

Generación y almacenamiento de energía limpia aprovechando un combustible fósil: carbón mineral de Coahuila

I.L. Alonso-Lemus¹, C.D. Manuel-Ramírez,² M.Z. Figueroa-Torres³, G. de León-Rodríguez⁴ y F.J. Rodríguez-Varela²

¹ Conahcyt-Cinvestav Saltillo. Grupo de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía (SRNyE). Av. Industria Metalúrgica 1062. Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coahuila, México. C.P. 25900, ivonne.alonso@cinvestav.mx

² Cinvestav Saltillo. Grupo de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía (SRNyE). Av. Industria Metalúrgica 1062. Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coahuila, México. C.P. 25900, denise.manuel@cinvestav.mx y javier.varela@cinvestav.mx

³ Universidad Autónoma de Nuevo Leon, Facultad de Ingeniería Civil, San Nicolas de los Garza, Nuevo Leon, C.P. 66455, mayra.figueroatr@uanl.edu.mx

⁴ Tecnológico Nacional de México, Campus Saltillo. Blvd. Venustiano Carranza, Priv. Tecnológico 2400, Saltillo, Coahuila., C. P. 25280 gonzalodleonrodriguez@gmail.com

Resumen

En este trabajo se desarrollaron materiales bifuncionales basados en carbón mineral (CM) de la región Carbonífera de Coahuila. Los materiales bifuncionales fueron evaluados en dos tecnologías electroquímicas: celdas de combustible y supercapacitores. Las propiedades del CM fueron modificadas mediante un proceso de síntesis de dos pasos: i) molienda mecánica y ii) activación química, durante este proceso el CM fue dopado usando urea como fuente de nitrógeno. Adicionalmente se incorporó un metal de transición (M= Fe o Co) para formar enlaces tipo M-N-C. La morfología mostró partículas micrométricas porosas de forma irregular con composición química muy cercana a la nominal. Lo anterior indica que el método de síntesis permite tener un buen control sobre la composición química y mejorar las propiedades texturales. El área específica de los materiales basados en CM fue de 1803, 1494 y 2011 m² g⁻¹, para N-CM, Fe-N-CM y Co-N-CM respectivamente. Los análisis de composición elemental confirmaron la presencia de C, O y N en todos los materiales, mientras que la concentración de Fe y Co fue muy cercana a la nominal. Los materiales basados en CM se evaluaron en dos aplicaciones electroquímicas: i) electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y ii) electrodos de supercapacitores. El electrocatalizador etiquetado como Co-N-CM presentó alta estabilidad después de 3000 ciclos de operación conservando buena actividad electrocatalítica para la RRO ($E_{onset} = 0.87$ V vs. RHE y $E_{1/2}$ de 0.84 V vs. RHE, 3000 ciclos). Mientras que CM tuvo el mejor desempeño como electrodo de supercapacitores mostrando una capacitancia específica de hasta 163 F g⁻¹. Estos resultados indicaron que los materiales basados en CM tienen un buen desempeño en aplicaciones de tecnologías electroquímicas tales como celdas de combustible y supercapacitores.

Palabras clave— carbón mineral, celda de combustible, electrocatálisis, supercapacitores.

Abstract

In this work, bifunctional materials based on subbituminous coal (CM) from the Carbonifera region in Coahuila, northeast of Mexico were developed. The synthesized bifunctional CM-based materials were evaluated in two electrochemical technologies: fuel cell and supercapacitor. The properties of the CM were enhancing by a two-step synthesis process: i) mechanical milling and ii) chemical activation. Additionally, CM was in situ doped with N using urea as a nitrogen source, and co-doped with a transition metal (M= Fe or Co) to promote the formation of M-N-C bonds. The micrographs revealed irregularly shaped micrometric particles with a noticeably rougher and more porous surface compared with CM-based materials before the activation process. For instance, N-doped CM (N-CM, 1803 m² g⁻¹), and Fe or Co co-doped N-CM (Fe-N-CM, 1494 m² g⁻¹ and Co-N-CM, 2011 m² g⁻¹, respectively) presented greater surface area compared to CM (1096 m² g⁻¹). The elemental composition confirmed the presence of C, O and N in all CM-based materials. Meanwhile the concentration of Fe and Co was very close to the nominal load, which indicates that the synthesis process allows good control over the chemical composition and improves the textural properties. Furthermore, CM-based materials were evaluated in two important electrochemical applications: i) as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) and ii) as supercapacitor electrodes. The results showed that Co-N-CM was the most stable electrocatalyst after 3000 cycles of operation, preserving good electrocatalytic activity for the ORR ($E_{onset} = 0.87$ V vs. RHE and $E_{1/2}$ of 0.84 V vs. RHE). While CM had the best performance as a supercapacitor electrode showing a specific capacitance of up to 163 F g⁻¹. These results indicated that CM-based materials have a promising performance in electrochemical technologies applications such as fuel cells and supercapacitors.

Keywords— coal, electrocatalysts, fuel cells, supercapacitors.

I. INTRODUCCIÓN

La energía eléctrica es necesaria para el desarrollo de todas las actividades humanas en diferentes sectores (p. ej. industria, transporte, construcción, agricultura etc.). Sin embargo, en la actualidad, los combustibles fósiles son la principal fuente primaria de energía [1], lo que ha provocado

altas cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), los cuales son un peligro para la vida del planeta y seres vivos, por los riesgos que implican en el calentamiento global y los efectos en la salud de los seres vivos. Por ende, es de interés global el remplazo de combustibles fósiles por fuentes de energía menos contaminantes y más eficientes [2].

Las tecnologías electroquímicas son sistemas innovadores

para la generación y almacenamiento de energías alternativas, las cuales se prevé que jueguen un papel clave en la meta hacia la reducción global de emisiones de GEI. Por ejemplo, las celdas de combustibles son capaces de generar energía con cero o bajas emisiones y altas eficiencias ($> 70\%$) [3]. Por otra parte, los supercapacitores son sistemas de almacenamiento de energía con altas densidades de potencia ($104 - 106 \text{ W kg}^{-1}$) y excelente ciclabilidad ($< 10^6$ ciclos) [4]. Por lo que el desarrollo de materiales de alto desempeño, de costo accesible y bajo impacto ambiental es fundamental para la implementación a gran escala de estas tecnologías.

En este trabajo de investigación se desarrollaron materiales bifuncionales para ser evaluados como electrodos en celdas de combustible y en supercapacitores. Para tal fin, se potenciaron las propiedades del carbón mineral subbituminoso (CM, *subbituminous carbon*) de la región Carbonífera del Estado de Coahuila mediante un proceso de dos pasos: molienda mecánica y activación química, lo cual generó enlaces tipo M-N-CM (M= metal de transición y N= nitrógeno) en la estructura del CM. Se ha reportado que la incorporación de heteroátomos y metales de transición mejora notablemente el desempeño en estas aplicaciones.

Cabe señalar que este es el primer estudio del desempeño de CM de la región Carbonífera de Coahuila en tecnologías electroquímicas, lo que permitirá sentar los precedentes para usar un combustible fósil para la generación y almacenamiento de energía limpia.

II. DISEÑO EXPERIMENTAL

A. Síntesis de los electrodos tipo M-N-CM.

Se llevó en dos pasos adaptando procedimientos de reportes previos [5-8] de la siguiente manera: el carbón mineral procedente de la cuenca de Sabinas, en Saltillito-Lampacitos (27.668384, -101.209692), se molió con urea (Sigma-Aldrich, 99%) en una relación atómica C/N = 10 y la fuente del metal de transición (M), siendo FeCl_2 (Sigma-Aldrich, 98%) o CoCl_2 (Sigma-Aldrich, 97%) con relación atómica C/M = 64. Para la molienda se empleó un molino planetario RETCMH® PM 400/2 con viales zirconia. La molienda se realizó a 300 rpm durante 20 min. La relación en peso de bolas: material fue de 9:1. El polvo extraído fue etiquetado como CM_{NA} , N-CM_{NA} , $\text{Fe-N-CM}_{\text{NA}}$ y $\text{Co-N-CM}_{\text{NA}}$, donde el subíndice NA significa no activado.

El proceso de activación consistió en mezclar cada uno de los polvos obtenidos del proceso anterior con KOH en una relación en peso 1:2, después se sometió a un tratamiento de activación química en atmósfera de N_2 (Infra, 99.999 %) a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h empleando una rampa de calentamiento de $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Los polvos recuperados del proceso de activación se lavaron a fin de remover el KOH residual con 50 mL de una solución de 0.5 M de HCl (J.T. Baker, 39%), enjuagando posteriormente con agua desionizada (Jalmek) hasta pH neutro y se dejó secar a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Los materiales activados fueron pesados y etiquetados como CM, N-CM, Fe-N-CM y Co-N-CM.

B. Caracterización fisicoquímica.

La composición elemental y morfología de los electrodos se analizaron por la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) en un microscopio JOEL JSM-7800F Prime. El análisis elemental de los electrodos se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de rayos X de energía dispersiva en un microscopio Philips XL30 ESEM equipado con un detector EDAX Génesis, operando a 20 kV. Se evaluaron 5 zonas a 500x con el fin de obtener un promedio de la composición química de los electrodos.

La distribución de tamaño de poro y área específica se determinó por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un equipo Belsorp mini X, calculando el volumen de poro a una presión relativa de 0.99 a partir del volumen adsorbido. Los grupos funcionales presentes en los electrodos se determinaron por la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} en un espectrómetro Bruker (Tensor II). La composición química en la superficie de los electrodos se analizó por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) en un equipo Thermoscientific K-Alpha+ con una fuente de rayos X monocromática de $\text{Al K}\alpha$ (1486.68 eV) y un radio de análisis de $400 \text{ }\mu\text{m}$ en condiciones de presión de la cámara de análisis de $2.2 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. Los espectros se calibraron ajustando la señal de carbono adventicio en 284.8 eV .

C. Caracterización electroquímica.

La actividad catalítica para la RRO se evaluó usando un bipotenciostato Bio-Logic (VSP-300) acoplado a un sistema de electrodo de diCmo rotatorio (EDR) Pine Wave-Driver. Se usó una celda pyrex de 150 mL en una configuración de tres electrodos usando como electrolito una solución 0.1M de KOH, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) y como contraelectrodo una barra de grafito. El electrodo de trabajo fue de carbón vítreo (Área geométrica= 0.2472 cm^2) sobre el cual se depositó un alícuota de $12 \text{ }\mu\text{L}$ de una tinta catalítica del material a evaluar. La tinta se preparó dispersando 10 mg del material tipo M-N-CM, en 1 mL de 2-propanol (Sigma-Aldrich, 99.5 % anhidro) y $30 \text{ }\mu\text{L}$ de nafion® (Sigma-Aldrich, 5% disuelto en alcoholes alifáticos). Posteriormente, la mezcla se sometió a 30 min de agitación por ultrasonido, luego se depositó una alícuota sobre el carbón vítreo y se dejó evaporar el solvente. Para efectos de comparación se analizó un electrocatalizador comercial 20 % Pt/C bajo las mismas condiciones. Todos los potenciales fueron reportados respecto al Electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE). Para obtener las curvas de polarización se saturó el electrolito con O_2 por 20 min, las mediciones se realizaron en un rango de potencial de 1.2 V a 0.05 V vs. RHE a diferentes velocidades de rotación ($\omega = 200, 400, 800, 1200$ y 1600 rpm) a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} . A las curvas resultantes se les restó la corriente *background* a fin de eliminar la contribución de corrientes no farádicas. Adicionalmente, para

evaluar la estabilidad electroquímica de los electrocatalizadores basados en CM, se realizaron 3000 ciclos de operación en un rango de potencial de 0.6 a 1.0 V vs. RHE a 50 mVs⁻¹. Posteriormente, se realizó una CV a 20 mVs⁻¹, se determinó la corriente de fondo y se realizaron las respectivas curvas de polarización bajo las condiciones previamente descritas.

Para evaluar el desempeño como electrodos de supercapacitores de los materiales etiquetados como se CM, N-CM, Fe-N-CM y Co-N-CM (material activo en esta aplicación) se usó un sistema de tres electrodos. Como electrodo de referencia se usó un electrodo de Ag/AgCl (sat. KCl) y una barra de grafito como contraelectrodo. El electrolito utilizado fue una solución acuosa 6M KOH. Los electrodos de trabajo se prepararon con la siguiente composición: 8 mg de material activo, 1 mg de PVDF (Alfa Aesar) y 1 mg de negro de humo (Vulcan XC-72). Los polvos se mezclaron en un vial de 1.5 mL (Eppendorf) y posteriormente se añadieron 30 µL de 2-Propanol (99.5%, Sigma Aldrich). La mezcla se dispersó por ultrasonido durante 30 min. Posteriormente la tinta se depositó sobre una malla de acero y se dejó secar al vacío a temperatura ambiente por 12 h. Las curvas de carga-descarga se llevaron a cabo a corrientes de 0.5, 1, 5 y 10 A g⁻¹. Mientras que la curvas de voltametría cíclica (VC) se obtuvieron a diferentes velocidades de barrido: 100, 50, 20, 10, 5 y 1 mVs⁻¹. Para calcular la capacitancia específica (C_p) se utilizó la ecuación (1):

$$C_p = \frac{A}{2mk(v_2 - v_1)} \quad (1)$$

Donde A es el área bajo la curva VC, m es la masa de material activo en el electrodo, k es la velocidad de barrido y (v₂-v₁) es la ventana de potencial a la que se evaluó cada material.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Propiedades fisicoquímicas.

En la Tabla I se presenta el rendimiento en cada etapa del proceso (molienda mecánica y activación). Como se observa el proceso de molienda mecánica tiene rendimientos superiores al 90 % para todos los materiales. Después del proceso de activación el rendimiento es del 34% para N-CM y Fe-N-CM, de 33% para Co-N-CM, lo cual es de esperarse, debido a que, para los tratamientos químicos de activación normalmente se reportan rendimientos de entre 10 y 40%, esto depende del agente activante y la temperatura del tratamiento. La pérdida de peso se debe a la reestructuración en la descomposición del carbón y la descomposición de materia volátil, estudios previos indican que metales de transición como Fe y Co ayudan a acelerar las reacciones de composición del carbón en dicho proceso [9, 10]. El rendimiento global de los materiales M-N-CM es cercano al 30% en todos los casos a excepción del CM, el cual tiene un rendimiento global del 61%.

TABLA I
RENDIMIENTO GLOBAL Y RENDIMIENTO EN CADA PROCESO DE SÍNTESIS DE LOS MATERIALES TIPO M-N-CM

Material	Molienda mecánica (%)	Activación (%)	Rendimiento global (%)
CM	96.0	64.0	61.5
N-CM	99.0	34.0	33.6
Fe-N-CM	91.0	34.0	30.9
Co-N-CM	92.0	33.0	30.3

En la Fig. 1 se muestran las micrografías antes y después del proceso de activación de los materiales basados en CM. Antes de la activación se observaron superficies lisas y suaves en los materiales CM_{NA} y N-CM_{NA}, después del proceso de activación (en el CM y N-CM) se observa la formación de poros. Mientras que para Co-N-CM_{NA} y Fe-N-CM_{NA} se observó la formación de poros antes de la activación por efecto de los metales de transición. Después del proceso de activación se observa una morfología irregular y rugosa con mayor número de poros para Fe-N-CM y Co-N-CM, se puede observar el efecto del proceso de activación en los electrodos teniendo una modificación química en la superficie de estos y generando estructuras altamente porosas, lo que puede promover la difusión de especies y mejorar tanto la actividad catalítica para la RRO como la capacidad de almacenar energía [11].

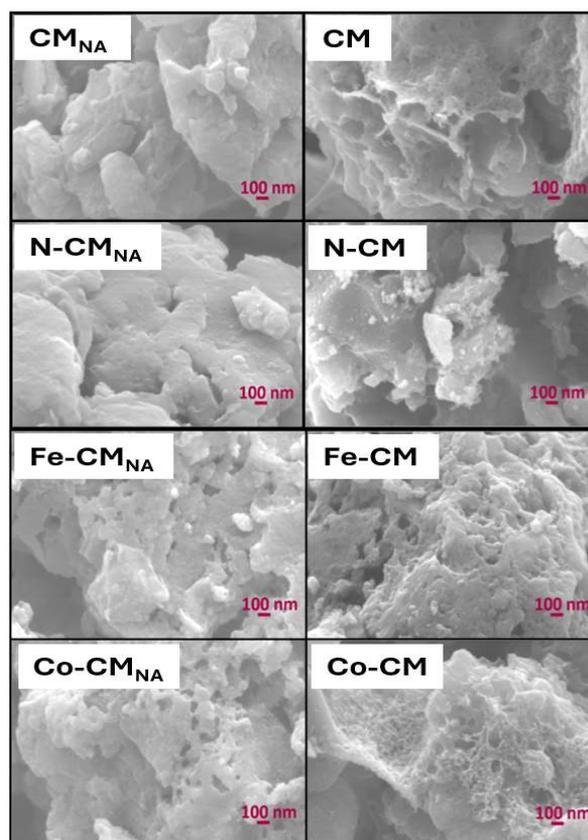


Fig. 1. Morfología de los materiales basados en carbón mineral antes del proceso de activación química (izquierda) y después de activación química (derecha).

La composición elemental de los electrodos se presenta en la Tabla II, como se observa, el CM contiene principalmente carbono (63.2% en peso) y oxígeno (25.5 % en peso). También contiene minerales como Fe, Si y Al en una concentración menor al 4 % en peso. Estos elementos es común encontrarlos en el carbón mineral y frecuentemente forman aluminosilicatos y compuestos ferrosos como la pirita [12]. Mientras que el K (4.7 % en peso) puede ser remanente del tratamiento de activación química. Por lo tanto, para los materiales N-CM, Fe-N-CM y Co-N-CM se detectaron también los elementos de Fe, Si, Al y K en menor concentración respecto de CM. La relación molar C/N de los materiales fue de 2.75, 3.00 y 2.80 para N-CM, Fe-N-CM y Co-N-CM, respectivamente. Lo que indica que se ha incorporado cerca del 30% del nitrógeno calculado respecto de la composición nominal (C/N= 10). Ahora bien, la relación molar C/M es de 46 y 39 para Fe-N-CM y Co-N-CM, respectivamente. Lo que indica que se ha logrado incorporar más hasta un 76% del metal de transición en el caso de Fe-N-CM, y un 60% para Co-N-CM respecto de la composición nominal (C/M= 64).

TABLA II
COMPOSICIÓN ELEMENTAL EN PORCIENTO EN PESO DETERMINADA POR EDS.

Material	C	O	N	Fe	Co	Si	Al	K
CM	63.2	25.5	ND	0.8	ND	3.2	3.0	4.7
N-CM	52.7	22.4	21.3	0.4	ND	0.8	1.3	1.0
Fe-N-CM	52.5	19.8	12.6	5.3	ND	2.7	2.8	3.9
Co-N-CM	50.4	21.0	11.4	2.7	6.4	1.9	5.3	2.3

En la Tabla III se enlistan algunas propiedades texturales de los materiales basados en carbón mineral. Como se observa, se pudieron obtener materiales altamente porosos con áreas superficiales específicas de hasta 2011 m² g⁻¹ para Co-N-CM. Lo anterior es de esperarse, ya que esta reportado que al usar KOH como agente activante de materiales base carbono, es común obtener áreas superiores a los 1000 m² g⁻¹, debido a que el KOH promueve la formación de microporos. Se observa también una influencia de la fuente de nitrógeno, en este caso urea, que también sirve como agente activamente y contribuye a la formación de poros. Mientras que la presencia de metales de transición, aunque también contribuye a la formación de poros, se observa que tiene una influencia sobre el tamaño promedio de este, siendo ligeramente mayor el tamaño de poro de Fe-N-CM (2.5 nm) que el de Co-N-CM (1.7 nm).

TABLA III
PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS MATERIALES BASADOS EN CARBÓN MINERAL DE LA REGIÓN CARBONÍFERA DE COAHUILA DESPUÉS DEL TRATAMIENTO DE ACTIVACIÓN QUÍMICA

Material	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro promedio de poro (nm)
CM	1096	0.48	1.8
N-CM	1803	0.79	1.7
Fe-N-CM	1494	0.93	2.5
Co-N-CM	2011	0.88	1.7

En la Fig. 2 se presenta el espectro infrarrojo de los materiales basados en carbón mineral después de activación química. Se

observa la presencia de un pico correspondiente al grupo hidroxilo (-OH) a 3433 cm⁻¹ en todos los materiales basados en CM, lo que podría indicar que el tratamiento con KOH promueve la formación de ese grupo funcional [13, 14]. En la zona cercana a 2800 cm⁻¹ se observa la presencia de la vibración -CH₂ para el espectro de CM, la cual ya no es observada en el resto de los materiales. Interesantemente, la señal correspondiente al triple enlace C≡C en 2269 cm⁻¹ aumentó en intensidad notablemente al incorporar el dopante de N y los metales de transición. Mientras que se confirmó la presencia del pico en 1371 cm⁻¹ atribuido a la tensión de C-N [15], el cual aumenta ligeramente de intensidad en los materiales que fueron dopados con nitrógeno.

En los materiales dopados N-CM, Fe-N-CM y Co-N-CM se observó la disminución de los picos O-H en 3433cm⁻¹, además de las bandas de absorción de C-H alifáticos en 2920 cm⁻¹. Para las bandas de menor intensidad 1609 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹ y 1007 cm⁻¹ que corresponden a vibraciones de C=C y vibraciones de tensión C-O; respectivamente. La disminución de intensidad de las bandas de absorción después del proceso pirolítico se debe a la remoción de compuestos volátiles que presenta el carbón sub bituminoso por el proceso térmico al que es sometido para su activación [13, 14]. Finalmente, en la región de huella digital se observaron las señales correspondientes al enlace Si-O-Si (1020 cm⁻¹) y a la caolinita (entre 750 y 856 cm⁻¹), lo cual es de esperarse, debido a que la caolinita y aluminosilicatos son compuestos que comúnmente se encuentran en el carbón mineral.

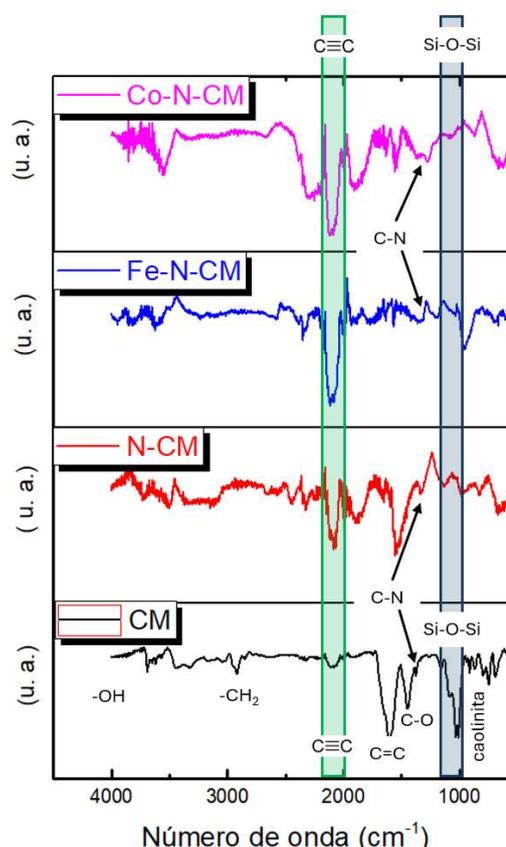


Fig. 2. Espectros infrarrojos a) antes del proceso de activación y b) después del proceso de activación.

La composición química de la superficie se determinó mediante XPS. La Fig. 3a muestra el *survey* de los materiales basados en carbón mineral. Como se puede observar todos los materiales muestran señales intensas que corresponden al C 1s y O 1s, cabe mencionar que todas las muestras tienen señales de menor intensidad que corresponden al N 1s, Si 2p y Al 2p, los dos últimos elementos se atribuyen a la presencia de aluminosilicatos del carbón mineral. Mientras que el N 1s se detectó en una baja concentración en CM (2.1 %at.) y aumenta al dopar con la urea a 4.0, 3.2 y 2.4 %at. para N-CM, Fe-N-CM y Co-N-CM, respectivamente. La región de alta resolución del N 1s fue analizada para cada material (Fig. 3 (b-e)). Como se observa tres especies de nitrógeno fueron identificadas, la especie N-piridinica (N1, ~398.6 eV), N-pirrolíca/piridona (N1, ~ 399.8 eV) y N-graftica (N3, ~400.5 eV) [16].

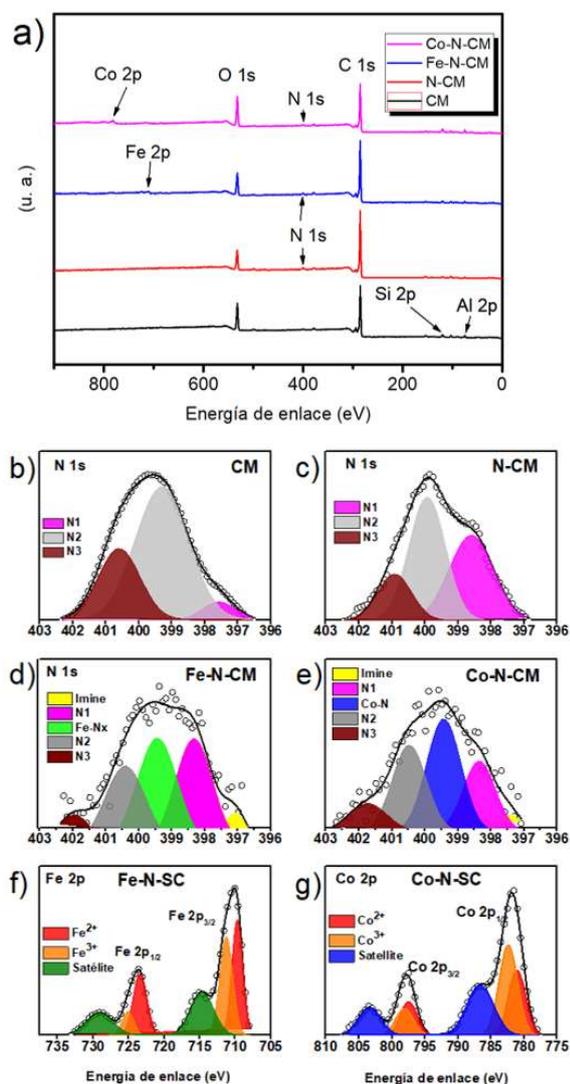


Fig. 3. Espectros XPS, a) *survey* de los materiales basados en carbón mineral, b)- e) espectro de alta resolución de la región N 1s de los materiales basados en carbón mineral, f) espectro de alta resolución de la región Fe 2p de Fe-N-CM y g) espectro XPS de alta resolución de la región Co 2p de CO-N-CM.

Se observa que para los materiales CM y N-CM la especie N2 es la especie predominante de nitrógeno. Sin embargo, en el material N-CM se muestra mayor intensidad para la especie N1

respecto de CM, lo que puede deberse a que la incorporación de urea, la cual es una molécula lineal que favorece la formación de enlaces tipo piridinico en la red de átomos de carbono del carbón mineral. La intensidad de la señal correspondiente a N1 también aumenta para Fe-N-CM y Co-N-CM, lo cual también se debe al uso de urea como precursor de nitrógeno. Por otra parte, se observa que al emplear metales de transición se forma la especie imina (~397.1 eV) además de detectar los enlaces característicos para Fe-Nx (~399.4 eV) para el material Fe-N-CM [17] y el enlace Co-N (~399.3 eV) para el material Co-N-CM [18], lo que confirma que en ambos materiales se logró la formación de enlaces tipo M-N-C.

B. Actividad catalítica para la RRO

En la Fig. 4a se muestran las curvas de barrido de voltametría lineal (LSV) para evaluar la actividad catalítica para la RRO antes de la prueba de degradación acelerada (ADT). Como se puede observar las curvas LSV de los materiales basados en carbón mineral muestran una forma conocida como curva de dos-pasos, lo que puede indicar una cinética combinada de 2e- y 4e-. Se observa también que la densidad de corriente (j) se incrementa para los materiales Fe-N-CM y Co-N-CM, lo que se debe a la presencia de enlaces tipo M-N-C, lo cual se ha demostrado mejoran la actividad catalítica para la RRO. La Tabla IV resume los parámetros electroquímicos de las curvas LSV, en donde se aprecia que el catalizador más activo para la RRO es el Co-N-CM con un potencial de inicio (E_{onset}) de 0.88 V vs. RHE y un potencial de media onda ($E_{1/2}$) de 0.84 V vs. RHE. Sin embargo, el catalizador comercial Pt/C muestra el desempeño más alto en el primer ciclo (E_{onset} = 0.93 V, $E_{1/2}$ = 0.87).

La Fig. 4b muestra las curvas LSV después de 3000 ciclos de operación. Como se puede apreciar, la densidad de corriente del catalizador comercial Pt/C disminuye en comparación a la j que tenía en el 1er ciclo de operación, mientras que los catalizadores basados en carbón mineral de muestran una alta estabilidad después de 3000 ciclos de operación al conservar sus parámetros electroquímicos casi sin variación (Tabla IV). El catalizador Co-N-CM se mantiene como el más activo para la RRO de la serie de catalizadores basados en carbón mineral tras 3000 ciclos de operación.

TABLA IV

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS DE LA ACTIVIDAD PARA LA RRO ANTES Y DESPUÉS DE LA PRUEBA DE DEGRADACIÓN ACCELERADA

Material	1er ciclo E_{onset} (V vs. RHE)	1er ciclo $E_{1/2}$ (V vs. RHE)	Ciclo 3000 E_{onset} (V vs. RHE)	Ciclo 3000 $E_{1/2}$ (V vs. RHE)
CM	0.81	0.74	0.81	0.72
N-CM	0.84	0.76	0.82	0.75
Fe-N-CM	0.86	0.77	0.84	0.76
Co-N-CM	0.88	0.84	0.87	0.84
Pt/C	0.93	0.87	0.91	0.86

C. Desempeño como electrodos de supercapacitores.

En la Fig. 5a se muestran los valores de capacitancia específica de los electrodos evaluados. Como es de esperarse, los valores de capacitancia específica (C_{es}) se incrementan al disminuir la velocidad de barrido. El electrodo CM y el Co-N-CM mostraron los valores más altos de C_{es} ambos de hasta

163 F g⁻¹ a una velocidad de barrido de 2 mV s⁻¹, mientras que los valores de C_{es} fueron de 136 y 109 F g⁻¹ para N-CM y Fe-N-CM, respectivamente. Se observa que al incrementar la velocidad de barrido los valores de C_{es} fueron mayores para CM respecto de los valores observados para Co-N-CM. Lo anterior confirma que el material con mejor desempeño para esta aplicación es CM. Lo anterior es interesante, ya que se demuestra que al menos en esta aplicación no es necesario generar enlaces del tipo N-C o M-N-C, ya que no contribuyen a ninguno de los dos fenómenos conocidos para el almacenamiento de carga (ej. doble capa y pseudocapacitivo). El mecanismo de almacenamiento de energía que tiene CM es debido a la doble capa electroquímica, tal como lo confirma su alto valor de área específica (1090 m² g⁻¹). Es de llamar la atención que de la serie de material basados en carbón mineral es CM el que tiene el área específica más baja. Sin embargo, la

durante la descarga [19]. Yaglikci et. al han evaluado carbón mineral con alto contenido de azufre como electrodo en esta aplicación mostrando tiempos de carga-descarga de hasta 220 s para una carga de 1 A g⁻¹ [20], como se aprecia en la figura 5b el tiempo de carga-deascarga para CM es de 260 s, valor ligeramente superior al reportado por Yaglikci. Sin embargo, el tiempo de carga-descarga disminuye hasta 17 y 2 s para corrientes de 5 y 10 A g⁻¹.

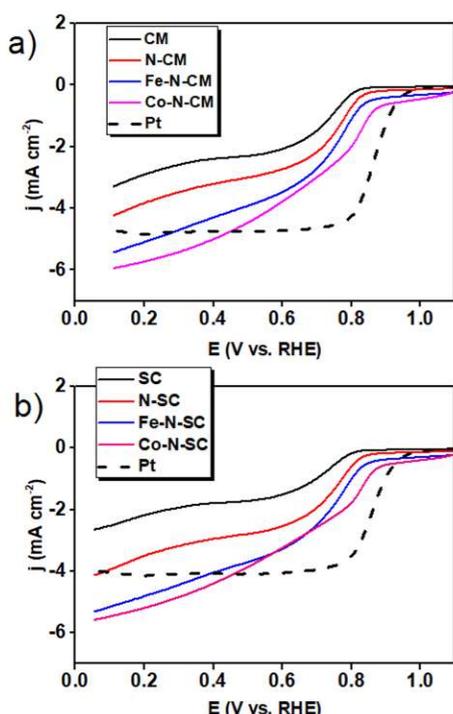


Fig. 4. Curvas de voltametría de barrido lineal (LSV) de la actividad catalítica para la RRO de los materiales basados en carbón mineral comparados con un catalizador comercial de Pt/C. a) 1er ciclo de operación y b) ciclo 3000 de operación. Las LSV fueron obtenidas en un electrolito alcalino (0.1M KOH) saturado con O₂, a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹. Se sustrajo la corriente *background*.

presencia de metales de transición y de nitrógeno puede estar bloqueando sitios en la superficie de electrodo y no contribuir mediante mecanismos pseudocapacitivos, como normalmente ocurre en los óxidos metálicos.

Las Fig. 5b y 5c muestran las curvas de carga-descarga del material CM, el cual resulta ser el de mejor desempeño. Se evaluaron distintos valores de corriente (0.5, 1, 5 y 10 A g⁻¹). La ventana de potencial se fijó en -1 V a 0.2. Las formas cuasi-triangulars de las curvas de carga-descarga confirman que el mecanismo de almacenamiento es de doble capa, ya que esta carga se acumula gradualmente en la interfaz electrodo-electrolito durante la fase de carga y se libera de manera similar

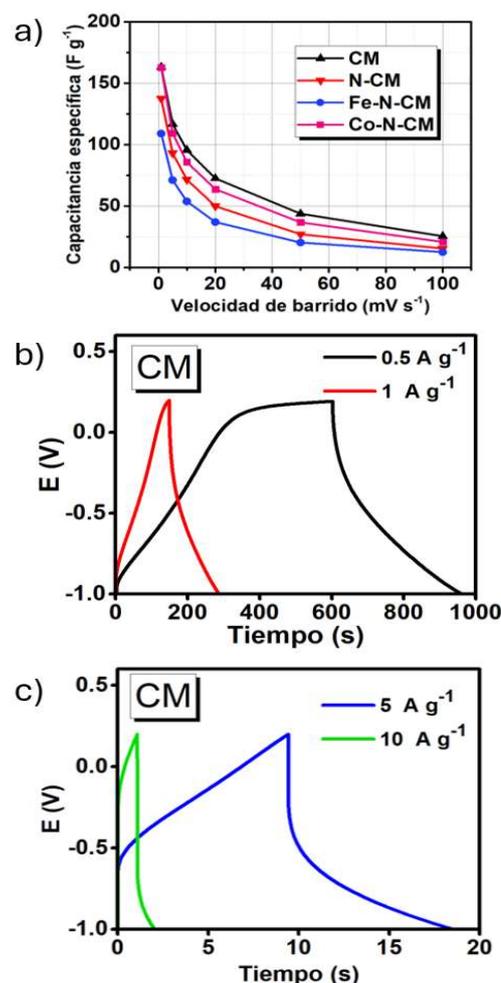


Fig. 5. a) Capacitancia específica vs. velocidad de barrido para los materiales basados en carbón mineral, b) curvas carga-descarga en un sistema de tres electrodos de CM (corrientes de 0.5 y 1 A g⁻¹), c) curvas carga-descarga en un sistema de tres electrodos de CM (corrientes de 5 y 10 A g⁻¹). Electrolito alcalino 6M KOH.

IV. CONCLUSIÓN

Se obtuvieron electrodos a base de carbón mineral dopados con nitrógeno y Co o Fe, sintetizados por molienda mecánica y activación química, para promover la actividad electrocatalítica de los materiales.

La modificación de la morfología en la superficie del carbón está directamente asociada a las condiciones de tratamiento térmico y al agente activante, resultando en materiales de estructura micro-mesoporoso interconectados.

Los resultados demuestran la obtención de materiales basados en carbón mineral se tiene un buen control sobre la

composición química, ya que esta es muy aproximada a la calculada teóricamente según los resultados fisicoquímicos.

Los resultados de XPS confirmaron la formación de especies de nitrógeno de tipo N1, N2 y N3 principalmente.

Se comprobó la bifuncionalidad de los electrodos, mostrando una alta actividad para la RRO. De los cuales, el electrodo Co-N-CM mostró el mejor desempeño para celdas de combustible alcalinas.

Co-N-SC presentó el mejor desempeño después de ADT, con un E_{onset} de 0.87 después de ADT, y aunque su desempeño no supera al catalizador de Pt/C, presentó mejor estabilidad después de 3,000 ciclos.

En cuanto a los supercapacitores el CM obtuvo la mejor capacitancia específica lo cual es de especial interés, debido a su bajo costo.

REFERENCIAS

- [1] P. Barnard, W.R. Moomaw, L. Fioramonti, W.F. Laurance, M.I. Mahmoud, J. O'Sullivan, C.G. Rapley, W.E. Rees, C. J. Rhodes, W.J. Ripple, I.P. Semiletov, J. Talberth, C. Tucker, D. Wysham, G. Ziervogel. World Scientists' Warnings into action, local to global. *Sci Prog.* 104 (2021) 1-32..
- [2] W.J. Ripple, C. Wolf, T.M. Newsome, J.W. Gregg, T.M. Lenton, I. Palomo, J.A.J. Eikelboom, B.E. Law, S. Huq, P.B. duffy, J. Rockström. World Scientists' Warning of a Climate Emergency 2021. *BioScience.* 71 (2021) 894-898. I. S. Jacobs and C. P. Bean, "Fine particles, thin films and exchange anisotropy," in *Magnetism*, vol. III, G. T. Rado and H. Suhl, Eds. New York: Academic, 1963, pp. 271-350.
- [3] J. Liu, H. Liu, H. Chen, X. Du, B. Zhang, Z. Hong, S. Sun, W. Wang. Progress and Challenges Toward the Rational Design of Oxygen Electrocatalysts Based on a Descriptor Approach. *Adv Sci.* 7 (2020) 1901614.
- [4] G. Saurav, S. Ravichandran, J. Sofia, R. Vimala, J. George, N. Katchala, K. Pratap, K.J. Soon, N.G. Andrews. Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes. *Sci. Rep.* 9 (2019) 16315.
- [5] P.P. Rodríguez-Salazar, G. Vargas, S.R. Ruíz-Ontiveros, O. Burciaga-Díaz, S.M. Montemayor, A.F. Fuentes. Phase Forming in Mechanochemically Activated Soda-Lime-Silica Glass Batches. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 17740-17751.
- [6] S.H. Liu, H.C. Kuo. Core-shell FeCo N-doped biocarbons as stable electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Int J Energy Res.* 45 (2020) 8285-8295.
- [7] N.B. Huang, J.J. Zhang, Y. Sun, X.N. Sun, Z.Y. Qiu, X.W. Ge. A non-traditional biomass-derived N, P, and S ternary self-doped 3D multichannel carbon ORR electrocatalyst. *New J. Chem.* 44 (2020) 14604-14614.
- [8] S. Durón, R. Rivera-Noriega, P.N. Keng, G. Poillerat, O. Soloza-Feria. Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis of Ru₃(CO)₁₂. *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 281-289.
- [9] C. Ning, K. Bi, W. Sun, Q. Wu, Y. Li, T. Xu, B. Lv, Z. Shang. Effect of Pyrolysis Conditions on the Performance of Co-Doped MOF-Derived Carbon Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *11* (2021) 1163.
- [10] P. Feng, L. Jie, W. Huan, X. Zhigiang. Biomass-Based Activated Carbon and Activators: Preparation of Activated Carbon from Corn cob by Chemical Activation with Biomass Pyrolysis Liquids. *ACS Omega.* 5, 37 (2020) 24064-24072.
- [11] K. Elumeeva, J. Ren, M. Antonietti, T.P. Feller. High Surface Iron/Cobalt-Containing Nitrogen-Doped Carbon Aerogels as Non-Precious Advanced Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *2* (2015) 584-591.
- [12] N.F. Mohamad, A.R. Hidayu, A.A. Sherif, A.S. ASAK. Characteristics of Bituminous Coal, Sub-Bituminous Coal and Bottom Ash from a Coal-Fired Power Plant. *IEEE.* (2013) 571-573.
- [13] J.M. Illingworth, B. Rand, P.T. Williams. Understanding the mechanism of two-step, pyrolysis-alkali chemical activation of fibrous biomass for the production of activated carbon fibre matting. *FPT.* 235 (2022) 107348.
- [14] W. Chen, M. Gong, K. Li, M. Xia, Z. Chen, H. Xiao, Y. Fang, Y. Chen, H. Yang, H. Chen. Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis: Chemical reactions between O-containing groups and KOH. *Appl. Energy.* 278 (2020) 115730.
- [15] [100] J. Jingyu, Z. Shuo, L. Phil, Y. Weihua, Z. S. Zheng. Molecular structure characterization of bituminous coal in Northern China via XRD, Raman and FTIR spectroscopy. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 255 (2021) 119724.
- [16] J.C. Carrillo-Rodríguez, A.M. Garay-Tapia, B. Escobar-Morales, J. Escorcía-García, M.T. Ochoa-Lara, F.J. Rodríguez-Varela, I.L. Alonso-Lemus. Insight into the performance and stability of N-doped Ordered Mesoporous Carbon Hollow Spheres for the ORR: Influence of the nitrogen species on their catalytic activity after ADT. *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 26087 e26100.
- [17] J. S. Bates, M.R. Johnson, et al. Heterogeneous M-N-C Catalysts for Aerobic Oxidation Reactions: Lessons from Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Chem. Rev.* 2023, 123, 9, 6233-6256.
- [18] L. Zhang, J. Yuan, Q. Xu, F. Zhang, Q. Sun, H. Xie. Noble-metal-free Co-N-C catalyst derived from cellulose-based poly(ionic liquids) for highly efficient oxygen reduction reaction. *Int. J. Bio. Macromol.* 242, 2023, 125110.
- [19] S. Akula, M. Mooste, J. Kozlova, M. Kääri, A. Treshchalov, A. Kikas, V. Kisand, J. Aruväli, P. Paiste, A. Tamm, J. Leis, K. Tammeveski. Transition metal (Fe, Co, Mn, Cu) containing nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells. *J. Chem. E.* 458 (2023) 141468.
- [20] S. Yaglikci, Y. Gokce, E. Yagmur, A. Banford, Z. Aktas. Does high sulphur coal have the potential to produce high performance - low cost supercapacitors?. *Surfaces and Interfaces.* 22, 2021, 100899