



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Desarrollo de nuevos electrodos que catalicen la reacción de reducción de oxígeno

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER UNIVERSITARIO EN ENERGÍAS RENOVABLES

Autor: Marta Lorente Cruz

Director: Antonio Jesús Fernández Romero

Cartagena, octubre de 2020



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Índice de contenido

Resumen	2
1. Introducción	3
1.1. Mecanismo de reacción de la reducción de O ₂ (ORR)	6
1.2. Mecanismo de reacción de evolución de O ₂ (OER)	7
1.3. Instrumentación para la investigación de los mecanismos ORR y OER	8
2. Métodos de cálculo del número de electrones implicados en la reducción de O ₂ . 16	
2.1. Ecuaciones de Levich y Koutecky-Levich	17
2.2. Método RRDE	20
3. Tipos de electrodos que catalizan la ORR	25
3.1. Catalizadores metálicos	25
3.1.1. Catalizadores de metales preciosos	25
3.1.2. Catalizadores de metales no preciosos	27
3.1.2.1. Óxidos metálicos de transición	27
3.1.2.2. Nitruros metálicos de transición	29
3.1.2.3. Fosfuros metálicos de transición	30
3.2. Catalizadores de átomos metálicos aislados	31
3.2.1. Catalizadores de átomos de metales preciosos aislados	31
3.2.2. Catalizadores de átomos de metales no preciosos aislados	31
3.3. Catalizadores no metálicos	33
3.3.1. Materiales de carbono dopados con un único heteroátomo	33
3.3.2. Materiales de carbono dopados con múltiples heteroátomos	35
4. Electrodos bifuncionales basados en carbono	37
4.1. Compuestos de carbono y metales	37
4.2. Compuestos de carbono y óxidos	41
4.2.1. Compuestos de carbono y óxidos de perovskita	41
4.2.2. Compuestos de carbono y óxidos de tipo espinela	42
4.2.3. Compuestos de carbono y otros óxidos	44
4.3. Compuestos de carbono y nitruros	45
4.4. Compuestos de carbono y carburos	46
4.5. Otros compuestos binarios y ternarios basados en carbono	48
4.5.1. Compuestos binarios basados en carbono	48
4.5.2. Compuestos ternarios basados en carbono	48
5. Aplicabilidad de las baterías metal/aire: baterías Zn/aire	49
6. Conclusiones	52
7. Bibliografía	54

Resumen

El interés de aumentar el porcentaje de energías renovables con fin de convertir el sistema energético mundial en un modelo sostenible en todos sus ámbitos (ambiental, económico y social), ha incrementado de forma considerable las investigaciones sobre las baterías metal/aire. El poco peso de estas baterías las convierte en la solución perfecta para este tipo de tecnologías intermitentes, así como para su aplicación en otros sectores de vital importancia como el transporte (vehículo eléctrico) o dispositivos electrónicos portátiles de reducido tamaño. Sin embargo, para que estos sistemas sean eficientes y puedan aplicarse a gran escala, es necesario desarrollar electrocatalizadores que catalicen la reacción de reducción del oxígeno (ORR) y la reacción de evolución del oxígeno (OER). Este trabajo trata de contextualizar el estado actual de los avances que se han llevado a cabo en este campo, proporcionando una guía de los materiales más prometedores para la mejora de estas baterías. Para la correcta comprensión de esta información, en su parte inicial, se introducirán los conceptos de ORR y OER, se indicará la instrumentación empleada para la investigación de los mismos y se describirán los métodos comúnmente empleados para calcular el número de electrones implicados en la reducción de O_2 (n). Seguidamente, se lleva a cabo una revisión bibliográfica de los nuevos diseños de materiales electrocatalizadores empleados en electrodos de aire, haciendo hincapié en aquellos que catalizan únicamente la reacción de reducción del oxígeno (ORR) y los que, además, catalizan la reacción de evolución de oxígeno (OER). El desarrollo de estos últimos, llamados catalizadores bifuncionales, es de vital importancia para que las baterías metal/aire tengan una aplicabilidad comercial real como baterías recargables. Finalmente, se realizará una breve descripción de la batería metal/aire que actualmente tiene mejores perspectivas a corto plazo: la batería Zn/aire.

1. Introducción

La demanda de energía ha aumentado cada año alrededor del 2,3 % [1] y una gran fracción de dicha demanda ha sido cubierta por los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) [2]. Estos recursos se caracterizan por no ser renovables, ya que necesitan tiempos de cientos de años para generarse, todas las previsiones no van más allá de un par de siglos [3]. Sin embargo, su explotación dejará de ser rentable mucho antes, lo que provocará que el precio final de los subproductos obtenidos a partir del refinamiento de estos combustibles se vaya encareciendo. Además, la combustión de los combustibles fósiles es la principal causa de las emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente CO₂, acusado de ser el principal culpable del calentamiento global. En concreto, al año se generan de manera aproximada 21,3 mil millones de toneladas de dióxido de carbono. Teniendo en cuenta que los procesos naturales solo pueden absorber la mitad de dicha cifra, existe un aumento neto de 10,65 mil millones de toneladas de CO₂ atmosférico por año [1]. De esta manera, se puede concluir que el sistema energético mundial actual es insostenible, siendo necesario un proceso de descarbonización y un aumento del porcentaje de energías renovables, recursos limpios y casi inagotables que proporciona la naturaleza y que reducen la dependencia del suministro de otros países [4].

La investigación, innovación y desarrollo en nuevas fuentes de energía renovables y no contaminantes ha experimentado un gran crecimiento en los últimos 30 años. Sin embargo, muchas de estas nuevas tecnologías generan energía de manera no continua, es decir, cuando las condiciones ambientales lo permiten, por ejemplo, cuando existe suficiente viento o en horas de sol. Por tanto, en no pocas ocasiones, la generación se produce en horas de bajo consumo, lo que causa excedentes que no pueden ser consumidos inmediatamente. Este hecho hace necesario que estas tecnologías se acoplen a sistemas de almacenamiento de energía, permitiendo acumular los excedentes, que serán recuperados en horas de mayor demanda. Entre otros sistemas de almacenamiento, las baterías han despertado un gran interés para esta aplicación.

Por otro lado, un sector sobre el que es de vital importancia actuar para lograr el objetivo descrito anteriormente es el transporte, ya que representa el 30 % de la energía consumida y el 23 % de las emisiones de gases de efecto invernadero [3]. Una alternativa libre de emisiones de gases de efecto invernadero que ha despertado un gran interés en los últimos años ha sido la fabricación del vehículo eléctrico, sobre todo si la carga de las baterías se realiza mediante fuentes de energía renovables.

Tanto en una aplicación como en otra ya se utilizan diferentes tipos de baterías, sin embargo, se está llevado a cabo un gran esfuerzo en diseñar nuevas baterías que mejoren los rendimientos alcanzados. Por ejemplo, nuevas baterías son necesarias para hacer factible la comercialización a gran escala de vehículos eléctricos. Estas baterías deberán tener una autonomía real de al menos 500 km, con una potencia próxima a los vehículos de combustión interna y que puedan ser recargadas en un tiempo suficientemente bajo, 5-10 minutos máximo. Una vez conseguido esto, la distribución generalizada de electrolinerías hará posible el uso de vehículos eléctricos a nivel global.

Actualmente existe diferentes sistemas electroquímicos que se usan en un elevado número de baterías de distintos tipos. Sin embargo, las más utilizadas hoy en día son las de Li-ion, tanto en dispositivos electrónicos de tamaño pequeño como en los primeros vehículos eléctricos, debido al alto número de ciclos de carga y descarga y a los altos valores de potencia y energía específicas que alcanzan. Además, este tipo de baterías se van implementando en la mayoría de los sistemas renovables de pequeño tamaño. Sin embargo, los inconvenientes que tienen estas baterías hacen que sean otros tipos las que sigan utilizándose en ciertas aplicaciones específicas. Entre ellas podemos citar las baterías de plomo-ácido, Ni/MH, Ni/Cd y baterías basadas en zinc, como las alcalinas de Zn/MnO₂ o Zn/aire.

En las últimas décadas se está promoviendo mucho la investigación y desarrollo de baterías metal/aire. Estos sistemas están formados por un electrodo negativo (Li, Zn, Mg, Al, etc.), mientras que, como electrodo positivo, se utiliza un electrodo poroso de carbono en el que se cataliza la reducción de oxígeno contenido en el aire. En la Figura 1 se incluye un esquema general de cómo funciona esta batería y la zona trifásica que tiene lugar en el electrodo de aire cuando se produce la catálisis. La principal ventaja de este tipo de baterías es su poco peso, ya que uno de los materiales activos de la batería, el oxígeno, no se encuentra en el interior de la misma, sino que se incorpora a medida que se necesita. Esto hace que la energía específica (energía por masa de batería) suministrada por este tipo de baterías sea muy elevada, superior a las obtenidas por otras baterías convencionales, como las de Li-ion [5].

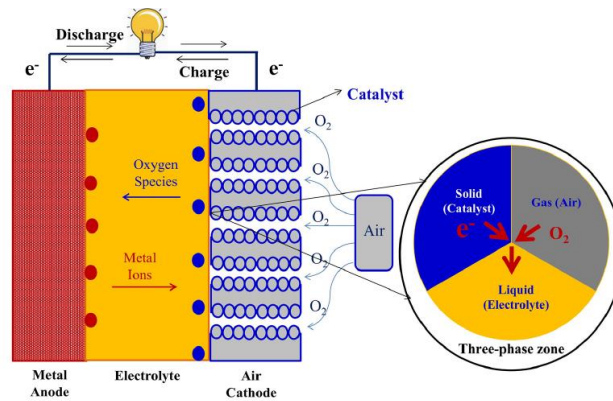


Figura 1. Configuración básica de una batería metal/aire (MAB) con una zona trifásica simplificada de sólido-líquido-gas [6].

El inconveniente de estas baterías reside en que la reacción de reducción del oxígeno, comúnmente denominada por sus siglas en inglés ORR, determina la tasa del proceso electroquímico general debido a su lentitud cinética, lo que reduce el rendimiento global de estos sistemas. Para hacer frente a esta limitación, se emplean electrocatalizadores catódicos de metales preciosos, que presentan una elevada actividad hacia la ORR. Los más empleados son los catalizados basados en Pt [3]. Sin embargo, estos presentan inconvenientes, como su alto costo, escasa disponibilidad y pobre durabilidad y estabilidad, que dificultan sus aplicaciones comerciales [7], [8]. Por tanto, los investigadores están dedicando un gran esfuerzo al desarrollo de electrodos de materiales más baratos que proporcionen actividades prometedoras para la ORR, y el objetivo de este trabajo será precisamente la revisión bibliográfica actual de estos electrodos basados en metales que no engloban el grupo de los llamados metales preciosos.

Por otro lado, estas baterías son difícilmente recargadas debido a la no reversibilidad del electrodo de aire, a parte de los problemas que pueda presentar la recarga del electrodo metálico. Es por esto que la única batería metal/aire que se utiliza comercialmente hoy en día, la de Zn/aire, sea una batería primaria, es decir, no recargable.

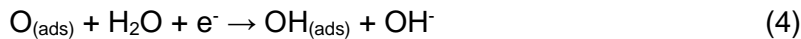
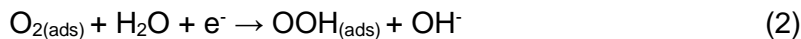
Actualmente, el desarrollo de nuevos electrodos de aire con propiedades bifuncionales, es decir, que catalicen tanto la reacción de reducción del oxígeno (ORR) como la reacción de evolución del mismo (OER) es una línea de investigación en la que muchos grupos de investigación están trabajando duramente.

1.1. Mecanismo de reacción de la reducción de O₂ (ORR)

En este apartado, se introducirán el mecanismo de la reacción de reducción del oxígeno.

En general, la reducción del O₂ se produce principalmente a través de dos vías. Una consiste en la reducción del O₂ a través de la transferencia de cuatro electrones, resultando H₂O, en medio ácido, o aniones OH⁻, en medio básico. La otra vía es la reducción del O₂, que se realiza en dos etapas a través de la transferencia de dos electrones, produciendo H₂O₂ en medio ácido o OH₂⁻ en medio básico [3].

La complejidad de esta reacción aumenta cuando se atiende a las secuencias cinéticas, pues incluyen numerosos pasos intermedios que dependen de la naturaleza del catalizador y del electrolito. Por ejemplo, si se emplea un electrolito alcalino, la ORR puede producirse mediante mecanismos asociativos o disociativos. En el caso de los mecanismos asociativos en medio alcalino, la reacción global es la que se describe a continuación. Cabe destacar que el símbolo * representa un sitio libre en la superficie del catalizador, donde se puede producir la catálisis [3].



Como se puede observar, en este caso la ORR sigue la vía de cuatro electrones. Sin embargo, esta reacción podría ser en dos etapas si el OOH_(ads) aceptase un electrón sin producir O atómico, como indica la reacción (3). En este caso, se produciría un proceso de desorción, formándose iones peróxido que abandonarían el sitio catalítico, que quedaría libre [3]:



Posteriormente, el peróxido se podría descomponer o reducirse según la reacción siguiente, que se correspondería con la segunda etapa de este mecanismo:

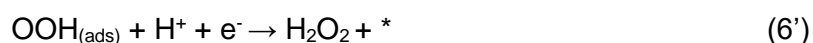
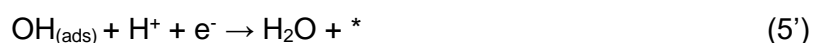
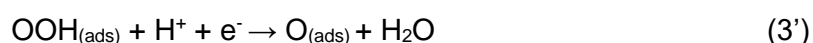


En cambio, en el caso de un mecanismo disociativo en medio alcalino, el oxígeno adsorbido en los huecos libres se disocia directamente en dos átomos de O_(ads). Por

tanto, tendría lugar la reacción descrita a continuación, seguidas de las reacciones (4) y (5) [3].



Se acaban de indicar las secuencias cinéticas correspondientes a la utilización de electrolitos alcalinos. Estas rutas, para el caso de los electrolitos ácidos, cambiarían a [3]:



Una vez se ha profundizado en el mecanismo de la reacción de reducción del oxígeno, se puede concluir que, tanto para medios ácidos como alcalinos, la mejora de la cinética y la reducción de los excesos de potencial pueden alcanzarse evitando la producción de H_2O_2 o HO_2^- en las vías de transferencia de cuatro electrones y, por consiguiente, aumentando la eficiencia del sistema. Como ya se ha indicado, a lo largo de este trabajo se revisarán aquellos electrodos que catalicen la ORR y eviten que tenga lugar por estas vías menos eficientes.

1.2. Mecanismo de reacción de evolución de O_2 (OER)

Durante la recarga de las baterías metal/aire tiene lugar otra reacción en el mismo electrodo en el que se produce la ORR: la reacción de evolución del oxígeno (OER), característica por la que este electrodo es conocido como «bifuncional» [9]. En el caso de electrolitos alcalinos, la ruta OER se corresponde con el mecanismo inverso de la ORR (de (5) a (2)), lo que se traduce en la liberación de electrones, desde la ruptura de los enlaces O—H hasta la formación de los enlaces O—O. Por tanto, la OER implica también la transferencia de cuatro electrones [10].

Generalmente, la actividad intrínseca y la cinética de reacción del catalizador están determinadas por la interacción entre los intermediarios y la superficie del catalizador.

Los análisis del mecanismo de la ORR y la OER a través de la teoría funcional de la densidad mostraron que las energías de adsorción deseadas de las especies que contienen oxígeno en los electrocatalizadores para lograr la mejor actividad de la ORR o la OER suelen ser diferentes. Además, las relaciones de escala entre los intermediarios involucrados hacen imposible optimizar la energía de unión de un intermediario sin comprometer la energía de unión de los otros. De esta manera, para equilibrar la actividad catalítica entre ORR y OER, y lograr los rendimientos bifuncionales deseables, se requiere la optimización de las energías de enlace para varios tipos de intermedios en lugar de sólo uno [10]. Por otra parte, el rendimiento de los electrocatalizadores bifuncionales se evalúan empleando la instrumentación que se describe en el siguiente subapartado.

1.3. Instrumentación para la investigación de los mecanismos ORR y OER

Para investigar los mecanismos ORR y OER y la cinética de los electrodos, es necesario emplear una serie de instrumentación que permita controlar y determinar el transporte del reactivo cerca de la superficie de los electrodos y su efecto en la cinética de la transferencia de electrones. Un método frecuente es la técnica de electrodo de disco rotatorio (RDE).

Como se puede observar en la Figura 2.A, cuando se emplea un electrodo sin rotación, la distribución del flujo de la solución electrolítica no es uniforme a lo largo de la dirección x , es decir, las tasas de flujo más cercanas a la superficie del electrodo son más pequeñas que las que están más lejos de la misma. Si se representa la distribución del flujo a lo largo de la dirección paralela a la superficie del electrodo (ver Figura 2.B), se observa que existe una distancia a partir de la cual el flujo alcanza una constante. Esta distancia es conocida como el espesor de la capa de difusión-convección [11].

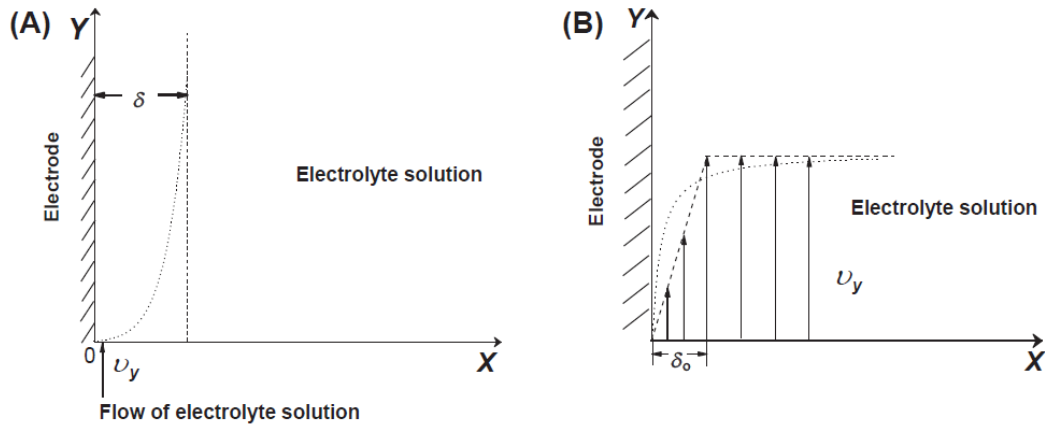


Figura 2. (A) Esquema del flujo de la solución electrolítica a lo largo de la superficie del electrodo y la distancia al mismo. (B) Distribución de la tasa de flujo cerca de la superficie del electrodo a medida que nos alejamos del electrodo [11].

El espesor de esta capa de difusión-convección puede ser expresada, basándose en la teoría de la convección cinética, de la siguiente manera:

$$\delta_o = D_o^{\frac{1}{3}} v^{\frac{1}{6}} y^{\frac{1}{2}} v_y^{-\frac{1}{2}} \quad (9)$$

donde δ_o es el espesor de la capa de difusión-convección, en cm; D_o es el coeficiente de difusión del oxidante, en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; v es la viscosidad cinética, en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; y es la distancia, en cm, en la dirección vertical que se muestra en la Figura 2; y v_y es la velocidad del flujo de la solución, en cm s^{-1} .

Conociendo este espesor, así como la distribución de la concentración del oxidante cerca de la superficie del electrodo, representada en la Figura 3, se puede calcular la densidad de corriente de difusión-convección ($i_{DC,O}$) en función de la concentración, según la ecuación [11]:

$$i_{DC,O} = \frac{nFD_o(C_o^o - C_o^s)}{\delta_o} \quad (10)$$

donde n es el número de transferencia de electrones de la reacción, adimensional; F es la constante de Faraday, con un valor de $96,487 \text{ As mol}^{-1}$; C_o^o es la concentración del electrolito, en mol cm^{-3} ; y C_o^s es la concentración del oxidante en la superficie, en mol cm^{-3} .

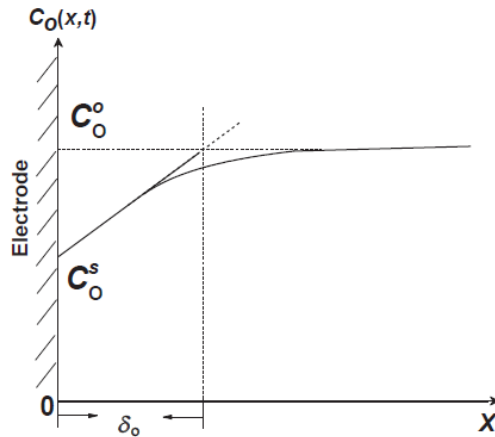


Figura 3. Esquema de la distribución de la concentración del oxidante cerca de la superficie del electrodo [11].

Sustituyendo (9) en (10), se llega a la siguiente expresión de la densidad de corriente dependiente, entre otras variables, de y .

$$i_{DC,O} = nFD_O^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} y^{-\frac{1}{2}} v_y^{\frac{1}{2}} (C_O^o - C_O^s) \quad (11)$$

Esto indica que la distribución de la densidad de corriente no es uniforme a lo largo de la superficie del electrodo. Esta situación no favorece el estudio de la cinética y el mecanismo de reacción y sugiere que únicamente agitando una solución o lavando la solución sobre la superficie del electrodo no se alcanza un estado estable de la densidad de corriente. Además, se puede concluir que, puesto que también depende fuertemente de la velocidad, cuanto más rápido sea el flujo, mayor será la densidad de corriente.

Estos inconvenientes son resueltos a través de la utilización del RDE, que consigue un grosor uniforme de la capa de difusión-convección sobre la superficie del electrodo, produciendo así una distribución uniforme de la densidad de corriente.

El esquema de un RDE es el que se muestra en la Figura 4. La superficie más plana del electrodo de disco está hecha para hacer contacto con la solución electrolítica. La parte restante del disco se cubre con un aislante electrónico empleando únicamente la superficie expuesta. Para realizar la conexión eléctrica entre el eje del electrodo y el cable durante la rotación del electrodo se utiliza un cepillo eléctrico. Cuando el electrodo está rotando, la solución se desplaza hasta la superficie, y posteriormente es arrastrada a lo largo de la dirección paralela a la superficie del disco [11].

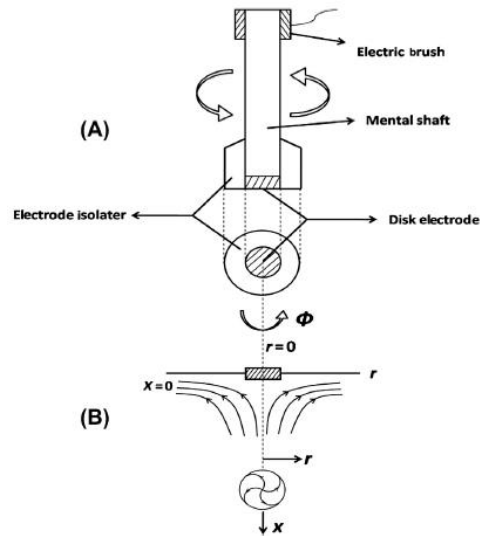


Figura 4. (A) Esquema de un RDE. (B) Patrón del flujo de la solución cerca de la superficie del electrodo de disco (x es coordenada de dirección perpendicular a la superficie del electrodo de disco, r es la coordenada de dirección paralela a la superficie del disco y ϕ es la coordenada de rotación del electrodo) [11].

De esta manera, el espesor de la capa de difusión-convección ya no se describe en función de la y (comparar ecuación (12) con la (9)) [11]:

$$\delta_o = 1,611 D_o^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Esto se traduce en una densidad de corriente uniformemente distribuida sobre la superficie del RDE [9]:

$$i_{DC,o} = 0,62nFD_o^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} (C_o^o - C_o^s) \quad (13)$$

Y, en este caso, la distribución del oxidante cerca de la superficie del RDE sería:

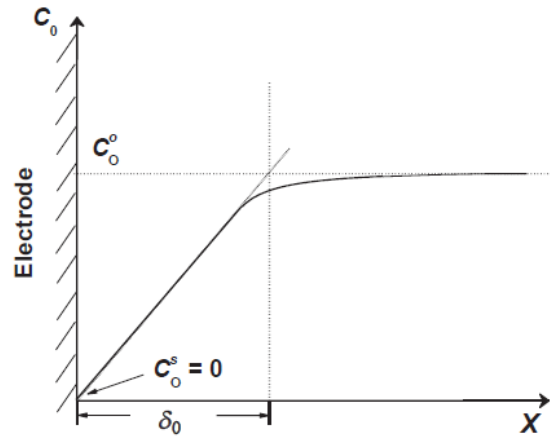


Figura 5. Esquema de la distribución de la concentración del oxidante cerca de la superficie del RDE [11].

Además de este, otro método ampliamente utilizado es el método del electrodo disco-anillo rotatorio (RRDE). Tal y como se representa en la Figura 6, este consiste en un electrodo de disco central, una delgada barrera aislante y un electrodo de anillo. Estos dos últimos elementos se encuentran secuencialmente rodeando el electrodo de disco en forma de círculo concéntrico [12].

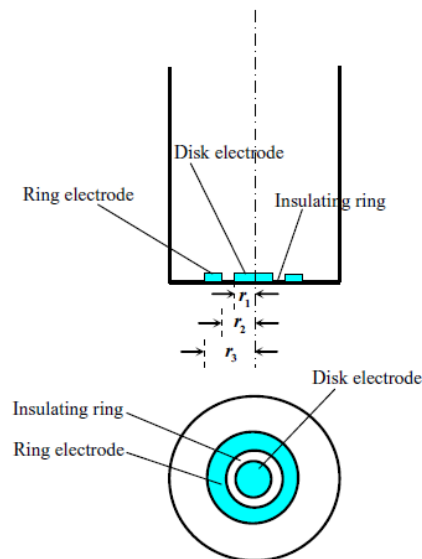


Figura 6. Esquema de un electrodo disco-anillo rotatorio [12].

Al igual que el método RDE que se ha descrito anteriormente, durante el experimento todo el RRDE gira arrastrando la solución electrolítica a su superficie. Posteriormente, y debido a la fuerza centrífuga que se genera por esa rotación, la solución se dirige desde el centro hacia fuera en una dirección radial. La solución electrolítica en la superficie del

RRDE se repone con un flujo normal a la superficie, existiendo un flujo laminar en dicha superficie. La velocidad de convección de la solución aumenta a medida que lo hace la rotación, lo que resulta en disminución del espesor de la capa de difusión acumulada cerca de la superficie del electrodo disco-anillo. Por tanto, la relación difusión-convección puede regularse mediante el control de la velocidad de rotación del electrodo [12].

Como el electrodo de disco es independiente del electrodo de anillo, cada uno tiene asociada una ecuación de densidad de corriente distinta, ambas independientes de la coordenada y .

La principal ventaja de este método, y que lo diferencia del RDE, es el uso del anillo como detector de productos de reacción o intermedios en el disco para el conocimiento del mecanismo de reacción. En el caso de la reacción de reducción del oxígeno, esta tiene lugar en el electrodo de disco y puede producirse en un mecanismo de una única etapa (4 electrones) o en dos etapas, como ya se expuso anteriormente. En el primer caso, todo el oxígeno es reducido en una sola etapa. Sin embargo, para el segundo mecanismo, en el disco se producen intermedios como el peróxido. Estos intermedios generados en el disco son expulsados hacia el seno de la disolución, alcanzando algunos de ellos la superficie del electrodo de anillo, en el que se reducen u oxidan, según el potencial aplicado en este. Se ha de tener en cuenta que no todo el intermedio alcanza el anillo, ya que una parte se difunde hacia la disolución sin alcanzarlo, mientras que otra parte se descompone químicamente sin llegar al anillo. Estas pérdidas hacen necesaria una calibración previa del electrodo para tener en cuenta dichas pérdidas. De esta forma, la porción de intermedio que alcanza el anillo dará como resultado una corriente, cuya magnitud determinará la cantidad de peróxido generado en el anillo. Cabe destacar que para esta aplicación, no es necesario que el material del disco y el anillo sea el mismo, pudiendo controlarse ambos además de manera individual a diferentes valores según los reactivos a los que se destine [12].

Tanto el RDE como el RRDE se utilizan como electrodos de trabajo en un sistema estándar de tres electrodos (ver Figura 7) para evaluar el rendimiento de los electrocatalizadores bifuncionales. Dicho sistema se compone además de una varilla de grafito como contraelectrodo (CE) y un electrodo de Hg/HgO o Ag/AgCl como electrodo de referencia (RE).

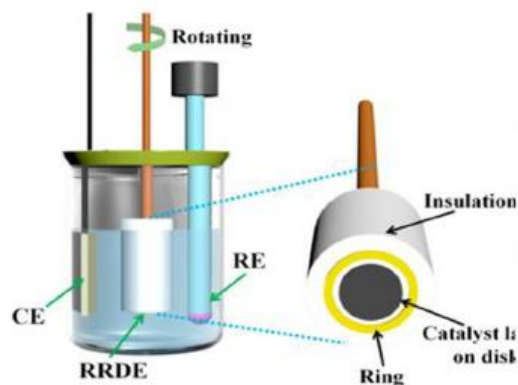


Figura 7. Diagrama esquemático de una prueba típica de RRDE en una configuración de tres electrodos [10].

La muestra de catalizador se suele dispersar en una tinta homogénea con una mezcla de agua, alcohol (o isopropilo) y Nafion en una determinada proporción, y luego se deposita en el carbono vítreo de RDE o RRDE. El potencial de operación suele convertirse en electrodo reversible de hidrógeno (RHE), según la ecuación de Nernst. El potencial para alcanzar la mitad de la densidad de corriente límite (potencial de media onda, $E_{1/2}$) derivado de la voltamperometría de barrido lineal (VLS) para ORR puede utilizarse como descriptor de la actividad ORR. El potencial para alcanzar la densidad de corriente de la OER de 10 mA cm^{-2} ($E_{j=10}$) suele adoptarse para evaluar la actividad OER. Finalmente, la brecha potencial (ΔE) entre $E_{j=10}$ y $E_{1/2}$ se suele calcular como un criterio universal para evaluar la actividad bifuncional global, siendo el menor valor de ΔE el que representa una mejor actividad bifuncional [10].

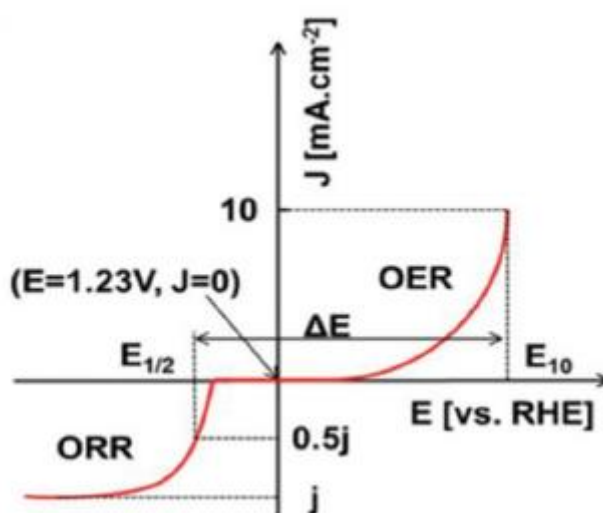


Figura 8. Diagrama esquemático de $E_{1/2}$ y $E_{j=10}$ durante la ORR y OER [10].

Unos ejemplos de gráficas modelos de resultados obtenidos con el RDE y el RRDE son los siguientes:

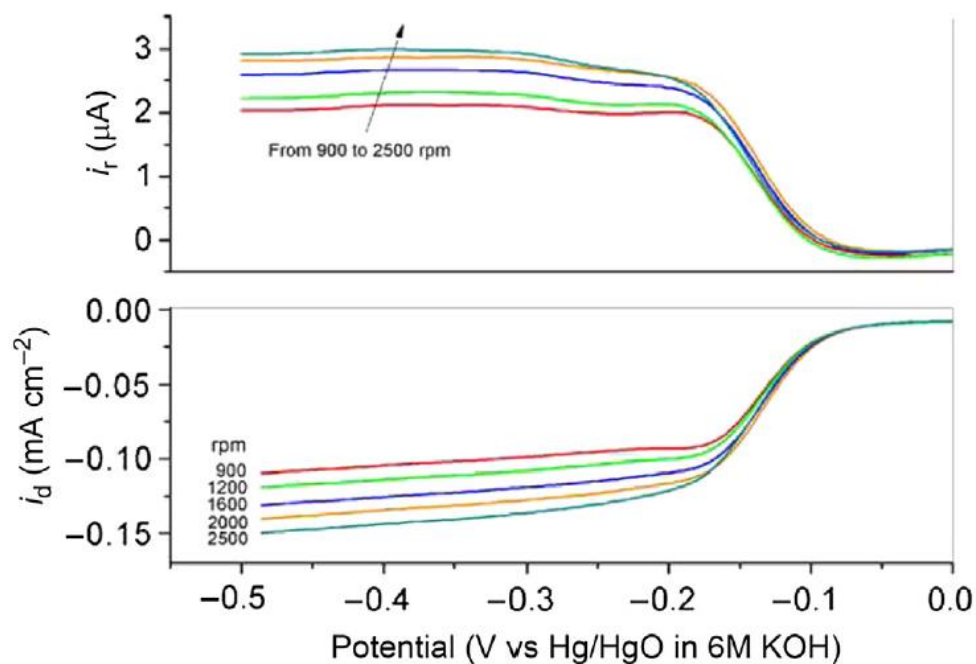


Figura 9. Curvas típicas de corrientes vs potencial del disco y anillo de un RRDE para diferentes velocidades de rotación tal y como se indica en la figura [13].

En el caso práctico de esta figura, las corrientes de disco se registraron en un electrodo de disco de carbono vidrioso recubierto de $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{C}$ en un rango de potencial de 0,0 a -0,5 V vs Hg/HgO, y las corrientes de anillo se registraron en un electrodo de anillo de platino con un potencial fijo de +0.5 V en una solución de KOH 6M saturada de O_2 [13].

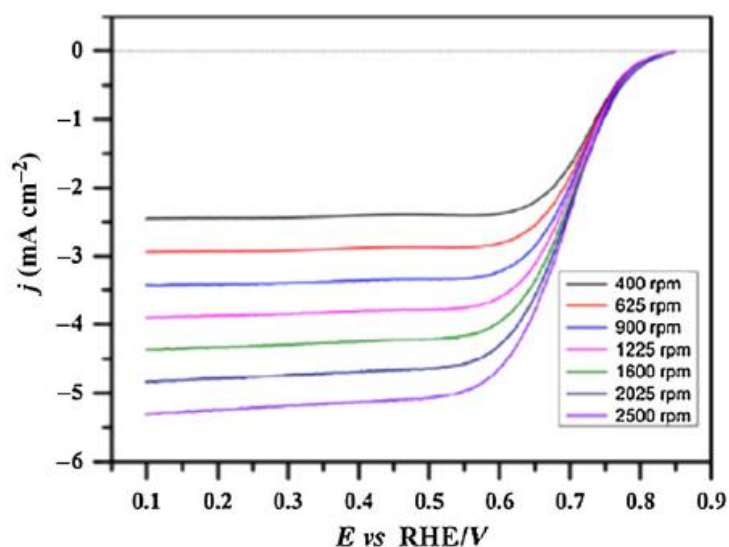


Figura 10. Voltamogramas obtenidos del RDE empleando nanocatalizadores de CoSe_2/C de 20 % en peso y en una solución de KOH 0.1 M saturada de oxígeno [13].

Una vez comprendidos los mecanismos ORR y OER, así como las técnicas empleadas para su evaluación, y antes de proceder a la revisión de los electrodos que catalizan dicha reacción, resulta necesario atender a los métodos existentes para determinar la variable n , que aparece en las expresiones de la densidad de corriente tanto del RDE como del RRDE.

2. Métodos de cálculo del número de electrones implicados en la reducción de O_2

El número de electrones implicados en la reducción del O_2 (n) es, junto con el porcentaje de peróxido producido ($\% \text{HO}_2^-$), uno de los parámetros más importantes y cuya obtención es objetivo en el estudio de una ORR, pues no solo refleja la eficiencia de la conversión del oxígeno, sino que también proporciona información del mecanismo de la reacción. Convencionalmente, se utilizan ampliamente dos métodos experimentales para determinar este parámetro: el método de Koutecky-Levich (KL) y el método RRDE [14].

2.1. Ecuaciones de Levich y Koutecky-Levich.

La famosa ecuación de Levich hace referencia a la expresión de la densidad de corriente limitante en el RDE en función de la velocidad de rotación del electrodo y la concentración del reactivo. Para obtenerla, se plantea la segunda ley de Fick para proporcionar las ecuaciones de la concentración del reactivo que varían con el tiempo y para una situación de estado estacionario de la difusión-convección. Operando, esta conocida expresión queda finalmente como [11]:

$$I_{DC,O} = nFD_O \left(\frac{\delta C_O}{\delta x} \right)_{x=0} = 0,62nFD_O^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} w^{\frac{1}{2}} C_O^o \quad (14)$$

Siendo las unidades de los parámetros: $I_{DC,O}$, A cm⁻²; n , adimensional; F , 96487 As mol⁻¹; D_O , cm² s⁻¹; v , cm² s⁻¹; w , s⁻¹; y C_O^o , mol cm⁻³.

Como puede apreciarse, en la ecuación de Levich interviene un parámetro que se desea calcular: el número de electrones implicados en la reducción de O₂ (n). Este podría hallarse a partir de dicha ecuación si la transferencia del electrón que conforma la reducción del oxidante en la reacción $O + ne^- \leftrightarrow R$ tiene lugar rápidamente, ya que el proceso de difusión-convección no alcanzaría la velocidad de esta transferencia y la concentración del oxidante en la superficie caería de forma drástica a cero. De esta manera, la representación gráfica de la ecuación de Levich ($I_{DC,O}$ vs $w^{\frac{1}{2}}$) sería una línea recta cuya pendiente permitiría hallar los parámetros n , D_O , v o C_O^o , conocidas el resto de variables que componen la expresión [11].

Si por el contrario la transferencia del electrón ocurriese a través de una cinética más lenta que la del proceso de difusión-convección, la representación de la ecuación de Levich sería como la que se muestra en la Figura 11 [11].

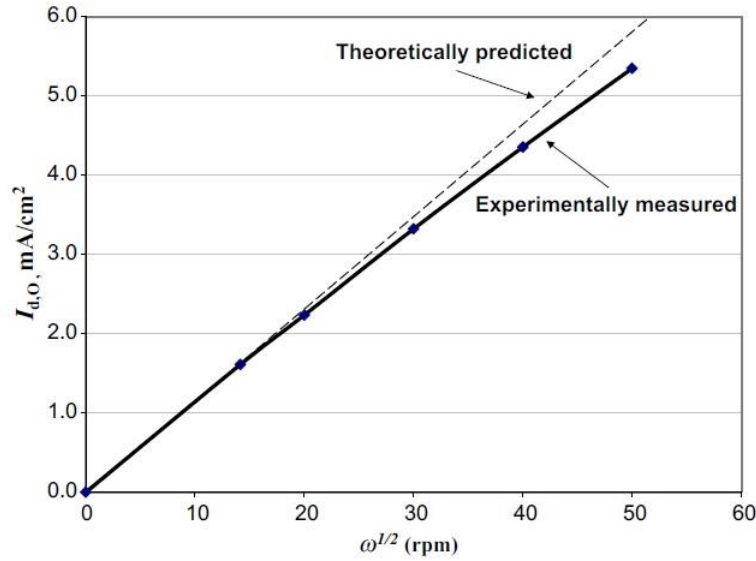


Figura 11. Representación gráfica de la ecuación de Levich [11].

Para cuidar el efecto de la cinética lenta podría utilizarse, para un electrodo de disco plano, la siguiente ecuación [11]:

$$\frac{1}{i_{d,O}} = \frac{1}{i_{k,O}} + \frac{1}{I_{d,O}} \quad (15)$$

Donde $i_{d,O}$ es la densidad de corriente en el disco; $i_{k,O}$ es la densidad de corriente asociada al proceso de transferencia de electrones en la superficie del electrodo sin ningún efecto del transporte del reactivo [15]; e $I_{d,O}$ es la densidad de corriente en el disco cuando el valor de $i_{d,O}$ es máximo como consecuencia de que la concentración de reactivo en la superficie sea 0 [11].

A su vez, estas variables están definidas a partir de las siguientes expresiones [11]:

$$i_{k,O} = i^{\circ} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF(E-E^{eq})}{RT}\right) \quad (16)$$

$$I_{d,O} = \frac{nFD_O C_O^0}{\delta_O} = 0,62nFD_O^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} C_O^0 \quad (17)$$

Sustituyendo las ecuaciones (16) y (17) en (15) se obtiene la ecuación de Koutechy-Levich. La representación de $\frac{1}{i_{d,O}}$ vs $\omega^{-\frac{1}{2}}$ empleando los datos obtenidos de los experimentos permite estimar $i_{k,O}$ a partir de la intercepción con el eje de ordenadas y

$\frac{1}{0,62 nFD_O^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} C_O^0}$ a partir de la pendiente.

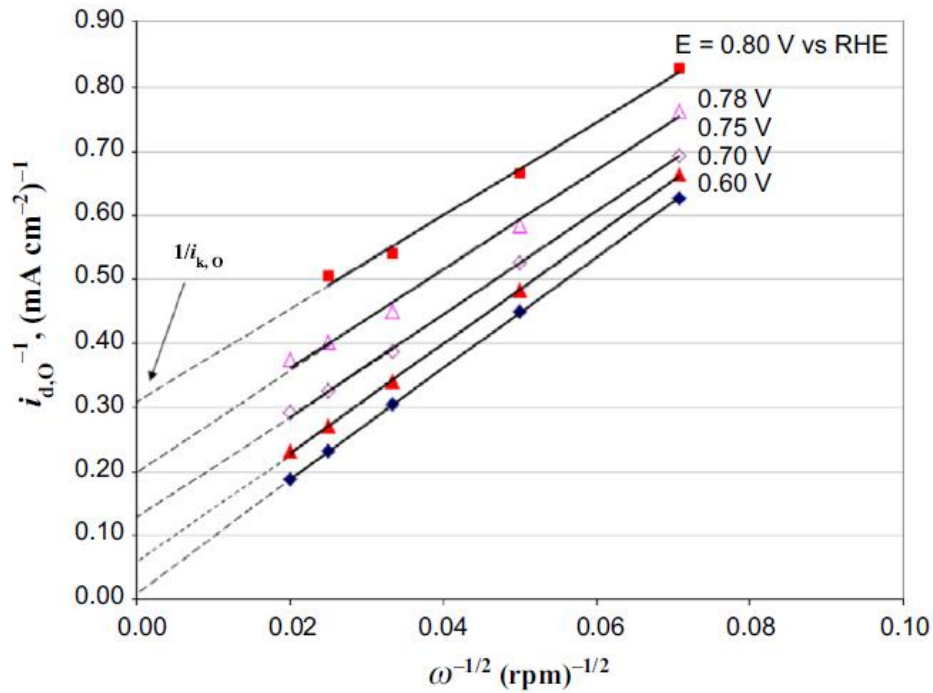


Figura 12. Gráficas de Koutechy-Levich a diferentes potenciales de electrodo obtenidas para un electrodo de disco de Pt en una solución acuosa de H_2SO_4 saturada de oxígeno y empleando una velocidad de exploración potencial de 5 mV s^{-1} [11].

Si estas gráficas se obtienen para diferentes potenciales de electrodo, los valores del potencial pueden representarse frente al $\ln(i_{k,O})$ de acuerdo a la siguiente ecuación [11]:

$$E = E^{eq} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i^\circ) - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i_{k,O}) \quad (18)$$

Si se representa esta expresión, E vs $\ln(i_{k,O})$, puede extraerse el número de electrones implicados en la transferencia (n) y el coeficiente α a partir de la pendiente. Además, si se conoce el valor de E^{eq} , también podría calcularse la densidad de corriente de intercambio (i°) a partir de la intercepción [11].

Se acaba de describir la metodología para el cálculo del parámetro n empleando las mediciones obtenidas con el RDE. Aparte de estos parámetros cinéticos de la transferencia de electrones, también pueden estimarse los parámetros asociados al transporte del reactivo: número global de electrones transferidos (n), coeficiente de difusión del reactivo y viscosidad cinética. Cabe destacar que n en la ecuación (18) podría ser el número de electrones transferidos en el paso determinante de la velocidad, que es diferente de la n que interviene en la ecuación (14) cuando la reacción $O +$

$ne^- \leftrightarrow R$ no es elemental. Cuando esta reacción es elemental, teóricamente ambos parámetros tienen el mismo valor [11].

2.2. Método RRDE

El uso de un electrodo RRDE nos proporciona una alternativa para obtener el número de electrones transferidos, pero, además, nos permite calcular el porcentaje de peróxido producido. A partir de estos dos parámetros, el método RRDE refleja la actividad de un electrocatalizador hacia la ORR a través de un tratamiento matemático [16].

Atendiendo a la teoría de esta técnica, desarrollada en el apartado anterior, el valor de n y el porcentaje de O_2 reducido a H_2O_2 pueden ser calculados a partir de la corriente del disco (i_d) y del anillo (i_r) utilizando las siguientes ecuaciones [14]:

$$n = 4 \cdot \frac{i_d}{i_d + \frac{i_r}{N}} \quad (20)$$

$$\% H_2O_2 = \frac{2 \cdot \frac{i_r}{N}}{i_d + \frac{i_r}{N}} \quad (21)$$

donde N es la eficiencia de la reacción en el electrodo, definida como el porcentaje del producto generado en el disco que se detecta en el anillo.

De acuerdo a numerosos estudios realizados para una amplia variedad de electrocatalizadores, el valor n obtenido por los métodos RRDE y KL no suelen coincidir. Esto ocurre, entre otras razones, porque la gráfica KL es a menudo no lineal, por lo que los valores de n exceden en ocasiones los límites teóricos. Ante esta problemática, un estudio reciente ha analizado, desde el punto de vista experimental y teórico, los resultados obtenidos para una variedad extensa de Electrocatalizadores, reportando las siguientes conclusiones [14]:

- En el método RRDE, la eficiencia del anillo, N , depende significativamente de la cantidad de carga y de la rugosidad de la superficie.
- La obtención de resultados precisos se alcanza empleando cantidades de carga de catalizadores baja y calibrando para cada medición el valor del coeficiente de eficiencia, N .
- Mientras que el anillo de Pt ha demostrado ser inadecuado para los experimentos de recolección de H_2O_2 en electrolitos alcalinos, el anillo de Au a 1.2 V garantiza que el coeficiente N sea válido para la oxidación de H_2O_2 .

- n depende también de la velocidad angular y el método KL proporciona resultados muy distantes de los obtenidos por el método RRDE.
- Estableciendo un nuevo modelo matemático, concluyeron que el método KL no debería ser utilizado para el cálculo del parámetro n , ya que la ORR no tiene lugar ni en un único paso ni en una dirección. Así, se establece como método adecuado, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, el RRDE con un anillo de Au de forma correcta y normalizando los resultados aplicando un coeficiente de eficiencia del anillo, N , calibrado previamente.

Aunque el método RRDE correctamente llevado a cabo proporcione información sobre la actividad del electrocatalizador en cuestión, las variables obtenidas no permiten, por ejemplo, distinguir entre las diferentes vías de reacción descritas con anterioridad en la introducción de este trabajo. Por tanto, con la intención de desarrollar este método y hacerlo más eficiente e informativo, se propuso un enfoque electrocinético para derivar soluciones analíticas útiles a parámetros de reacción clave [16].

Los procesos básicos de los electrodos de disco y anillo que tienen lugar en la electroreducción de una molécula de O_2 pueden ser descritos como aparecen en la Figura 13 [16].

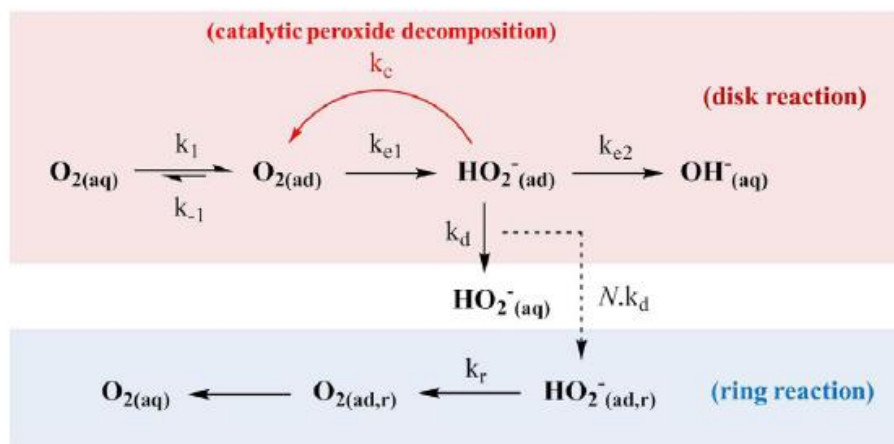


Figura 13. Procesos básicos de la ORR que tiene lugar en los electrodos de disco y anillo del RRDE [16].

Atendiendo a estas reacciones, se define σ , como se muestra en la ecuación (22), y, a partir de esta variable, se deducen cuatro funciones analíticas (ver Tabla 1). Cuatro de estas funciones (γ , $\%4e$, $\%HO_2^-$ y n_{avg}) se complementan entre sí, por lo que

representan la capacidad de realizar la ORR a través de la transferencia de cuatro electrones.

$$\sigma = \frac{k_{e1}[O_2(ad)] + k_{e2}[HO_2^-(ad)]}{k_r[HO_2^-(ad,r)]} \quad (22)$$

Tabla 1. Funciones importantes de la ORR derivadas de la electrocinética en un RRDE sin considerar la descomposición catalítica del HO_2^- [16].

Funciones	Solución analítica en función de σN	Solución analítica en función de γ
γ (selectividad hacia la ORR de cuatro electrones)	$\frac{\sigma N - 1}{2}$	γ
n_{avg} (número promedio de electrones transferidos)	$\frac{4 \sigma N}{\sigma N + 1}$	$2 \left(\frac{1 + 2\gamma}{1 + \gamma} \right)$
$\%HO_2^-$ ($\%HO_2^-$ producido)	$\frac{2}{\sigma N + 1}$	$\frac{1}{1 + \gamma}$
$\%4e$ (porcentaje de la reacción que completa la ORR a través de 4 electrones)	$\frac{\sigma N - 1}{\sigma N + 1}$	$\frac{\gamma}{1 + \gamma}$

Puesto que los cuatro parámetros de la reacción pueden emplearse como índice de actividad para la ORR, se evaluaron la aplicabilidad de los mismos para proporcionar mediciones sensibles y precisas de la capacidad de reacción, obteniendo los resultados que se adjuntan en la Figura 14.

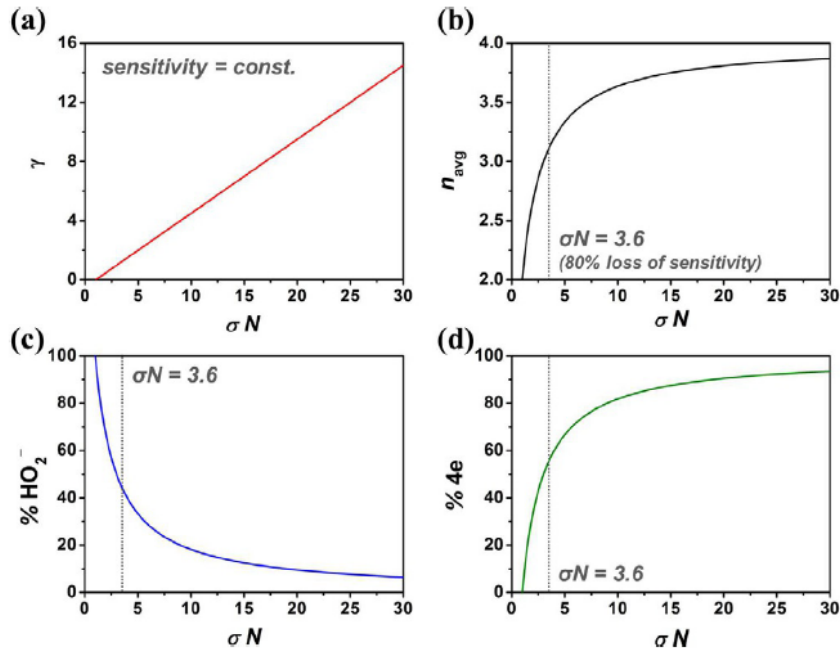


Figura 14. Dependencia de a) γ , b) n_{avg} , c) $\%HO_2^-$ y d) $\%4e$ del valor de σN [16].

Según los datos representados en la figura, la selectividad para la ORR a través de la transferencia de cuatro electrones exhibe una dependencia lineal mientras que el resto de parámetros describen una exponencial. Estos últimos parámetros perderían su sensibilidad rápidamente, hasta un 80 % de la inicial para valores de σN por encima de 3,6. Este resultado implica que únicamente la selectividad es sensible a altos valores de σN y que, por consiguiente, su uso es bastante apropiado para comparar electrocatalizadores con una actividad decente [16].

Tal y como se mencionó en la Tabla 1, las funciones fueron obtenidas sin tener en cuenta la siguiente ruta de descomposición heterogénea del HO_2^- :



Sin embargo, resulta importante obtener dichas funciones para el caso contrario, debido a que cuando esta reacción se tiene en cuenta en el proceso electrocinético, la situación es bastante más complicada, pues la pérdida en la cantidad de HO_2^- escapado para su detección en el electrodo de anillo puede causar una supresión de j_R y, por lo tanto, un aumento de σN . De manera análoga al caso anterior, se derivó una serie de funciones analíticas para parámetros importantes que describen la ORR, que han sido adjuntadas en la Tabla 2. Como se puede apreciar, se ha introducido un término adicional, β , que representa la constante de velocidad relativa de la descomposición catalítica a la desorción de HO_2^- (k_c/k_d) [16].

Tabla 2. Parámetros importantes en la ORR derivados de la electrocinética en un RRDE y teniendo en cuenta la descomposición de HO_2^- heterogénea [16].

Parámetros	Solución analítica en función de σN y β
γ	$\frac{\sigma N - 1 - \beta}{2}$
n	$\frac{4 \sigma N}{\sigma N + 1 + \beta}$
%4e	$\frac{\sigma N - 1 - \beta}{\sigma N + 1 + \beta}$
% HO_2^-	$\frac{2}{\sigma N + 1 + \beta}$
%Cat.D (porcentaje de descomposición de HO_2^-)	$\frac{2\beta}{\sigma N + 1 + \beta}$

Cabe destacar que cuando β es insignificante las funciones quedan reducidas a las vistas en la Tabla 1. En cambio, en las situaciones en las que la descomposición de HO_2^- no puede despreciarse, es necesario realizar una medición precisa de β , lo que es una labor tediosa que requiere la detección en línea del producto de reacción que proviene de la Ecuación (23). Aunque hasta el momento no se haya logrado medir β , estas funciones analíticas tendrán utilidad en el futuro, pues actualmente cuando se utilizan las ecuaciones convencionales sin tener en cuenta la descomposición catalítica, el valor de n_{avg} puede estar siendo sobreestimado [16].

Además, puede apreciarse que se introdujo un nuevo término, correspondiente a %Cat.D, para describir la extensión de la descomposición catalítica de HO_2^- en la ORR. Atendiendo a los valores de %4e y %Cat.D, la variación de j_D en σN se debería principalmente a los cambios obtenidos en ambas variables. Esto se debe a que j_R en σN define directamente la velocidad a la que tiene lugar la desorción de HO_2^- del electrodo de disco. Así pues, si el valor de β no es medido de manera precisa, la aplicación de las ecuaciones podría proporcionar valores sobreestimados de %4e y % HO_2^- , en especial cuando los valores de σN son inferiores a 10 [16].

3. Tipos de electrodos que catalizan la ORR

3.1. Catalizadores metálicos

3.1.1. Catalizadores de metales preciosos

A pesar de sus desventajas, los catalizadores a base de Pt, en especial las nanopartículas de Pt soportadas sobre carbono de elevada área específica, son los más comercializados debido a su estabilidad y alta actividad catalítica. Dado que el objetivo del desarrollo de catalizadores es el aumento del número total y la actividad intrínseca de los sitios activos (ver Figura 15), los investigadores han desarrollado catalizadores a base de Pt con tamaños y morfologías ajustables, entre los que destacan los catalizadores de aleaciones de Pt y los catalizadores con núcleo central estructurado, denominados comúnmente como catalizadores de tipo core-shell [3]. En el siguiente esquema se incluyen distintas estrategias para obtener diferentes catalizadores, basándose en el aumento de sitios activos o/y en el incremento de la actividad intrínseca.

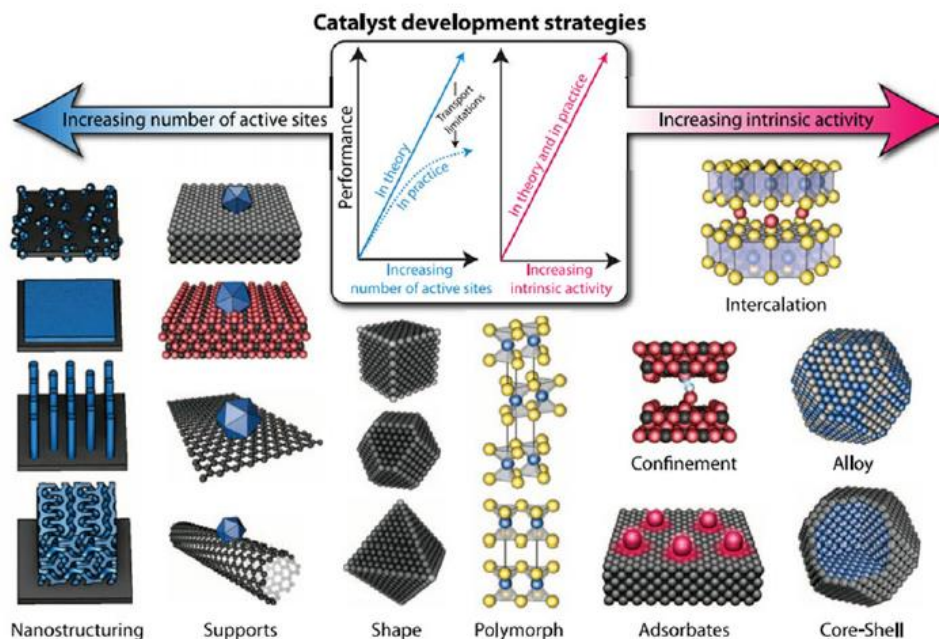


Figura 15. Diferentes estrategias desarrolladas para catalizadores metálicos [3].

- **Catalizadores de aleaciones de Pt.**

Las altas actividades que demuestran este tipo de electrocatalizadores se deben a la modificación de la estructura electrónica del Pt al formar la aleación, lo cual puede afectar a la fuerza con que se adsorben las especies que contienen

oxígeno sobre los sitios activos. No obstante, a pesar de los resultados positivos que proporciona la formación de aleaciones, es necesario tener en cuenta que cuando el Pt es aleado con metales de transición, pueden tener lugar procesos de lixiviado o disolución que proporcionarán inestabilidad y reducirán las ventajas de estos catalizadores [3].

- **Catalizadores de tipo core-shell.**

En este tipo de catalizadores, la cubierta de Pt protege los núcleos del metal de transición, impidiendo la disolución de los núcleos y fortaleciendo las interacciones entre el Pt y el metal o los metales de transición. Además, como se emplean cantidades reducidas de Pt, se maximiza el uso de este elemento, lo que favorece la economía y el impacto ambiental [3].

Pese a ser los más comercializados, los metales preciosos limitan la aplicación a gran escala debido a los siguientes inconvenientes:

- Disponibilidad escasa. La mayoría de países son incapaces de producir cantidades considerables de Pt debido a su escasa disponibilidad (ver Figura 16). En comparación con este metal, el Au y Ag se producen en mayor cantidad. La mayor producción mundial se encuentra en el caso del Cu [17].

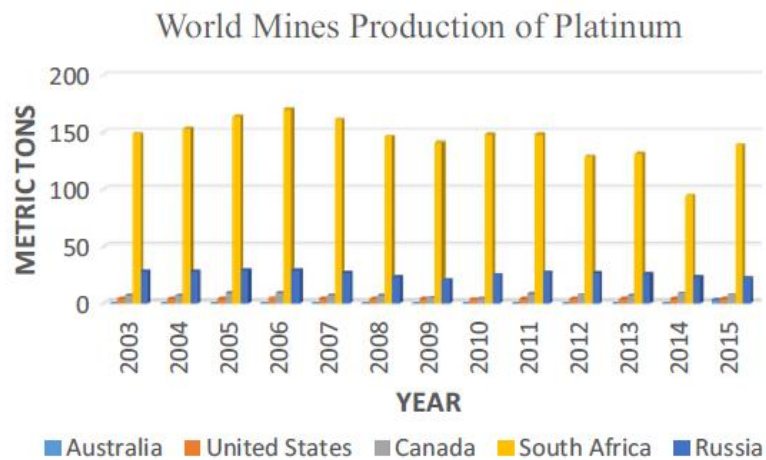


Figura 16. Producción minera mundial de Pt [17].

- Precio elevado. La disponibilidad incierta del Pt hace que sus precios se eleven con respecto al resto de metales preciosos, cuyos precios pueden observarse en la Figura 17, en la que se muestran los precios mensuales por onza en dólares de los Estados Unidos [17].

Metals/years	Gold	Silver	Platinum	Copper
2006	604.520	11.5723	1141.825	0.1944
2007	695.920	13.3948	1304.940	0.2042
2008	872.240	15.0200	1577.930	0.1946
2009	972.970	14.6538	1308.480	0.1510
2010	1225.04	20.1569	1610.926	0.2164
2011	1569.06	35.1035	1728.076	0.2514
2012	1668.66	31.1489	1551.889	0.2271
2013	1214.87	23.7700	1486.970	0.1957
2014	1266.27	19.0783	1502.030	0.1926
2015	1160.35	15.6900	1210.349	0.1428
2016	1248.24	17.1013	1248.165	0.1395

Figura 17. Precios mensuales de Au, Ag, Cu y Pt (dólar estadounidense por onza) [17].

Estos inconvenientes, y sus requerimientos para otras aplicaciones (joyería, industria, construcción, etc. [17]), han provocado que el interés actual, como ya se mencionó, se dirija hacia el desarrollo de nuevos catalizadores que no tengan incluidos en su fórmula metales preciosos. De dicho interés, surgen los catalizadores de metales no preciosos (NPMC en inglés), que serán descritos en el subapartado siguiente.

3.1.2. Catalizadores de metales no preciosos

Los óxidos, nitruros y fosfuros de metales de transición se sitúan como potentes alternativas a los catalizadores de metales preciosos, en cuanto a su actividad catalítica, selectividad y durabilidad.

3.1.2.1. Óxidos metálicos de transición

Los óxidos metálicos de transición, entre los que se incluyen tanto los simples como los mixtos, son electrocatalizadores ORR con actividades catalíticas competitivas con respecto a las de los catalizadores a base de Pt. Además, son abundantes en la naturaleza, presentan un precio reducido, son fáciles de preparar y muchos de ellos respetan el medio ambiente [3].

Dentro de este tipo de catalizadores, los óxidos de cobalto se han utilizado frecuentemente como otro tipo de electrocatalizadores de la ORR, siendo el más investigado el Co_3O_4 , en el que los iones Co^{2+} y Co^{3+} coexisten en la estructura cristalina. Si bien es cierto que el mecanismo catalítico para los sitios activos no está

perfectamente definido, la adaptación de las morfologías del Co_3O_4 para proporcionar sitios más activos es una estrategia efectiva para mejorar la actividad de la ORR, ya que esta reacción es sensible a la estructura de la superficie y, por tanto, los cationes pueden presentar una influencia considerable [3].

Estos óxidos metálicos simples poseen baja conductividad eléctrica, por lo que es necesario depositarlos junto a sustratos conductores como los materiales de carbono. Sin embargo, la interacción entre los óxidos y los sustratos puede afectar a la actividad catalítica de la ORR. Por esta razón, los óxidos de metales mixtos han sido ampliamente investigados. Entre estos óxidos, los más utilizados son los óxidos de tipo espinela y los de tipo perovskita (ver Figura 18) [3].

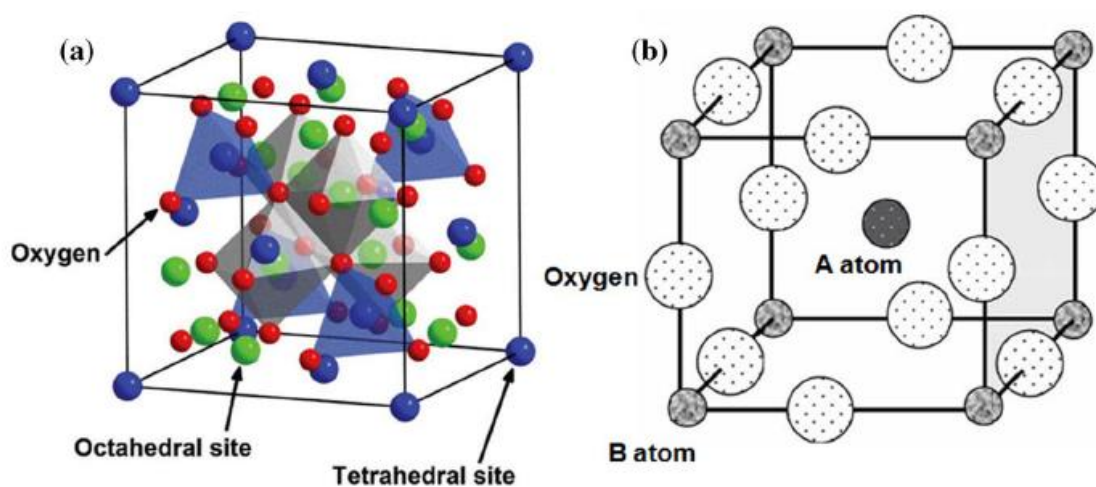


Figura 18. a) Estructura cristalina típica de la espinela. b) Estructura de un óxido de tipo perovskita, enfatizando el número de coordinación del catión A en el centro.

- **Óxidos de tipo espinela.**

Los óxidos de tipo espinela son aquellos que responden a la fórmula química $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, donde A es un ion metálico divalente (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , etc) y B es un ion metálico trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , etc). Como se indica en la Figura 18, las estructuras típicas de estos compuestos son óxidos cúbicos de empaquetamiento estrecho con dos sitios tetraédricos y cuatro octaédricos por unidad, siendo los iones trivalentes los que ocupan los octaédricos y los divalentes los que ocupan los tetraédricos [3].

Este tipo de óxidos son generalmente conductores o semiconductores como consecuencia de los estados de valencia mixtos en los que puede producirse una transferencia electrónica con energías de activación bajas entre los cationes

de diferentes estados de valencia. Esta característica permite que los óxidos de espinela se utilicen tanto con función catalizadora, así como material base de electrodos, siendo las especies más investigadas el Mn y el Co [3].

- **Óxidos de tipo perovskita.**

El perovskita es un óxido de fórmula general ABO_3 con capacidad catalítica bifuncional en electrolitos alcalinos. De acuerdo a la Figura 18, su estructura básica consiste en un sistema ortorrómbico en el que los cationes del sitio A están coordinados con doce iones de oxígeno, formando una geometría cuboctaédrica, y los cationes del sitio B están coordinados con seis iones de oxígeno para formar una geometría octaédrica, proporcionando una gran estabilidad al sistema a elevadas temperaturas [3].

La mayor parte de los elementos metálicos son estables en estas estructuras, dando lugar a materiales con fórmulas químicas del tipo $A_{1-x}A_x'B_{1-y}B_y'O_3$ cuyas propiedades difieren de los óxidos de origen. Esta variación hace de los óxidos de perovskita una opción prometedora para aplicaciones catalíticas [3].

Entre estos óxidos, ha destacado para su aplicación en la catálisis ORR los óxidos de perovskita a base de La con los iones La localizados en los sitios A [3].

3.1.2.2. Nitruros metálicos de transición

El primer nitruro que se empleó para catalizar la ORR fue el TiN en 1963, que exhibió una conductividad electrónica notable en electrolitos alcalinos. La razón del interés en estos compuestos reside en la diferencia de electronegatividad entre los metales y el N, que permite la deslocalización de la carga en los nitruros y la creación de sitios básicos o ácidos con buena actividad catalítica [3].

En general, la investigación en este campo se centra en los nitruros metálicos con soporte de carbono dopado con N debido a los efectos sinérgicos de los soportes y los nitruros y a la formación de restos de metal- N_x que pueden exhibir actividades catalíticas considerables hacia la ORR. No obstante, también es investigado el Cu_3N , puesto que puede prepararse mediante un proceso de una fase en el que el tamaño del cristal del producto puede ajustarse fácilmente utilizando diferentes aminas primarias como agentes de recubrimiento, dando lugar a estructuras de nanocristales que pueden

mejorar la actividad ORR. Las ventajas de estos materiales nanoestructurados se deben al acceso favorable de los electrolitos a los sitios reactivos, que promueve la transferencia de los gases reactivos y los iones conduciendo en la capa de catalizador [3].

3.1.2.3. Fosfuros metálicos de transición

Otro tipo de catalizadores de metales no preciosos cuyo rendimiento electrocatalítico ha sido explorado recientemente han sido los fosfuros metálicos de transición (TMP). Aunque en principio estos poseían una actividad catalítica para la reacción de evolución del hidrógeno y no para la ORR, se ha demostrado que los nanocristales de CoP pueden poseer también actividad para esta última en medios ácidos. Además, también se reportó actividad catalítica del FeP incrustado en nanoestructuras de carbono poroso con doble dopado N/P, que fue sintetizado a través de la pirólisis de polvos precursores consistentes en fitato de hierro y ácido fólico (ver Figura 19) [3].

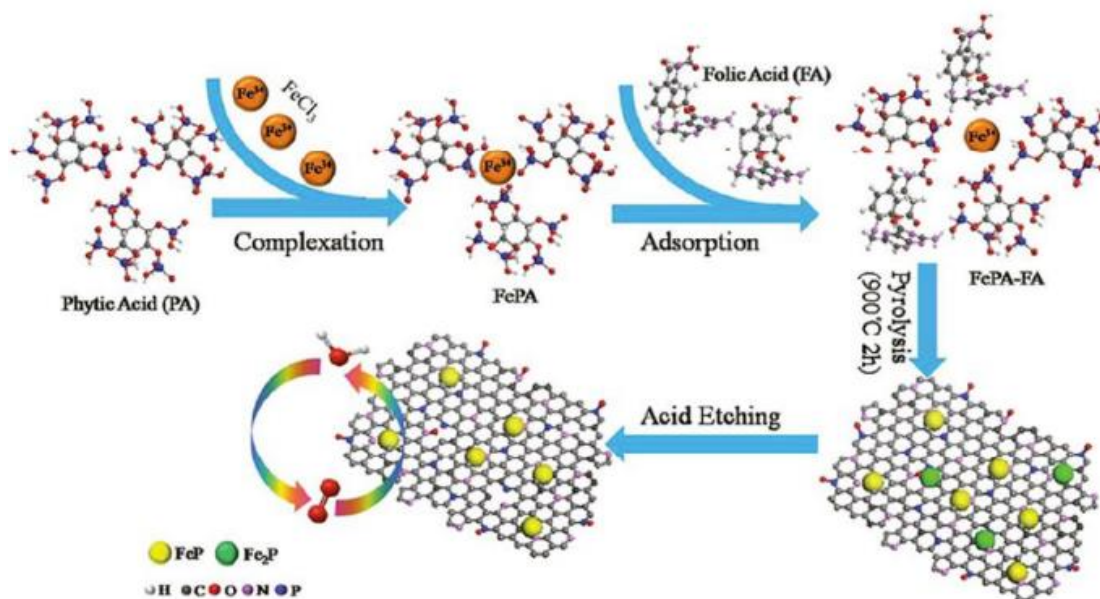


Figura 19. Esquema del proceso de formación del FeP incrustado en nanoestructuras de carbono poroso con doble dopado N/P [3].

3.2. Catalizadores de átomos metálicos aislados

En los catalizadores de átomos metálicos aislados (SACs), se depositan átomos metálicos individuales, fundamentalmente de metales nobles, sobre un soporte sólido insoluble. En estos, cada átomo de metal puede actuar como un sitio o centro activo catalítico en el que la interacción entre los átomos individuales y lo soportes puede proporcionar propiedades prometedoras.

3.2.1. Catalizadores de átomos de metales preciosos aislados

Los SACs de metales preciosos conforman una alternativa para la maximización de la utilización de estos metales y la reducción de los costes. Sin embargo, las actividades que proporcionan no son ideales y ninguna de las opciones estudiadas presentaban valores comparables a las nanopartículas de Pt (Pt/C) [3].

3.2.2. Catalizadores de átomos de metales no preciosos aislados

Los catalizadores de átomos de metales no preciosos aislados surgen, al igual que en los casos vistos anteriormente, como una alternativa para reemplazar los metales preciosos y, de esta manera, reducir los costes y facilitar la aplicación a gran escala.

Los SACs más investigados son los complejos de metal-nitrógeno, de fórmula química $M-N_x/C$, donde $M = Co, Fe, Ni, Mn, etc.$ y $x = 2$ ó 4 . Basándose en los procesos de síntesis, estos catalizadores pueden clasificarse en los siguientes materiales [3]:

- **Materiales $M-N_x/C$ no pirolizados.**

Tras demostrarse la actividad catalítica para la ORR de los materiales $M-N_x/C$ en un electrolito compuesto por un 25 % de KOH, se investigaron para dicha aplicación la porifina de tetrafenilo, la porfirina de tetrametoxi tetrafenilo y la ftalocianina. Debido a sus valores de actividad y estabilidad insuficientes, estos materiales fueron descartados para su aplicación como sistemas de almacenamiento de energía. Sin embargo, sus estructuras definidas, que permitirían a los investigadores correlacionar las características estructurales de los catalizadores con las actividades y estabilidades ORR exhibidas, hacen de estos materiales unos sistemas de investigación fundamental excelentes. Así, se ha encontrado que la actividad de estas estructuras estaba directamente relacionada con los centros de los iones metálicos coordinados por ligandos [3].

Recientemente, algunos investigadores han concluido que la actividad catalítica de los SAC se encuentra correlacionada con el número de coordinación y la electronegatividad del centro del metal, así como la electronegatividad del átomo vecino más cercano. Teniendo esto en cuenta, encontraron que los materiales de Fe-piridina/pirrol-N₄ se presentan como los SACs más apropiados para catalizar la ORR [3].

- **Materiales M-N_x/C pirolizados.**

Dada la pobre estabilidad y baja actividad ORR de los materiales M-N_x/C no pirolizados, se procedió a investigar otras síntesis sometiendo a los materiales a un proceso de pirólisis. De esta forma, los investigadores han encontrado que la pirólisis de precursores que contienen metales de transición, carbón y nitrógeno puede proporcionar catalizadores de M-N_x/C para la ORR, proporcionando inmensas posibilidades para el desarrollo de catalizadores de metales no preciosos [3].

Además, se han sugerido diversas vías para la mejora de la actividad y estabilidad de estos catalizadores. Entre ellas, se encuentran [3]:

- Uso de Fe y Co como los centros iónicos más activos.
- Empleo de un catalizador que contenga dos o más tipos de centros de iones metálicos.
- Introducción de N en las superficies de los catalizadores.
- En cuanto a los soportes de carbono, se recomienda atender al grado de carbono desordenado y la microporosidad, pues se definen como factores influyentes.

Con respecto al resto de catalizadores de átomo metálico aislado, recientemente se ha desarrollado un nuevo método, basado en un proceso de impregnación-pirólisis, para dar lugar a SACs con estructuras complejas de M-N-P-C (carbonos porosos y esponjosos fortificados con metal de transición, nitrógeno y fósforo [18]) a partir de biomasa. Se prepararon SAC con centros metálicos de Fe, Co, Ni, Mn y Cr y el material Fe-N-P-C proporcionó una actividad ORR comparable a la que proporcionan la mayoría de los catalizadores de metales de transición [3].

3.3. Catalizadores no metálicos

3.3.1. Materiales de carbono dopados con un único heteroátomo

La mayoría de los materiales de carbono puros no presentan una actividad suficiente para la ORR en electrolitos acuosos. Además, si bien es cierto que algunos materiales de carbono de estructura gráfica con sitios de borde plano sí muestran actividad suficiente, estos suelen catalizar la vía de transferencia de dos electrones. Como consecuencia de estas limitaciones, se investigó y se descubrió que se conseguía mejorar la actividad al introducir heteroátomos en la superficie de los materiales de carbono. De esta forma, se consigue romper la electroneutralidad del carbono y crear sitios favorables para la adsorción del oxígeno [3].

Uno de los componentes dopantes más eficientes para reducir la degradación de la actividad es el nitrógeno. De hecho, tal y como puede observarse en la Figura 20, los nanotubos de carbono que contienen N alineados verticalmente (VA-NCNTs) pueden superar a los catalizadores comerciales de Pt/C en electrolitos alcalinos [3].

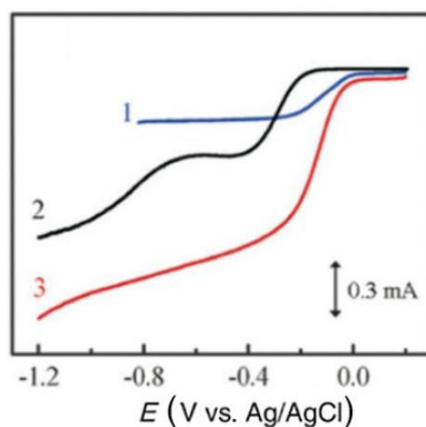


Figura 20. Curvas LSV para la reducción de oxígeno en el aire saturado en 0.1 M KOH en los electrodos Pt-C/GC (curva 1), CNT/GC (nanotubos de carbono - grafeno carboxilo, curva 2) y VA-NCNT (curva 3) [3],[19].

La desventaja de estos materiales reside en la dificultad de controlar de forma selectiva los grupos N, lo que impide conocer con exactitud la naturaleza de los sitios activos y los mecanismos de la ORR. No obstante, se llegó a la propuesta de un posible mecanismo ORR (ver Figura 21) a través de la desorción programada por temperatura de CO_2 , en la que se observó que las moléculas ácidas de CO_2 solo se adsorbían en sitios N-piridínicos activos. Este resultado sugirió, por tanto, que la introducción de sitios N-piridínicos puede crear sitios básicos de Lewis en el carbono adyacente a los átomos de nitrógeno [3]. Como consecuencia, la molécula de oxígeno es adsorbida en el átomo

de carbono junto al N-piridínico, produciéndose a continuación una reducción monoelectrónica del O_2 adsorbido junto con la entrada de un protón. Entonces, como se puede observar en la figura, pueden tener lugar dos mecanismos distintos [20]:

1. Mecanismo de cuatro electrones. En la siguiente etapa otros dos protones se unen a los dos átomos de oxígeno en un proceso de reducción bielectrónica, lo que lleva a la rotura del enlace O—OH y la formación de especies OH (“D” en la Figura 21) a la vez que se libera una molécula de H_2O . Por último, tenemos una nueva reducción monoelectrónica con la entrada de un protón adicional, el cual formará con el OH adsorbido otra molécula de H_2O (“E” en la Figura 21), recuperándose de nuevo el catalizador, que puede adsorber una nueva molécula de O_2 y realizar una nueva catálisis.
2. Mecanismo de 2 + 2 electrones. Partiendo de C, se realiza una nueva reducción monoelectrónica, con la entrada de un protón y la liberación de una molécula de H_2O_2 (“F” en la Figura 21) y recuperando el catalizador. En este caso, tendríamos un proceso de 2 electrones. Sin embargo, también se puede realizar una segunda etapa bielectrónica, con 2 H^+ , generando 2 moléculas de H_2O . En ambas situaciones, el catalizador queda preparado para efectuar la catálisis de otra molécula de O_2 .

Independientemente de la vía que tenga lugar, los átomos de carbono junto al N-piridínico con basicidad de Lewis juegan un papel crucial, ya que son los creadores de los sitios activos con los que comienza la ORR [20].

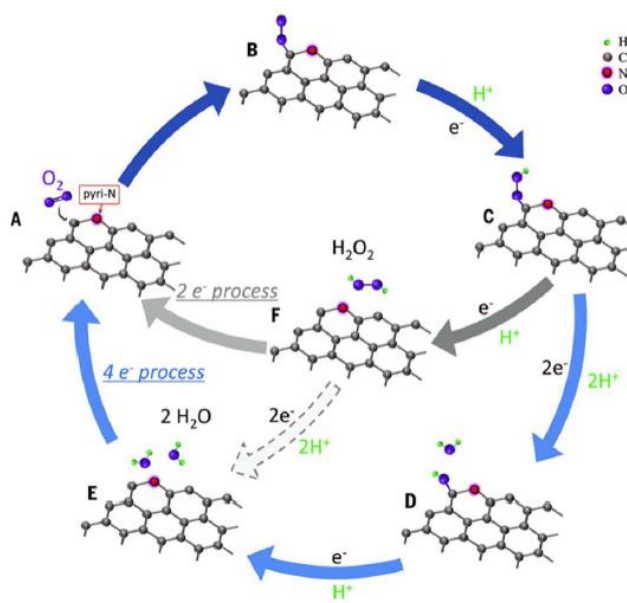


Figura 21. Ruta esquemática para la ORR en materiales de carbono dopados con N [3].

Además del N, también se propusieron los materiales de carbono dopados con P y B. Sin embargo, en ambos casos, los rendimientos fueron considerablemente inferiores al que se conseguía con el N [3].

3.3.2. Materiales de carbono dopados con múltiples heteroátomos

Si se lleva a cabo el co-dopaje de los materiales de carbono, con N, B, P, etc., en vez de los mono-dopados que se acaban de comentar, se podría alcanzar la sintonización de la electronegatividad de estos dopantes en la superficie del catalizador. Tomando como referencia los materiales de carbono dopados con N, que eran los que exhibían mayores rendimientos, esta técnica permitiría afinar aún más las estructuras electrónicas, obteniendo así catalizadores con mejores actividades hacia la ORR. Dentro de las posibilidades, se han investigado los siguientes casos [3]:

- **Materiales de carbono co-dopados con boro y nitrógeno.**

Dado que el N es un dador de electrones y B es un receptor de los mismos, el co-dopaje con ambos elementos puede modificar considerablemente la neutralidad de la carga de las estructuras. La influencia de este co-dopaje se demostró en un estudio de 2019, en el que se observó, en primer lugar, que el potencial de inicio de estos catalizadores era de 0,14 V mayor que el de los catalizadores de carbono dopados únicamente con N y, en segundo lugar, que las estructuras superficiales B-N-C y borde-N parecían contribuir de manera sinérgica a la actividad global. Además, estos investigadores optimizaron las proporciones de B y N y alcanzaron rendimientos superiores a los del Pt/C (ver Figura 22) [3].

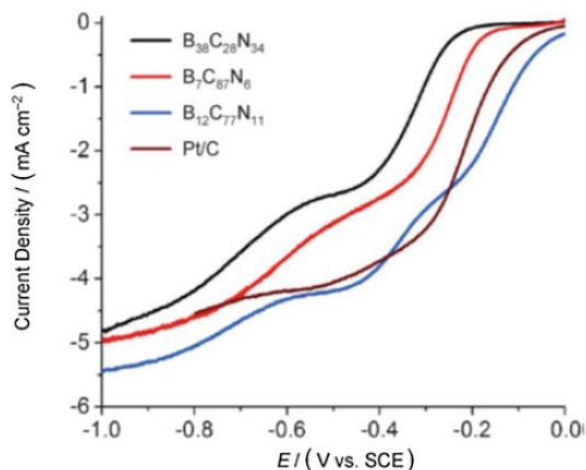


Figura 22. Curvas LSV de ORR en grafeno BCN con diferentes composiciones en oxígeno saturado 0.1 M KOH [3].

- **Materiales de carbono co-dopados con fósforo y nitrógeno.**

Este tipo de materiales se han sintetizado mediante un proceso de polimerización-pirólisis empleando ácido fólico y anilina como precursores y, como resultado, se midieron actividades notables con potenciales de inicio y de media onda de 0,94 V y 0,85 V vs RHE, respectivamente (ver Figura 23). Como puede observarse, ambos son comparables a los de Pt/C, aunque la corriente limitante fue inferior [3].

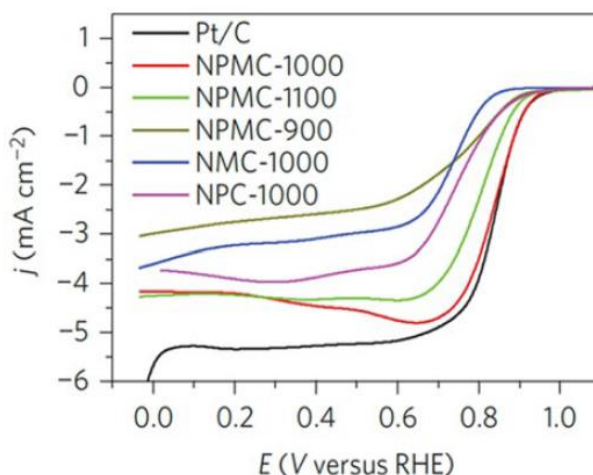


Figura 23. Curvas LSV para los catalizadores NPMC-900, NPMC-1000, NPMC-1100, NMC-1000, NPC-1000 y Pt/C en un RDE (1600 rpm) en una solución KOH 0,2 M saturada de oxígeno [3].

- **Materiales de carbono co-dopados con azufre y nitrógeno.**

Se han sintetizado numerosos catalizadores ORR sin metal co-dopados con N y S resultando diferentes morfologías, propiedades y rendimientos. Un ejemplo es el catalizador de colmena de carbono co-dopado con N y S (NS-CB). Este fue producido mediante un proceso de pirólisis de claras de huevo en presencia de sales fundidas de NaCl y KCl en un horno de tubo de N₂ [21]. Las claras de huevo se usan como precursor del C, N y S, y el resultado obtenido demostró un potencial de inicio y de media onda de 1,037 V y 0,923 V vs RHE respectivamente, ambos comparables a los del Pt/C comercial [3].

4. Electroodos bifuncionales basados en carbono

Hasta ahora se ha realizado una revisión de aquellos materiales que actualmente han demostrado proporcionar una actividad considerable para la catálisis de la ORR, siendo los materiales de carbono, o soportados en carbono, uno de los tipos que más interés ha despertado. Sin embargo, no se ha profundizado en el efecto que estos materiales tienen sobre la reacción de evolución del oxígeno (OER), uno de los objetivos, junto con la catálisis de la ORR, que se persigue en el desarrollo de electrodos para las baterías metal/aire. Resulta importante atender a esta reacción, ya que el hecho de que un material sea efectivo para la ORR, no implica que tenga una actividad aceptable para la OER. Un ejemplo de ello es el Pt/C comercial, que no cataliza la OER [6]. Este hecho, imposibilita la reversibilidad del electrodo de aire y, por tanto, no permite obtener baterías metal/aire recargables.

Por esta razón, en este apartado se analizarán diversos electrocatalizadores bifuncionales compuestos de carbono que podrían permitir llevar a cabo progresos en la mejora de la bifuncionalidad catalizadora de la ORR y OER.

4.1. Compuestos de carbono y metales

Como se acaba de mencionar, catalizadores convencionales de compuestos de carbono y Pt, como el Pt/C, no podrían catalogarse como electrocatalizadores bifuncionales debido a su falta de actividad hacia la OER. No obstante, se ha propuesto abordar este desafío mediante el uso de metales como el Au, Co, Zn, Ir, Pd y Ru [6].

Para demostrar la eficacia de utilizar estos metales, se combinaron Au y Pt en nanopartículas individuales de PtAu en la superficie del carbono y evaluaron las actividades ORR y OER en una batería litio/aire del PtAu/C en un porcentaje en peso

del 40 %. Los primeros voltajes de carga y descarga fueron comparados con los del Au/C y el Pt/C (ver Figura 24), ambos en el mismo porcentaje en peso, y se encontró que el voltaje de descarga era equiparable al Au/C de 40 % en peso, mientras que el voltaje de carga era equiparable al Pt/C de 40 % en peso. Además, el catalizador de estudio proporcionó mayores eficiencias de ida y vuelta que el carbono puro a igualdad de capacidades específicas en el primer ciclo, lo que sugiere que la incorporación de Au en las superficies de Pt puede mejorar la cinética de las ORR y OER [6].

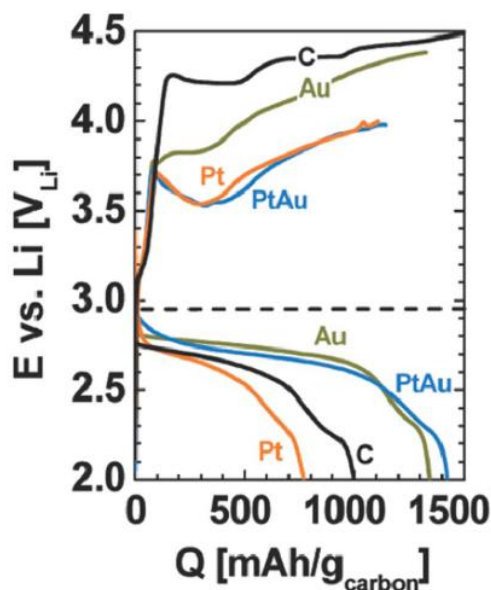


Figura 24. Primer perfil de descarga/carga de carbón a $85 \text{ mA g}_{\text{carbón}}^{-1}$ y de Au/C en 40 % en peso, Pt/C en 40 % en peso y PtAu/C en 40 % en peso en una batería de litio/aire [6].

Cabe destacar que, pese al evidente efecto en la OER y ORR del PtAu/C y la similitud que se acaba de describir, al aumentar los ciclos de carga, el voltaje de carga del PtAu/C de 40 % en peso era inferior al del Pt/C de 40 % en peso. Además, si se reducían las densidades de corriente, los voltajes de descarga y carga se reducían considerablemente (ver Figura 25) [6].

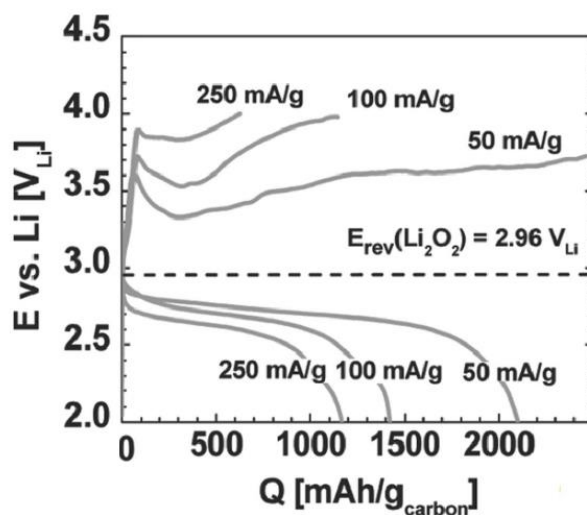


Figura 25. Perfiles de descarga/carga en una batería de litio/aire de PtAu/C en 40 % en peso a 50, 100 y 250 mA $g_{\text{carbón}}^{-1}$ [6].

Al igual que con el Au, también se han llevado a cabo experimentos con otros metales nobles y aleaciones de los mismos. Aunque los resultados extraídos fueron relevantes en cuanto a la mejora de la actividad OER, ya se ha mencionado con anterioridad que el uso de metales nobles no es interesante desde el punto de vista económico y ambiental, por lo que este apartado se centrará en los avances alcanzados en el campo de los metales no nobles [6].

Uno de los elementos que se encontró que reducía la corrosión del carbono y mejoraba la reversibilidad y las capacidades de velocidad fue el Ta, ya que reducía la polarización y el sobrepotencial de las baterías. De esta manera, se desarrollaron nanotubos de carbono (CNTs) altamente ordenados y alineados verticalmente, cultivados en sustratos de láminas permeables de Ta (VACNTs-Ta) como cátodos de aire y se compararon sus propiedades electroquímicas en una batería de litio/aire [22]. Los resultados mostraron en los primeros ciclos de descarga y carga una mejor capacidad específica gravimétrica, de aproximadamente 4300 mAh g^{-1} , que los VACNTs-SS y CNT-P, lo que confirmó la mejora de las actividades ORR y OER por parte de estos compuestos. Con estos materiales se alcanzaron 65 ciclos de carga y descarga a 200 mA g^{-1} y una capacidad específica de 10000 mAh g^{-1} a 50 mA g^{-1} , demostrando que el VACNT-Ta poseía una arquitectura más favorable y estable [6].

Por otro lado, también se han realizado investigaciones combinando dos metales no nobles (Co, Ni, Fe, Cu y Mn) en catalizadores compuestos de carbono para los MAB esperando efectos sinérgicos entre los metales y el carbono. Para obstaculizar el reapilamiento de las capas de grafeno y aumentar el espacio entre capas favorable al

transporte de oxígeno, se diseñaron y sintetizaron nanopartículas yema/caparazón bimetalicas de cobalto y cobre apoyadas en grafeno (CoCu/grafeno) como catalizador catódico en una batería de litio/aire. Los resultados extraídos fueron los siguientes [6]:

- La técnica de difracción de rayos X confirmó la coexistencia de Co y Cu junto con el grafeno, y las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de transmisión revelaron nanopartículas de CoCu altamente distribuidas, demostrando la mayor cantidad de sitios activos formados.
- Las mediciones de la actividad electrocatalítica en los primeros perfiles de descarga-carga mostraron mayores capacidades de descarga ($14,821 \text{ mAh g}^{-1}$) y eficiencias coulombicas (92 %) que las comparadas con los cátodos de Co/grafeno y Cu/grafeno.
- En las pruebas de ciclos con una capacidad específica de 200 mAh g^{-1} , el CoCu/grafeno permaneció por encima de 2,5 V durante 122 ciclos. Cuando las pruebas se extendieron a una capacidad específica mayor de 500 mAh g^{-1} , el CoCu/grafeno funcionó de forma estable durante 204 ciclos con un potencial de corte de descarga de 2,0 V. Ambos resultados fueron mejores que los extraídos empleando el Co/grafeno y el Cu/grafeno.

Además de los catalizadores mencionados anteriormente, se han desarrollado otros electrocatalizadores bifuncionales basados en metales no nobles (FeCo/CNTs, CoNi/CNFs, Fe-Fe₃C/CNFs, Co-N/C, Fe-N/C, Fe@N-C, Co₃O₄/Ni/C, etc) que han demostrado mejorar el rendimiento general de las baterías metal/aire debido a la formación de estructuras y efectos sinérgicos. Un ejemplo es el CoCu/grafeno, que proporcionó, a 200 mA g^{-1} , capacidades de descarga superiores a $100.000 \text{ mA g}^{-1}$ y 70 ciclos de carga y descarga. Además, se encontró que los compuestos a base de carbono, como el Fe-Fe₃C/CNFs y Co₃O₄/Ni/C, mostraron actividades hacia la ORR y la OER aún mejores [6].

De esta manera, en la búsqueda de catalizadores bifuncionales basados en compuestos de carbono y metales para su aplicación en los MAB, se ha concluido que los metales no nobles son más prometedores que los metales nobles, pues no sólo son más baratos y más abundantes, sino que además pueden fabricarse fácilmente con materiales de soporte (como el carbono) en la formación de nanoestructuras eficientes para mejorar las actividades bifuncionales y la estabilidad mediante la creación de importantes interacciones con el material de soporte [6].

4.2. Compuestos de carbono y óxidos

Los óxidos metálicos muestran actividades favorables tanto para la ORR como para la OER, pero también presentan limitaciones como su baja conductividad eléctrica y la formación alrededor de su superficie de una película que impide la reacción entre el metal y el agente externo [23]. Para superar dichos inconvenientes, una de las estrategias llevadas a cabo ha sido el uso combinado de estos óxidos con compuestos de carbono conductores [6].

4.2.1. Compuestos de carbono y óxidos de perovskita

Los primeros tipos de óxidos cuya mejora con compuestos de carbono se va a investigar son los óxidos de perovskita, definidos en el apartado «3.1.2.1. Óxidos metálicos de transición», que han atraído cada vez más la atención debido a sus estructuras, bajos costos, excelente movilidad de oxígeno y actividades sobresalientes hacia la ORR y OER.

Para ello, se sintetizaron muestras de nanorods (morfología de objetos a nanoescala [24]) de BaMnO_3 recubiertos de carbono ($\text{BaMnO}_3@5\%C$) y se estudiaron sus capacidades electrocatalíticas bifuncionales para la ORR y OER. Las curvas CV en una solución de KOH 0,1 M saturada de O_2 mostraron que la densidad de corriente máxima del $\text{BaMnO}_3@5\%C$, en torno a $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$, era superior que la del BaMnO_3 , lo que demostró la mejor actividad electrocatalítica proporcionada por el recubrimiento de carbono. Este resultado fue confirmado por las curvas LSV, en las que el potencial de media onda positiva era mayor en el caso del $\text{BaMnO}_3@5\%C$. Además, tanto la densidad de corriente límite de difusión como el número de transferencia de electrones ORR, en torno a 3,8, tuvieron valores comparables a los que presentan los catalizadores comerciales de Pt/C. En cuanto a la durabilidad, el $\text{BaMnO}_3@5\%C$ presentó mejores características que el BaMnO_3 y el Pt/C. No obstante, todos estos resultados favorables que se acaban de mencionar no pueden generalizarse, es decir, no puede considerarse que todos los materiales de carbono mejoran las actividades hacia la ORR y la OER. De hecho, el $\text{LaMnO}_3\text{-C}$, por ejemplo, exhibió una actividad pobre hacia la OER tras la incorporación del carbono [6].

En el caso de los óxidos de perovskita con fórmula general ABO_3 , la sustitución de los cationes metálicos puede emplearse como una estrategia para mejorar las actividades ORR y OER a través de la generación de deficiencias/vacantes de oxígeno. Para comprobar dicha suposición, dos óxidos de perovskita con una sustitución parcial del sitio A se combinaron con negro de carbón y se comparó la bifuncionalidad de ambos

para MAB recargables y usando como referencia el Vulcan XC-72R grafitizado. Las actividades ORR y OER fueron mejores para el caso de ambos óxidos con sustitución parcial de A y soportados en carbono. También se han estudiado los óxidos de perovskita compuestos de carbono y derivados de la sustitución de los sitios B y de los sitios A y B y se han encontrado para ambos casos propiedades electroquímicas mejoradas [6].

4.2.2. Compuestos de carbono y óxidos de tipo espinela

Aunque los óxidos de tipo espinela han ganado mucha atención como consecuencia de su abundancia y su respeto con el medio ambiente, estos comúnmente son fijados en sustratos de carbono conductor para asegurar el rápido transporte de electrones y la adecuada interacción entre los óxidos y el carbono [6].

Un ejemplo de compuesto en el que se ha estudiado este efecto sinérgico son las nanopartículas de espinela CoFe_2O_4 sobre carbono mesoporoso ordenado en forma de varilla (CFO/RC), sintetizadas a través de un proceso de tratamiento hidrotérmico. En una comparación de las curvas de voltamperometría de barrido lineal (LSV), los compuestos CFO/RC exhibieron potenciales de inicio superiores en comparación con el CFO y el RC (ver Figura 26). Cabe destacar que entre todos los compuestos CFO/RC, cada uno sometido a una temperatura de recocido diferente (300, 400, 500 y 600 °C), el CFO/RC-400 (sometido a 400 °C) produjo la mayor densidad de corriente límite ($4,86 \text{ mA cm}^{-2}$) y el mayor potencial de inicio (aproximadamente de $-0,10 \text{ V}$), lo que indica que el CFO/RC-400 quedó definido como el compuesto CFO/RC con actividad ORR óptima [6].

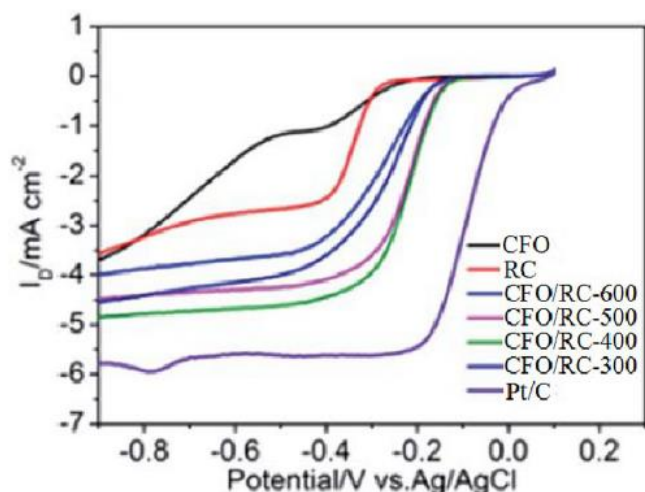


Figura 26. Curvas LSV del RC, CFO, compuestos de CFO/RC y del comercial Pt/C en O_2 saturado en una solución KOH 0,1 M y a una velocidad de rotación de 1600 r min^{-1} [6].

También se registraron las curvas anódicas LSV para estudiar el efecto en la actividad OER (ver Figura 27). Como se puede observar, el potencial de inicio del CFO/RC-400 fue menor que el del CFO, RC y el Pt/C. Además, a 1 V el CFO/RC-400 mostró una densidad de corriente mayor e igual a $39,6 \text{ mA cm}^{-2}$, lo que demuestra su mejor actividad hacia la OER. Basándose en estos resultados sobre las actividades ORR y OER, se descubrió que el compuesto CFO/RC-400 superaba a otros catalizadores compuestos de óxido de espinela de carbono, por lo que puede concluirse que las varillas de carbono mesoporoso ordenado son más adecuadas que otras matrices de carbono como CNT, grafeno y materiales de biocarbono [6].

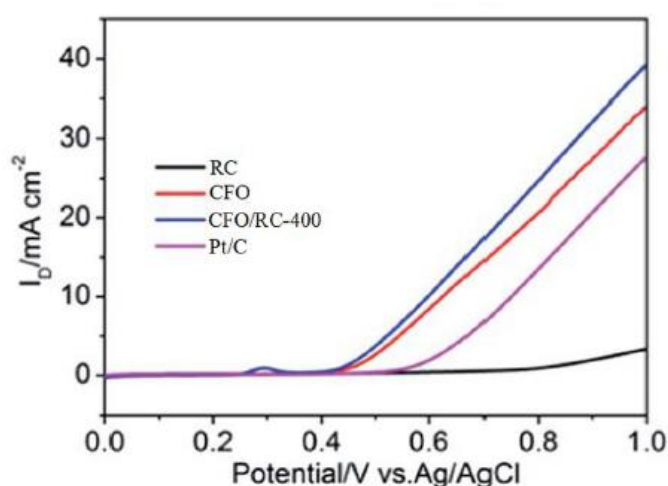


Figura 27. Curvas LSV anódicas del RC, CFO, CFO/RC-400 y Pt/C en N_2 saturado en una solución KOH 0,1 M y a una velocidad de rotación de 1600 r min^{-1} [6].

Además de los óxidos de espinela ternarios, se han investigado óxidos de espinela binarios como el Co_3O_4 para su aplicación como catalizadores bifuncionales. Específicamente, se estudió el catalizador cúbico de Co_3O_4 y nanotubo de carbono de paredes múltiples ($\text{cCo}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$) desarrollado a partir de una ruta hidrotérmica. Para este estudio se eligieron como muestras de referencia Co_3O_4 cúbico (cCo_3O_4) puro, MWCNT tratadas con ácido y una mezcla física de $\text{cCo}_3\text{O}_4 + \text{MWCNT}$ ($\text{cCo}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$). Los resultados fueron [6]:

- En las curvas LSV llevadas a cabo en una solución de KOH 0,1 M y saturada de O_2 , el $\text{cCo}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ mostró el mayor potencial de inicio, de -0,15 V, y la mayor densidad de corriente, en torno a $-2,91 \text{ mA cm}^{-2}$, mostrando una actividad ORR superior.
- En las curvas LSV llevadas a cabo en una solución de KOH 0,1M y saturada de N_2 , el $\text{cCo}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ reportó la mayor densidad de corriente, evidenciándose su mayor actividad OER en comparación con el resto de catalizadores del estudio.
- Una prueba adicional de 500 ciclos CV consecutivos mostró que la densidad de corriente ORR del $\text{cCo}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ era aproximadamente 4, 34 y 3 veces mejor que la de los catalizadores de los MWCNTs, cCo_3O_4 y $\text{cCo}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$, respectivamente. Por otra parte, la densidad de corriente OER final del $\text{cCo}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ resultó ser un 49 % mayor que la del $\text{cCo}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ y mayor que la de los componentes individuales, confirmando las mayores actividades ORR y OER de este compuesto.

4.2.3. Compuestos de carbono y otros óxidos

Aparte de los tipos de óxidos previamente desarrollados, también se han utilizado otros óxidos, como el CoO , MnO_2 y RuO_2 , soportados sobre carbono para preparar catalizadores bifuncionales eficaces. Por ejemplo, se sintetizó un CoO punteado con carbono y vacantes de oxígeno (CoO/C) para su aplicación como cátodos en baterías de litio/aire. En la evaluación de su rendimiento y sus actividades electrocatalíticas, el CoO/C proporcionó mayores capacidades y números de ciclos que el CoO . Estos resultados favorables, debidos a los efectos sinérgicos entre el compuesto y el carbono, han supuesto una inspiración para los investigadores con el fin de explorar el uso de diferentes óxidos como, por ejemplo, el La_2O_3 [6].

4.3. Compuestos de carbono y nitruros

La combinación de compuestos de carbono y nitruros en la síntesis de nuevos catalizadores bifuncionales para las baterías metal/aire se plantea como una estrategia efectiva debido a sus efectos positivos en la recarga y la eficiencia de ida y vuelta.

Un ejemplo es el TiN a escala nanométrica soportado en Vulcan XC-75 (n-TiN/VC), que fue utilizado en una batería litio/aire no acuoso y comparado con el TiN a escala micrométrica soportado en Vulcan XC-75 (m-TiN/VC). Las curvas CV (ver Figura 28) revelaron que para la exploración catódica el n-TiN/VC se obtenían corrientes ORR más elevadas. Para la exploración anódica, este mismo compuesto presentó tres picos de oxidación frente a los dos que mostraron el m-TiN/VC y VC, lo que sugiere tres vías OER [6]:

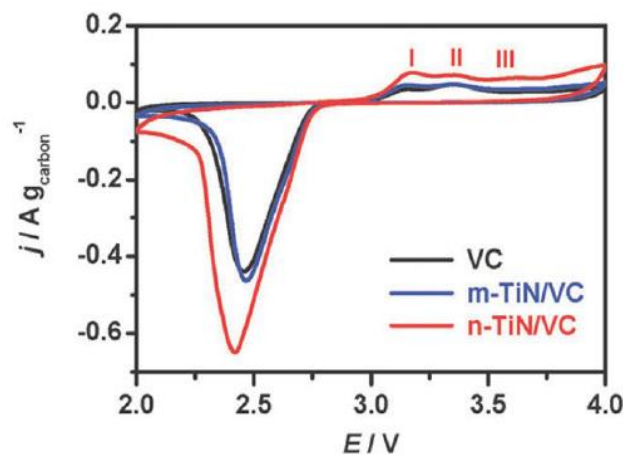


Figura 28. Curvas CV llevadas a cabo en una batería de litio/aire con VC, m-TiN/VC y n-TiN/VC como catalizadores del electrodo de aire [6].

En cuanto a las actividades ORR y OER, si se atiende a la Figura 29, se observa que el n-TiN/VC proporcionó el voltaje de recarga más bajo y, por lo tanto, una actividad OER superior. Además, la sección inicial del recuadro de dicha figura muestra un potencial de inicio más bajo para este compuesto que para el resto, lo que demuestra mejores actividades OER [6].

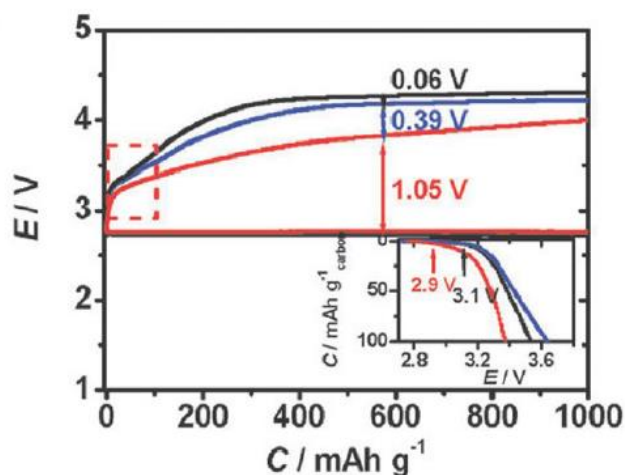


Figura 29. Curvas de descarga-recarga del VC (en negro), m-TiN/VC (en azul) y n-TiN/VC (en rojo) como catalizadores de cátodo para una batería de litio/aire [6].

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el TiN, a pesar de su capacidad para mejorar el ORR y el OER, puede ser oxidado a TiO_2 lo que limita las baterías litio/aire con n-TiN/VC como cátodo a un potencial de 4,3 V [6].

Otro material atractivo es el nitruro de carbono grafitico (g-CN) debido a su abundancia e insignificante contaminación metálica. Sin embargo, su actividad ORR no es satisfactoria como consecuencia de su baja conductividad eléctrica. Para hacer frente a esta limitación, se combinó el carbono con el g-CN grafitico poroso (g-CN/C) y se varió la cantidad de d-glucosa utilizada obteniendo tres muestras (g-CN/C-1, g-CN/C-2 y g-CN/C-3). Una comparación de las actividades ORR reveló que el g-CN/C-2 con un contenido de 33,75 % en peso de N proporcionaba un potencial más positivo y una corriente límite mayor, lo que sugirió que el alto contenido de N beneficia el equilibrio entre los sitios activos de ORR disponibles y la conducción de los electrones [6].

4.4. Compuestos de carbono y carburos

Otros compuestos que han atraído recientemente la atención de los investigadores debido a sus altas actividades ORR son los carburos. Por esta razón, se han llevado a cabo experimentos con carburo de tungsteno (WC) y de boro (B_4C) para comprobar si este tipo de compuestos podrían emplearse para crear catalizadores efectivos para mejorar la capacidad, recargabilidad y eficiencia de ida y vuelta de las baterías metal/aire [6].

Uno de los experimentos llevados a cabo con el WC fue recubrir un cátodo de carbono con una capa uniforme de este carburo a través de la técnica de deposición de evaporación en vacío, cuyo diagrama esquemático puede contemplarse en la Figura 30. Las curvas de descarga obtenidas en una batería de litio/aire mostraron, en comparación con los datos extraídos con el cátodo de carbono, menores brechas de sobrepotencial y una capacidad entregada dos veces mayor. Aparte de esta notable mejora en las actividades ORR y OER, en pruebas posteriores, el cátodo recubierto de WC demostró un aumento de la estabilidad del ciclado, operando eficientemente más de 36 ciclos, frente a los doce ciclos obtenidos con el cátodo de carbono, y un aumento significativo de la eficiencia de ida y vuelta. Por último, se variaron las densidades de corriente de 100 a 200 mA g⁻¹ y se observó cómo el cátodo recubierto de WC mostraba menores sobrepotenciales en comparación con el cátodo de carbono, confirmando aún más beneficios aportados por el recubrimiento de WC [6].

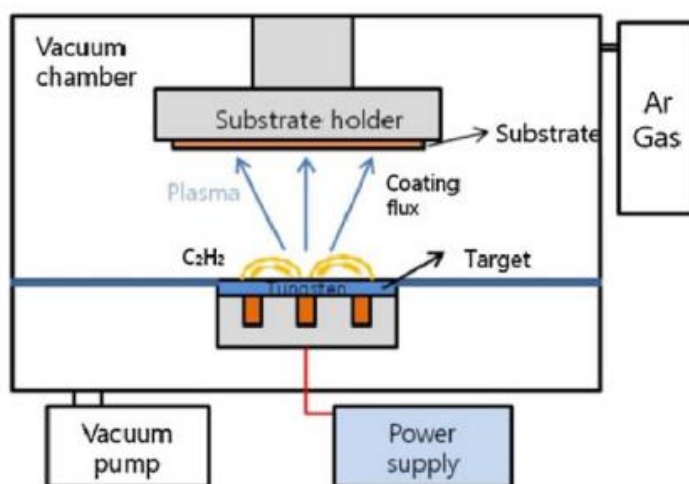


Figura 30. Diagrama esquemático del método de deposición física de vapor para el recubrimiento de WC [6].

De manera similar al compuesto anterior, los cátodos de compuestos de nanotubos-nanohilos de carbono B₄C, inducidos por el efecto sinérgico del B₄C y el carbono, también mostraron una mejor actividad ORR/OER, recargabilidad y eficiencia de ciclos de carga y descarga para las baterías de litio/aire. Los resultados obtenidos más destacables fueron los siguientes [6]:

- En las mediciones de RDE, llevadas a cabo en una solución 0,1 M de KOH y saturada de O₂ a una velocidad de exploración de 10 mV s⁻¹, las curvas de LSV mostraron una mayor actividad de RDE por parte del compuesto B-C en comparación con las de las muestras de Pt/C y nitruro de carbono (CN).

- A partir de los gráficos de Koutecky-Levich, se obtuvo que el compuesto B-C producía un proceso ORR de casi cuatro electrones, comparable al de la Pt/C ($n \approx 4,0$) pero diferente al de la CN ($n = 3,2-3,5$).
- En cuanto a las propiedades electroquímicas, el compuesto B-C mostró, en comparación con el CN, un mayor potencial ORR, un potencial menor OER y mejor rendimiento en los ciclos.

4.5. Otros compuestos binarios y ternarios basados en carbono

4.5.1. Compuestos binarios basados en carbono

Pese a los beneficios del uso del carbono como elemento de una batería metal/aire, este también suele implicar problemas de corrosión. Para resolver este inconveniente, se propuso combinar sulfuro de cobalto, que actúa como material ORR activo, con el carbono, formando compuestos binarios eficientes para su aplicación como electrodo positivo de una batería metal/aire. Para corroborar dicha suposición, se llevó a cabo un experimento con un novedoso compuesto de óxido de grafeno reducido en nanopartículas de CoS_2 (CoS_2/rGO) en una batería litio/aire. Las curvas CV obtenidas mostraron que el cátodo de CoS_2/rGO entregó un potencial de inicio ORR y un pico de corriente OER notablemente más altos, demostrando sus actividades catalíticas ORR y OER, superiores a las observadas para el rGO y Vulcano XC-72. Sin embargo, en las medidas de capacidad y ciclabilidad, el CoS_2/rGO solo ejecutó 18 ciclos, con una capacidad limitada de 500 mAh g^{-1} , lo que se atribuyó a la formación de productos secundarios como el Li_2CO_3 [6].

Otros compuestos como el NiCo_2S_4 , FeOOH , las poliimidias y la ftalocianina de Fe también se combinaron con el carbono para el desarrollo de estos compuestos binarios. En todos ellos se produjeron efectos sinérgicos activos que mejoraron las actividades ORR y OER y redujeron las reacciones secundarias, aumentando el rendimiento de los ciclos [6].

4.5.2. Compuestos ternarios basados en carbono

Entre los compuestos ternarios basados en el carbono para MAB, el carbono, acoplado con un óxido, se combina generalmente con un tercer componente como un polielectrolito, un segundo óxido o un metal. De esta manera, se consiguen actividades catalíticas mejoradas hacia la ORR y/o OER y un mejor rendimiento de la batería metal/aire. Por ejemplo, en un estudio los CNT funcionalizados por cloruro de

polialdehído-metilamonio (PDDA) se combinaron con la espinela CoMn_2O_4 , formando el compuesto ternario $\text{CoMn}_2\text{O}_4/\text{PDDA-CNT}$. En dicho estudio se comprobó que al aumentar la carga de CoMn_2O_4 de 36 a 83 % en peso, el compuesto exhibía densidades de corriente ORR elevadas a través de una vía de reducción de cuatro electrones que superó al Pt/C. Además, cuando el porcentaje en peso fue del 36 %, la diferencia de potencial entre ORR y OER del compuesto fue de aproximadamente 0,849 V, confirmando la bifuncionalidad de este material [6].

Por otro lado, otros tipos de catalizadores libres de metales también han sido intensamente estudiados debido a sus altas actividades ORR y OER. Un ejemplo son los catalizadores de poliimida/CNT, que muestran alta estabilidad de ciclo a lo largo de 130 ciclos con una capacidad máxima de descarga de 11.000 mAh g^{-1} , a una alta densidad de corriente de 500 mA g^{-1} en una batería de litio/aire [6].

5. Aplicabilidad de las baterías metal/aire: baterías Zn/aire

Una vez realizado el marco teórico actual de los electrodos positivos que se están desarrollando para que catalicen la ORR y la OER de las prometedoras baterías metal/aire, resulta necesario prestar atención al electrodo negativo utilizado. Esto se debe a que cada ánodo proporciona variables, como la densidad de energía gravimétrica (energía específica), densidad de energía volumétrica y voltaje nominal de la celda, distintos (ver Figura 31) que terminen influyendo en el rendimiento final de la batería [25].

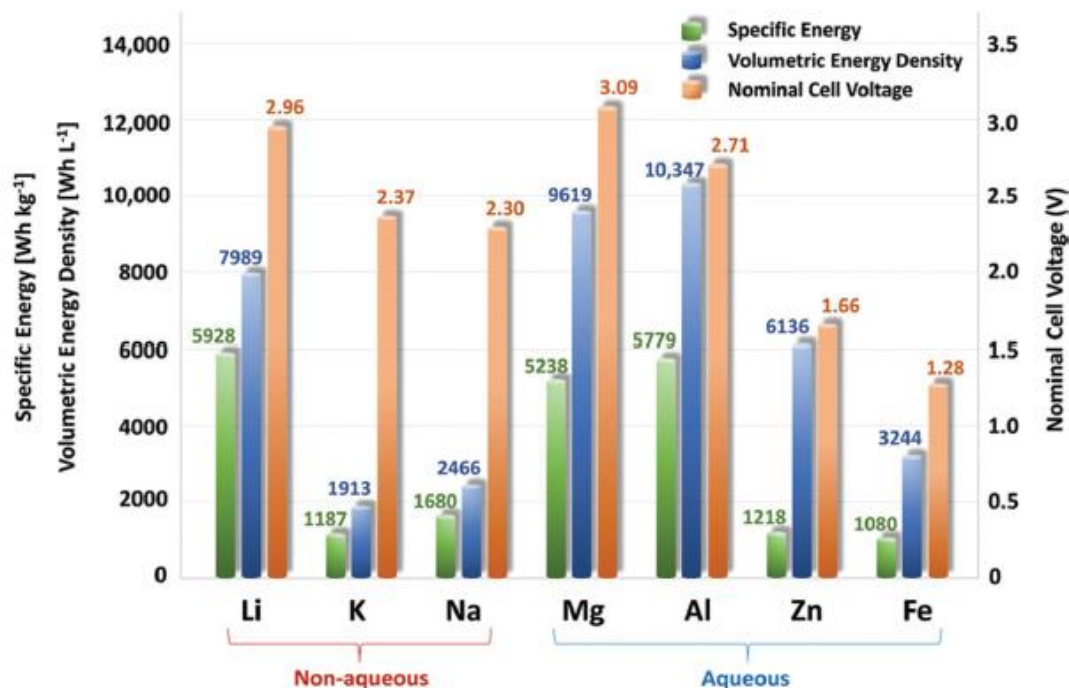


Figura 31. Valores teóricos de energía específica, densidad de energía volumétrica y voltaje nominal de celda para diferentes ánodos metálicos, en medio acuoso y no acuoso, de una batería metal/aire [25].

En el caso de las baterías metal/aire secundarias, es decir, aquellas que son recargables, el litio es la alternativa que más interés ha captado debido a su elevada energía específica (5928 W kg⁻¹) y alto voltaje nominal (2,96 V). Sin embargo, la inestabilidad del litio metálico cuando se expone al aire y a electrolitos acuosos, ha llevado a los investigadores a considerar otras opciones. Por ejemplo, las baterías Mg y Al/aire, que son compatibles con electrolitos acuosos y proporcionan densidades de energía comparables a las de la batería Li/aire. El inconveniente de estas baterías reside en sus bajos potenciales de reducción, lo que conlleva a una rápida autodescarga y una pobre eficiencia de carga coulombica. Descartados los ánodos mencionados, quedan como alternativas el zinc y el hierro, que son más estables y permiten una carga más eficiente en electrolitos acuosos. De estos dos elementos, el Zn es el que ha recibido una mayor atención debido a las siguientes características [25]:

- Comparado con el litio, el zinc es abundante en la corteza terrestre y, por tanto, económicamente más asequible. A esto se añade que, mientras el litio y otros metales necesitan ser manejados en atmósfera inerte, el zinc puede ser procesado al ambiente, lo que provocará un considerable descenso del coste de fabricación de las baterías.

- Dentro de una batería metal/aire, presenta una energía específica relativamente elevada (1218 W h kg^{-1}) y una densidad de energía volumétrica (6136 W h L^{-1}) comparable a la de la batería Li/aire. Este alto valor se debe a que el zinc se oxida aportando 2 electrones por átomo, mientras que en la oxidación del litio se produce un único electrón. Un elevado valor de energía volumétrica resulta muy interesante para su aplicación en móviles y dispositivos portátiles.
- Es seguro, lo que implica que las baterías Zn/aire pueden situarse en el salpicadero de un automóvil, donde la provisión de acceso al aire ya está instalada en los vehículos actuales.

Teniendo en cuenta estas características, las baterías Zn/aire son las únicas con aplicaciones comerciales reales, como en audífonos y señales luminosas aisladas. Actualmente se está tratando de aplicarlas en otros ámbitos, como el almacenamiento de energía en entornos urbanos densamente poblados, así como en dispositivos electrónicos móviles, de reducido tamaño y flexibles. Sin embargo, a pesar de las investigaciones y mejoras llevadas a cabo, todavía existe mucho margen de mejora en el sistema actual de baterías Zn/aire secundarias. Las necesidades que se requieren para esta mejora, tanto el ámbito de la ciencia de los materiales como en ingeniería, son:

- Mejora de las características del electrodo de Zn reversible de manera que proporcione una alta proporción de material activo utilizable, sea capaz de recargarse con elevada eficiencia y mantenga su capacidad durante al menos mil ciclos de carga y descarga. Para hacer frente a estos requisitos, se han propuesto como soluciones la modificación estructural a través de la electrodeposición y la fundición avanzada, y la modificación de la composición por medio de técnicas de aditivos y/o dopaje químico.
- Sustitución de los populares electrolitos alcalinos acuosos debido a los problemas que presentan, asociados a la formación de carbonatos y la evaporación de electrolitos, y que limitan la duración de operación de la batería. Puesto que la aplicación de los líquidos iónicos se enfrenta a otros desafíos debido a deficiencias como su alta viscosidad y baja cinética de reacción para la electroquímica del Zn, se ha sugerido que los esfuerzos se dirijan hacia alternativas más versátiles de estado sólido.
- Uso de electrocatalizadores económicos que exhiban bifuncionalidad (que catalicen tanto la ORR como la OER), versatilidad (trabajando en amplios rangos de temperatura, voltajes y en electrolitos acuosos y no acuosos) y escalabilidad

(facilidad de incorporación de catalizadores en la estructura del electrodo de aire).

- Avance en el diseño de electrodos de aire, ya que actualmente los catalizadores se apoyan en electrodos de difusión de gas basados en carbono que tienden a oxidarse con facilidad. Los investigadores sugieren como nuevas estrategias el uso de materiales de carbono resistentes a la corrosión o mallas/espumas metálicas sobre las que se cultivan directamente los catalizadores. Además, este nuevo enfoque supondría una ventaja añadida: la reducción de la complejidad de los procesos de preparación, facilitando así la fabricación a gran escala.
- Optimización del diseño de la celda y la pila para reducir el peso, volumen y la impedancia. Los componentes en los que se ha planteado esta acción de mejora son aquellos que facilitan el suministro y la purificación del aire, proponiendo un diseño inteligente de canales de aire conductores de electricidad (por ejemplo, placas bipolares) que conecta el electrodo de aire al electrodo de Zn adyacente en el paquete de baterías. De esta manera, se facilitaría el flujo de oxígeno y gas a través de la batería durante la descarga y la salida de oxígeno durante la recarga.

6. Conclusiones

Hoy en día, el mundo se encuentra en un período de transición energética hacia la descarbonización del sistema energético, transición que se ha acelerado en los últimos años como consecuencia del aumento de la demanda y la concienciación sobre el cambio climático. Tras este período, se espera que las energías renovables, fuentes inagotables y más respetuosas con el medio ambiente, constituyan la mayor parte de la producción de energía del mundo [26]. Para ello, es necesario superar la limitación más importante de estas fuentes, razón por las que se califican como energías de baja eficiencia: su intermitencia.

Una solución prometedora a este desafío son las baterías metal/aire. Sin embargo, para que la aplicación de estos sistemas sea posible, resulta necesario aumentar la cinética de las reacciones de reducción y evolución del oxígeno (ORR y OER) mediante el diseño de electrocatalizadores de cátodo eficientes.

Atendiendo a las fuentes que han sido revisadas en este trabajo sobre los avances llevados a cabo en el campo del desarrollo de electrocatalizadores aplicados a electrodos positivos para las baterías metal/aire, se han extraído las siguientes conclusiones:

- Aunque los catalizadores a base de metales preciosos son los más comercializados por su estabilidad y actividad, para facilitar la aplicación a gran escala, estos deben omitirse o en su defecto, reducirse. Para lograr esto último, se han estudiado los catalizadores de aleaciones de Pt, los de tipo core-shell y los catalizadores de átomos de metales preciosos aislados (SACs de metales preciosos). Mientras que los SACs han demostrado poseer estabilidades y actividades ORR deficientes, las otras dos opciones demostraron ser prometedoras y capaces de proporcionar un mayor número de sitios activos. No obstante, todavía faltaría por comprender, en su totalidad, los efectos que tienen las interacciones entre los metales preciosos y las aleaciones de soporte baratas/metales de transición en las estructuras electrónicas de los metales y en el aumento de la actividad ORR.
- En cuanto a los catalizadores de metales no preciosos, se han registrado altas actividades de SACs de metales de transición, en concreto de aquellos que incluyen complejos de metal-nitrógeno con un átomo de Fe o Co como centros metálicos. Dentro de este mismo grupo, los más prometedores parecen ser los materiales de Fe-N_x/C sintetizados mediante pirólisis. Sin embargo, todavía ha de resolverse la problemática de los productos secundarios producidos (óxidos metálicos, carburos metálicos, etc.), que no solo dificultan el aislamiento de los sitios activos de M-N_x/C, sino que también limitan la actividad ORR y la posibilidad de estudiar sus mecanismos.
- En el caso de los catalizadores libres de metales, no se han logrado resultados interesantes debido a que los sitios activos reales y los mecanismos catalíticos todavía están indeterminados.
- Por último, se han investigado los electrodos basados en carbono debido a los efectos sinérgicos producidos al combinar distintos compuestos con carbono. De las diferentes estructuras porosas existentes en el carbono, las mesoporosas unidas a áreas de alta superficie han mostrado ser más beneficiosas para el transporte iónico y electrónico debido a los caminos de conducción más cortos. Además, estas estructuras también presentan la capacidad de retener los sitios activos electrocatalíticos con una distribución uniforme. En cuanto a los compuestos que se combinan con el carbono, los óxidos de perovskita han presentado una bifuncionalidad excelente para la ORR y OER en soluciones alcalinas. En cambio, para la resolución de los problemas de corrosión y oxidación del carbono, los compuestos ternarios han mostrado efectos significativos.

7. Bibliografía

- [1] D. Koussa and M. Koussa, "GHGs (greenhouse gases) emission and economic analysis of a GCRES (grid-connected renewable energy system) in the arid region , Algeria," *Energy*, vol. 102, pp. 216–230, 2016.
- [2] F. Cherubini, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1412–1421, 2010.
- [3] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, "Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications," *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 2, no. 4, pp. 518–538, 2019.
- [4] I. para la D. y A. de E. (IDAE), "Energías Renovables." [Online]. Available: <https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables>. [Accessed: 22-Jul-2020].
- [5] R. V. Leal, "Análisis de la composición de ánodos de zinc para una descarga eficiente en baterías de Zn-aire," p. 51, 2017.
- [6] Y. J. Wang *et al.*, *A Review of Carbon - Compositated Materials as Air - Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal – Air Batteries*. Springer Singapore, 2018.
- [7] X. Bai *et al.*, "Theoretical insights on the reaction pathways for oxygen reduction reaction on phosphorus doped graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 105, pp. 214–223, 2016.
- [8] J. Zhang, L. Qu, G. Shi, J. Liu, J. Chen, and L. Dai, "Communications Electro catalysis Very Important Paper N , P-Codoped Carbon Networks as Efficient Metal-free Bifunctional Catalysts for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions *Angewandte*," vol. 250100, pp. 2230–2234, 2016.
- [9] X. Wu, C. Tang, Y. Cheng, X. Min, and S. P. Jiang, "Bifunctional Catalysts for Reversible Oxygen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction: Mix Better."
- [10] Y. Tian, L. Xu, J. Qiu, X. Liu, and S. Zhang, "Rational design of sustainable transition metal-based bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions," vol. 25, 2020.
- [11] C. Du, Q. Tan, G. Yin, and J. Zhang, *Chapter 5 - Rotating Disk Electrode Method*. Elsevier B.V., 2014.

- [12] Z. Jia, G. Yin, and J. Zhang, *Chapter 6 - Rotating Ring-Disk Electrode Method*. Elsevier B.V., 2014.
- [13] C. Du, Y. Sun, T. Shen, G. Yin, and J. Zhang, *Applications of RDE and RRDE methods in oxygen reduction reaction*. Elsevier B.V., 2014.
- [14] R. Zhou, Y. Zheng, M. Jaroniec, and S. Qiao, "Determination of the Electron Transfer Number for the Oxygen Reduction Reaction : From Theory to Experiment," vol. 4728, 2016.
- [15] W. Cai, X. Zhao, C. Liu, W. Xing, and J. Zhang, *Chapter 2 - Electrode Kinetics of Electron-Transfer Reaction and Reactant Transport in Electrolyte Solution*. Elsevier B.V., 2014.
- [16] K. Wu, D. Wang, and D. Su, "An Extension to the Analytical Evaluation of the Oxygen Reduction Reaction Based On the Electrokinetics On a Rotating Ring – Disk Electrode," pp. 622–628, 2016.
- [17] M. Asif, F. Rasool, Z. Butt, M. Shahzad, N. Ahmad, and A. Rehman, "Parametric Investigation of Metals (Au , Ag , Pt and Cu) Using Analytical Hierarchy Process United States geological survey," *Trans. Electr. Electron. Mater.*, no. 0123456789, 2018.
- [18] L. Yang, X. Liu, J. Ding, S. Li, and F. Dong, "ScienceDirect Chlorella-derived porous heteroatom-doped carbons as robust catalysts for oxygen reduction reaction in direct glucose alkaline fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 5, pp. 2823–2831, 2018.
- [19] H. Zhou and X. Zhi, "Ternary composite electrodes based on poly (3 , 4 – ethylenedioxythiophene)/ carbon nanotubes – carboxyl graphene for improved electrochemical capacitive performances," *Synth. Met.*, vol. 234, no. August, pp. 139–144, 2017.
- [20] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, and J. Nakamura, "Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts," vol. 351, no. 6271, pp. 361–366, 2016.
- [21] Y. Chen, S. Ji, H. Wang, V. Linkov, and R. Wang, "ScienceDirect Synthesis of porous nitrogen and sulfur co-doped carbon beehive in a high-melting-point molten salt medium for improved catalytic activity toward oxygen reduction reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–9, 2018.
- [22] R. Yu, W. Fan, X. Guo, and S. Dong, "Highly ordered and ultra-long carbon

nanotube arrays as air cathodes for high-energy-efficiency Li-oxygen batteries,” *J. Power Sources*, vol. 306, pp. 402–407, 2016.

- [23] Wikipedia, “Pasivación,” 2020. [Online]. Available: <https://es.wikipedia.org/wiki/Pasivación>. [Accessed: 15-Sep-2020].
- [24] Wikipedia, “Nanorods.” [Online]. Available: <https://es.wikipedia.org/wiki/Nanorod>. [Accessed: 19-Oct-2020].
- [25] J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler, and Z. Chen, “Electrically Rechargeable Zinc – Air Batteries : Progress , Challenges , and Perspectives,” p. 34, 2016.
- [26] Wikipedia, “Transición energética,” 2020. [Online]. Available: [https://es.wikipedia.org/wiki/Transici3n_energ3tica#:~:text=Esta transici3n energ3tica tambi3n se,%20solar%20geot3rmica y marina](https://es.wikipedia.org/wiki/Transici3n_energ3tica#:~:text=Esta%20transici3n%20energ3tica%20tambi3n%20se,%20solar%20geot3rmica%20y%20marina). [Accessed: 30-Oct-2020].