly Dispersed Electrocatalytic Materials, in JO Bockris and BE Conway eds., *Modern Aspects of Electrochemistry*: Springer US, p. 183-266.
- Lasia, A., 1999, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, in BE Conway, J Bockris, and RE White eds., *Modern Aspects of Electrochemistry*: New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 143-248.
- Lee, E. J., Y. J. Lee, J. K. Kim, M. Lee, J. Yi, J. R. Yoon, J. C. Song, and I. K. Song, 2015, Oxygen group-containing activated carbon aerogel as an electrode material for supercapacitor: *Materials Research Bulletin*, v. 70, p. 209-214.
- Li, D., 2004, Electrokinetics in Microfluidics, in L Dongqing ed., *Interface Science and Technology Electrokinetics in Microfluidics*: Elsevier, p. 1-643.
- Li, J., X. Cheng, A. Shashurin, and M. Keidar, 2012, Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene: *Graphene*, v. 1, no. 1, p. 1-13.
- Liu, C., F. Li, L. P. Ma, and H. M. Cheng, 2010, *Advanced Materials for Energy Storage*: *Advanced Materials*, v. 22, no. 8, p. E28-E62.
- Liu, R., S. Li, X. Yu, G. Zhang, Y. Ma, and J. Yao, 2011, Facile synthesis of a Ag nanoparticle/polyoxometalate/carbon nanotube tri-component hybrid and its activity in the electrocatalysis of oxygen reduction: *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, no. 38, p. 14917-14924.
- Lota, G., B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, and E. Frackowiak, 2005, Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance: *Chemical Physics Letters*, v. 404, no. 1-3, p. 53-58.
- Lu, W., L. Qu, K. Henry, and L. Dai, 2009, High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube

- electrodes and ionic liquid electrolytes: *Journal of Power Sources*, v. 189, no. 2, p. 1270-1277.
- Ma, F. et al., 2012, A facile route for nitrogen-doped hollow graphitic carbon spheres with superior performance in supercapacitors: *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, no. 27, p. 13464-13468.
- Maillard, F., E. R. Savinova, and U. Stimming, 2007, CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 599, no. 2, p. 221-232.
- Markovic, N. M., H. A. Gasteiger, and P. N. Ross, 1995, Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution: Rotating Ring-Pt(hkl) Disk Studies: *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, no. 11, p. 3411-3415.
- Mastrandrea, M. D. et al. 2015, Mastrandrea, M. D. et al. IPCC Expert Meeting on Climate Change , Food , and Agriculture Edited by?: IPCC Expert Meeting on Climate Change , Food , and Agriculture, Dubling, Ireland.
- McGinney, J. A., N. C. Payne, and J. A. Ibers, 1969, Role of the metal atom in the reversible uptake of molecular oxygen. The structures of the molecular oxygen complexes formed by bis[bis(diphenylphosphino)ethane]iridium(I) hexafluorophosphate and its rhodium analog: *Journal of the American Chemical Society*, v. 91, no. 23, p. 6301-6310.
- Min, M. k., J. Cho, K. Cho, and H. Kim, 2000, Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications: *Electrochimica Acta*, v. 45, no. 25-26, p. 4211-4217.
- Mukerjee, S., S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, 1995, Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction: An

- In Situ XANES and EXAFS Investigation: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 142, no. 5, p. 1409-1422.
- Pandolfo, A. G., and A. F. Hollenkamp, 2006, Carbon properties and their role in supercapacitors: *Journal of Power Sources*, v. 157, no. 1, p. 11-27.
- Paraknowitsch, J. P., and A. Thomas, 2013, Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications: *Energy & Environmental Science*, v. 6, no. 10, p. 2839-2855.
- Pels, J. R., F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, and K. M. Thomas, 1995, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis: *Carbon*, v. 33, no. 11, p. 1641-1653.
- Pérez-Cadenas, M., C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, and A. F. Pérez-Cadenas, 2009, Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels: *Langmuir*, v. 25, no. 1, p. 466-470.
- Peuckert, M., T. Yoneda, R. A. D. Betta, and M. Boudart, 1986, Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 133, no. 5, p. 944-947.
- Rajalakshmi, N., H. Ryu, M. M. Shaijumon, and S. Ramaprabhu, 2005, Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material: *Journal of Power Sources*, v. 140, no. 2, p. 250-257.
- Ralph, T. R., G. A. Hards, J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre, and M. C. Johnson, 1997, Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Performance in Single Cells and Ballard Stacks: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 144, no. 11, p. 3845-3857.

- Sattler, M. L., and P. N. Ross, 1986, The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black: *Ultramicroscopy*, v. 20, no. 1, p. 21-28.
- Schmidt, T. J., H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, and R. J. Behm, 1998, Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration: *Journal of The Electrochemical Society*, v. 145, no. 7, p. 2354-2358.
- Sealy, C., 2008, The problem with platinum: *Materials Today*, v. 11, no. 12, p. 65-68.
- Shah, R. K., 2007, Introduction to Fuel Cells, in S Basu ed., *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*: Springer New York, p. 1-9.
- Sharma, P., and T. S. Bhatti, 2010, A review on electrochemical double-layer capacitors: *Energy Conversion and Management*, v. 51, no. 12, p. 2901-2912.
- Sharma, R. K., and L. Zhai, 2009, Multiwall carbon nanotube supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for super-capacitors: *Electrochimica Acta*, v. 54, no. 27, p. 7148-7155.
- Shi, R., L. Jiang, and C. Pan, 2011, A Single-Step Process for Preparing Supercapacitor Electrodes from Carbon Nanotubes: *Soft Nanoscience Letters*, v. 1, no. 1, p. 11-15.
- Simon, P., and Y. Gogotsi, 2008, Materials for electrochemical capacitors: *Nat Mater*, v. 7, no. 11, p. 845-854.
- Stamenkovic, V., T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, 2002, Surface Composition Effects in Electrocatalysis: GCÇ Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces: *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, no. 46, p. 11970-11979.
- Stamenkovic, V. R., B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Markovic, 2007a, Improved Oxygen

- Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability: *Science*, v. 315, no. 5811, p. 493-497.
- Stamenkovic, V. R., B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, and N. M. Markovic, 2007b, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces: *Nature Materials*, v. 6, no. 3, p. 241-247.
- Stojek, Z., 2002, The Electrical Double Layer and Its Structure, in F Scholz ed., *Electroanalytical Methods*: Heidelberg, Springer, p. 3-8.
- Stoller, M. D., S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, 2008, Graphene-Based Ultracapacitors: *Nano Letters*, v. 8, no. 10, p. 3498-3502.
- Su, D. S., and R. Schlögl, 2010, Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications: *ChemSusChem*, v. 3, no. 2, p. 136-168.
- Tan, Y., C. Xu, G. Chen, Z. Liu, M. Ma, Q. Xie, N. Zheng, and S. Yao, 2013, Synthesis of Ultrathin Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Nanocages as Advanced Electrode Materials for Supercapacitor: *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 5, no. 6, p. 2241-2248.
- Tarascon, J. M., and M. Armand, 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries: *Nature*, v. 414, no. 6861, p. 359-367.
- van der Vliet, D., C. Wang, M. Debe, R. Atanasoski, N. M. Markovic, and V. R. Stamenkovic, 2011, Platinum-alloy nanostructured thin film catalysts for the oxygen reduction reaction: *Electrochimica Acta*, v. 56, no. 24, p. 8695-8699.
- van Veen, J. A. R., H. A. Colijn, and J. F. van Baar, 1988, On the effect of a heat treatment on the structure of carbon-supported metalloporphyrins and phthalocyanines: *Electrochimica Acta*, v. 33, no. 6, p. 801-804.
- Vasudevan, P., Santosh, N. Mann, and S. Tyagi, 1990, Transition metal complexes of porphyrins and phthalocyanines as

- electrocatalysts for dioxygen reduction: *Transition Met Chem*, v. 15, no. 2, p. 81-90.
- Wang, C., H. Daimon, Y. Lee, J. Kim, and S. Sun, 2007, Synthesis of Monodisperse Pt Nanocubes and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction: *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, no. 22, p. 6974-6975.
- Wang, X., X. Wang, L. Liu, L. Bai, H. An, L. Zheng, and L. Yi, 2011a, Preparation and characterization of carbon aerogel microspheres by an inverse emulsion polymerization: *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, no. 3, p. 793-797.
- Wang, Y., K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, 2011b, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research: *Applied Energy*, v. 88, no. 4, p. 981-1007.
- Watanabe, M., H. Sei, and P. Stonehart, 1989, The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 261, no. 2, p. 375-387.
- Wiesener, K., D. Ohms, V. Neumann, and R. Franke, 1989, N4 macrocycles as electrocatalysts for the cathodic reduction of oxygen: *Materials Chemistry and Physics*, v. 22, no. 3-4, p. 457-475.
- Winter, M., and R. J. Brodd, 2004a, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?: *Chemical Reviews*, v. 104, no. 10, p. 4245-4270.
- Winter, M., and R. J. Brodd, 2004b, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?: *Chemical Reviews*, v. 104, no. 10, p. 4245-4270.
- Wroblowa, H. S., C. P. Yen, and G. Razumney, 1976, Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 69, no. 2, p. 195-201.

- Yang, L. et al., 2011, Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, no. 31, p. 7132-7135.
- Yeager, E., 1986, Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure: *Journal of Molecular Catalysis*, v. 38, no. 1-2, p. 5-25.
- Zapata-Benabithé, Z., F. Carrasco-Marín, J. de Vicente, and C. Moreno-Castilla, 2013a, Carbon Xerogel Microspheres and Monoliths from Resorcinol-Formaldehyde Mixtures with Varying Dilution Ratios: Preparation, Surface Characteristics, and Electrochemical Double-Layer Capacitances: *Langmuir*, v. 29, no. 20, p. 6166-6173.
- Zapata-Benabithé, Z., J. de Vicente, F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, 2013b, Synthesis, surface characteristics, and electrochemical capacitance of Cu-doped carbon xerogel microspheres: *Carbon*, v. 55, p. 260-268.
- Zhai, Y., Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, and S. Dai, 2011, Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage: *Advanced Materials*, v. 23, no. 42, p. 4828-4850.