

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“ESTUDIO ESPECTRO-ELECTROQUÍMICO DE
CATALIZADORES TIPO-ESPUMA DECORADOS CON
NANOESTRUCTURAS DE Ni Y NiMo APLICADOS EN LA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

M.Sc. ANTONY YAMIR JOSEPH BAZAN AGUILAR

ASESORA:

Dra. ANGÉLICA MARÍA BAENA MONCADA

CO-ASESORES:

Dra. ELENA PASTOR TEJERA
Dr. GONZALO GARCÍA SILVESTRO

LIMA – PERÚ

2024

Dedicado a

Mi familia, amigos y mentores

My own mind is my own church.

Thomas Paine

...Ward off your fears,

Break your harness,

Forge your own fate,

Rebuild yourself

...Darkness is ignorance,

Knowledge is light...

Shadows Of The Dying Sun, Tille Friman

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de estos 5 años en el programa de posgrado de la Escuela profesional de Química he logrado madurar mi percepción sobre la investigación, lo que antes era considerado por mi persona como un proceso acelerado de innovación y desarrollo, muchas veces basado en las películas de ciencia ficción, ha sido sustituido por el concepto, en el cual, responder algunas de las cuestiones que plantea la ciencia se realiza mediante un proceso minucioso, cautivador, extenso e imperfecto. Tal vez, la resiliencia, la paciencia y la intuición sean algunas de las cualidades que deban tener los investigadores, así como, la objetividad en describir la esencia de la naturaleza. Son diversas las cuestiones que la ciencia plantea y variados los retos que la sociedad y los científicos afrontan por contribuir en descifrar una gota de ese océano llamado conocimiento.

En lo personal, la investigación que comparto con el lector busca describir algunas cuestiones fundamentales presentes en una reacción química que en un futuro podría cambiar el rumbo energético del planeta, algo que espero ocurra de todo corazón. Y al mismo tiempo, describe la senda que todo investigador recorre para intentar dar respuesta a esa pregunta que adoptamos como propia y de importancia. Mas allá del impacto de la misma respuesta, describir las características del sendero recorrido y agradecer a las personas que te acompañaron a conocerlo es lo más gratificante de este viaje. Muchas de estas personas se convierten en mentores y amigos, como la Dra. Angelica Baena Moncada (UNI), la Dra. Elena Pastor Tejera (ULL) y el Dr. Gonzalo García (ULL), pues su guía y apoyo personal, han sido esenciales en esta etapa doctoral. De igual manera, agradecer a mis colegas y amigos Maxi Sunga, Luis Monje, Marisa, Dra. Manoli Redondo, Dra. Ilaria Gamba y al Dr. Adolfo la Rosa por los consejos, el apoyo moral, el cálido alojamiento, por la enseñarme sobre la cultura y los hermosos paisajes de España - en general - por brindarme una cálida estancia en España.

Finalmente, agradecer el soporte económico otorgado por el Convenio 237-2015 UNI-FONDECYT-MINEDU. Mediante el cual, fue posible desarrollar la presente investigación a dedicación exclusiva, y afianzar la colaboración con diversos grupos científicos nacionales e internacionales.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	1
Estado del arte	7
Planteamiento del problema	12
Justificación	13
Hipótesis	14
Objetivos	15
Objetivo General	15
Objetivos Específicos	15
CAPITULO I	16
1.1. Catalizadores (bi)metálicos aplicados a la generación de H ₂ verde	16
1.2. Técnicas electroquímicas acopladas	16
1.2.1. Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)	16
1.2.2. Espectroelectroquímica Raman (Raman-SEC)	19
1.3. Técnicas Electroquímicas Convencionales	20
1.3.1. Voltamperometría Cíclica	20
1.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	21
1.4. Principales técnicas de análisis fisicoquímico	27
1.4.1. Difracción de Rayos X	27
1.4.2. Microscopia electrónica de barrido de efecto de campo (FE-SEM)	29
1.4.3. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)	29
CAPITULO II	30
2. Procedimiento experimental	30
2.1. Catalizadores tipo-espuma de Ni	30
2.2. Catalizadores tipo-espuma decorados con NEs de Ni o NiMo	31

2.2.1.	Catalizadores tipo-espuma de Ni/NiFA.....	31
2.2.2.	Catalizadores tipo-espuma de NiMo/NiFA	31
2.3.	Caracterización Fisicoquímica	32
2.3.1.	Análisis morfológico y cristalográfico	32
2.3.2.	Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).....	33
2.3.3.	Análisis espectroscópico <i>ex-situ</i>	34
2.4.	Evaluación electroquímica	35
2.4.1.	Diseño y construcción de la celda Raman-SEC	35
2.4.2.	Diseño y construcción del <i>set-up</i> electroquímico DEMS.....	36
2.4.3.	Análisis Electroquímico convencional	37
2.4.4.	Análisis Espectro-electroquímico.....	37
2.4.4.1.	Raman <i>in-situ</i>	37
2.4.4.2.	Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS).....	40
CAPITULO III		42
3.	Resultados y Discusiones	42
3.1.	Espumas de Níquel	42
3.2.	Electrocatalizadores tipo espuma de Ni/NiF _A y NiMo/NiF _A	68
3.2.1.	Análisis Morfológico.....	69
3.2.1.1.	Electrocatalizadores Ni/NiFA	69
3.2.1.2.	Electrocatalizadores NiMo/NiFA.....	71
3.2.2.	Análisis de composición por Espectroscopia de Dispersión de rayos X.....	73
3.2.3.	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	75
3.2.4.	Análisis cristalográfico	78
3.2.5.	Electroquímica convencional	83
3.2.6.	Análisis Espectro-electroquímico: Raman <i>in-situ</i>	84
3.2.7.	Análisis Espectro-electroquímico: DEMS.....	90
3.2.8.	Eficiencia electrocatalítica en la generación de H ₂ verde.....	92
CAPITULO IV		96
4.1.	Conclusiones.....	96
4.2.	Recomendaciones	99

GLOSARIO	100
REFERENCIAS	102
ANEXOS	119
Producción científica	119
Artículos científicos derivados de la Tesis Doctoral	119
Artículos científicos en colaboración durante el Programa Doctoral	119
CONGRESOS INTERNACIONALES	121
ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN Y CAPACITACIONES	128
Capacitación Instrumental en el Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica (ULL)	129
Capacitación Instrumental en el Espectroscopía Raman Electroquímico (ULL).....	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Electrocatalizadores no-nobles activos aplicados en la generación de H ₂ , junto a los principales parámetros electroquímicos que definen su actividad.	10
Tabla 2: Resume los principales modos vibracionales registrados.	47
Tabla 3: Transiciones energéticas activas en Raman para el electrodo NiF.	52
Tabla 4: Transiciones energéticas activas en Raman para el electrodo NiFA.	54
Tabla 5: Parámetros cristalográficos de los electrodos NiF y NiFA, comparados con el patrón de difracción estándar de Ni - JCPDS 04-0850.	57
Tabla 6: Ángulos de difracción deconcolucionados de NiF y NiFA (vs. Ni - JCPDS (04-0850)).	58
Tabla 7: Main Raman-active bands from deconvolved in-situ Raman spectra of NiF electrode at open circuit potential (OCP).	63
Tabla 8: Main Raman-active bands from deconvolved in-situ Raman spectra of NiFA electrode at open circuit potential (OCP).	65
Tabla 9: Análisis semicuantitativo elemental por EDX. Porcentaje atómico (at. %) y porcentaje en peso (% ±σ %) de los principales elementos encontrados en la superficie de los electrodos NiF, NiFA, Ni60-80/NiFA y NiMo60-80/NiFA.	76
Tabla 10: Análisis elemental por ICP-MS. Concentración de Ni y Mo en la primera dilución de los electrocatalizadores NiMo60/NiFA, NiMo70/NiFA y NiMo80/NiFA.	77
Tabla 11: Análisis elemental por ICP-MS. Concentración (µg/L) de Ni y Mo en los electrocatalizadores NiMo60/NiFA, NiMo70/NiFA y NiMo80/NiFA.	77
Tabla 12: metros cristalográficos de los electrodos NiF, NiFA, Ni60-80/NiFA y NiMo60-80/NiFA, en contraste con los patrones estándar JCPDS de Ni (04-0850), Mo (88-2331) y Ni ₄ Mo (65-5480).	82
Tabla 13: Parámetros termodinámicos y electrocinéticos de los electrodos NiF, NiFA y NiMo60-80/NiFA sobre la HER.	92
Tabla 14: Cuadro comparativo de estabilidad electroquímica entre los electrocatalizadores estudiados y los reportados por la literatura.	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principales tecnologías de almacenamiento de energía	3
Figura 2: Red de producción y consumo de H ₂ en diversas actividades productivas	5
Figura 3: Esquema de un espectrómetro de masas diferencial electroquímico y sus componentes. Configuración de la celda electroquímica DEMS (b) clásica y (c) capilar.	18
Figura 4: (Sup.) Procesos electroquímicos detectados mediante la técnica Raman-SEC. (Inf.) Esquema del proceso de análisis en un sistema acoplado Raman-SEC.	19
Figura 5: (a) Barrido de potencial cíclico. (b) Voltamperometría cíclica resultante.....	20
Figura 6: Circuito equivalente tipo Randles del diagrama anterior.	23
Figura 7: Representación de un electrodo poroso mediante el Modelo de Línea de Trasmisión (TL).....	24
Figura 8: Diagrama Nyquist de un (a) elemento de fase constante (Q) y un (b) circuito equivalente R- R Q.	25
Figura 9: Representación del elemento Warburg para condiciones de difusión semi-infinita a través del Modelo de Línea de Trasmisión.....	26
Figura 10: (a) elemento Warburg para una difusión semi-infinita, (b) un circuito equivalente R-C (R-W) o de Randles y (c) un elemento difusión finita (M).....	27
Figura 11: Correlación entre los planos cristalográficos y sus correspondientes picos de difracción.....	28
Figura 12: Esquema de proceso de activación química de los electrodos de espuma de Ni....	30
Figura 13: Esquema de síntesis de electrocatalizadores de Ni ₆₀₋₈₀ /NiF _A y NiMo ₆₀₋₈₀ /NiF _A	32
Figura 14: Esquema de la celda Raman-SEC diseñada y construida para el estudio de los materiales en estudio.	35
Figura 15: (a) Esquema e (b) imagen del WE tipo-capilar modificado previo al desarrollo de los análisis DEMS.	36
Figura 16: (a) Celda Raman-SEC, sonda laser y detector óptico (CCD). (b) Potenciostato/galvanostato Raman-SEC y fuente de haz láser de 532 nm junto al transductor de señal de dispersión Raman.....	38

Figura 17: (a) Celda electroquímica Raman in-situ situada frente a una sonda laser de 532 nm, previo al análisis. (b, c) Registro del espectro Raman in-situ de un electrodo de NiF.	39
Figura 18: (Izq.) Celda electroquímica de tres electrodos. (Der.) Conformación instrumental del Espectrómetro DEMS.	41
Figura 19: (a) Micrografía SEM y (b) distribución promedio de poro de la matriz NiF.	42
Figura 20: Imágenes SEM de NiF (a, b) y NiFA (c, d).	43
Figura 21: Efecto del proceso de decapado anhidro. Imágenes SEM de (a) NiF y (b) NiFA. .	44
Figura 22: Espectro infrarrojo diferencial (<i>RNiFARNiF</i>) entre los electrodos NiF y NiFA. Rango (a) de 400 – 4000 cm ⁻¹ y (b) 600 – 2000 cm ⁻¹	46
Figura 23: (a) Corrección de línea base y (b) espectros Raman de NiF y NiFA sin la contribución fluorescente.	49
Figura 24: Espectros Raman ex-situ deconvolucionados de los electrodos (a) NiF y (b) NiFA.	51
Figura 25: Difractograma de los electrodos de NiF y NiFA en contraste con los principales patrones de difracción estándar de Ni metálico (JCPDCS).	56
Figura 26: Voltamperograma cíclico de los electrodos NiF y NiFA a 20 mV s ⁻¹ en NaOH 0,1 mol L ⁻¹	60
Figura 27: Espectro Raman ex-situ e in-situ del electrodo (a) NiF y (b) NiFA al OCP en NaOH 0,1 mol L ⁻¹	61
Figura 28: (Sup.) Registro de las corrientes transitorias. (Inf.) Espectro Raman de NiF en aire (línea negra) e in-situ (líneas a colores) de 0,1 a -0.3 V en NaOH 0,1 mol L ⁻¹	62
Figura 29: (Sup.) Registro de las corrientes transitorias. (Inf.) Espectro Raman de NiFA en aire (línea negra x 10), espectros Raman-SEC in-situ (líneas a colores) desde 0,1 a -0.3 V en NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , y bandas deconvolucionadas (líneas naranjas) a 0,1 V.	64
Figura 30: (a) MS-CVs (m/Z = 2) en un rango de potencial de -0,16 a 0,05 V a 1 mV s ⁻¹ en NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , y (b) pendientes de Tafel de los electrodos NiF y NiFA.	66
Figura 31: Imágenes SEM de la características superficiales de (a) NiFA, (b) Ni60/NiFA, (c) Ni70/NiFA y (d) Ni80/NiFA.	70
Figura 32: a) Conteo de partículas mediante procesamiento de la imagen SEM de Ni80/NiFA y (b) distribución de diámetro promedio de las nanopartículas de Ni soportadas en la matriz NiFA.	71

Figura 33: Imágenes SEM de electrodos (a) NiF _A , (b) NiMo60/NiF _A , (c) NiMo70/NiF _A y (d) NiMo80/NiF _A .	72
Figura 34: (a) Conteo de partículas mediante procesamiento de la imagen SEM de NiMo80/NiF _A y (b) distribución de diámetro promedio de las nanopartículas de NiMo soportadas en la matriz NiF _A .	73
Figura 35: (a) Análisis semicuantitativo elemental por EDX del electrocatalizador NiMo80/NiF _A . Distribución elemental de (b) Ni, (c) C y (d) Mo presentes en la superficie de NiMo80/NiF _A .	75
Figura 36: Difractograma de los electrodos de Ni60-80/NiFA y NiMo60-80/NiFA.	79
Figura 37: Difractograma de los electrodos (a) NiFA, (b) NiMo60/NiFA, (c) NiMo70/NiFA y (d) NiMo80/NiFA.	80
Figura 38: Difractograma de los electrodos (a) NiF _A , (b) NiMo60/NiF _A , (c) NiMo70/NiF _A y (d) NiMo80/NiF _A .	84
Figura 39: Cronoamperogramas y espectros Raman-SEC de los electrodos (a, b) NiF _A y (c, d) Ni60/NiF _A y (e, f) NiMo60/NiF _A desde el OCP a -0.3 V en NaOH 0.1 mol L ⁻¹ .	86
Figura 40: Cronoamperogramas y espectros Raman-SEC de los electrodos (a, b) NiF _A y (c, d) Ni70/NiF _A y (e, f) NiMo70/NiF _A desde el OCP a -0.3 V en NaOH 0.1 mol L ⁻¹ .	87
Figura 41: Cronoamperogramas y espectros Raman-SEC de los electrodos (a, b) NiF _A y (c, d) Ni80/NiF _A y (e, f) NiMo80/NiF _A desde el OCP a -0.3 V en NaOH 0.1 mol L ⁻¹ .	89
Figura 42: LSV y MS-CVs (m/Z = 2) de los electrodos NiF, NiF _A y NiMo60-80/NiF _A en un rango de potencial de -0,14 a 0,05 V a 1 mV s ⁻¹ en NaOH 0,1 mol L ⁻¹ .	90
Figura 43: Pendientes de Tafel de los electrodos NiF, NiF _A y NiMo60-80/NiF _A de la HER.	91
Figura 44: Potencial transitorio registrado a 10 mA cm ⁻² para el NiF (línea negra) y el NiFA (línea roja) en NaOH 0.1 mol L ⁻¹ .	93
Figura 45: Test de estabilidad a una densidad de corriente igual a -5,0 mA cm ⁻² durante 3600 s en NaOH 0,1 mol L ⁻¹ .	94

RESUMEN

El almacenamiento de energía como un vector químico de alto impacto (*e.g.*, H₂ verde, CH₃OH, NH₃, H₂O₂, entre otros) representa una de las principales estrategias de descarbonización industrial en la actualidad. Específicamente, el H₂ verde obtenido a partir de la electrólisis alcalina del agua (EAA) simboliza una de las principales rutas capaz de sustituir a los combustibles fósiles. Sin embargo, su desarrollo es limitado por los elevados costos de producción debido a la inclusión de metales nobles, por ej., Pt, Pd, Ru e Ir. Por ende, el desarrollo de sistemas catalíticos basados en metales de transición no nobles, tales como, el Ni, Fe, Mo, Cu y/o Co es prioritario para impulsar el escalamiento de las tecnologías a base de H₂.

En este sentido, la presente investigación doctoral desarrolla el diseño y estudio de matrices electroactivas tipo-espuma decoradas con nanoestructuras (NEs) de $NiO(OH)_x$ o Ni_xMo_y para promover la reacción de evolución de hidrógeno (HER). La investigación se divide en cinco etapas: (i) tratamiento por “decapado anhidro” de las matrices de tipo-espuma de Ni (NiF) en su activación superficial (NiF_A), (ii) análisis fisicoquímico y evaluación electroquímica *ex-situ* e *in-situ* de los electrodos NiF y NiF_A en la HER; (iii) decorado de los catalizadores NiF_A con NEs de $NiO(OH)_x$ o Ni_xMo_y ; (iv) el estudio *ex-situ* e *in-situ* de los electrodos obtenidos en la HER mediante el uso de la espectroscopía Raman *in-situ* y la espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), y (v) prueba de estabilidad electroquímica de los sistemas mencionados.

Entre los principales alcances se reporta que el “decapado anhidro” fragmenta la superficie de las matrices NiF, reduce la capa externa de $\alpha-Ni(OH)_2$, expone la capa interna metálica de Ni/NiO , y reduce el sobrepotencial de 45,7 a 6,2 mV en la HER. Por su parte, los electrodos $NiO(OH)_x/NiF_A$ y Ni_xMo_y/NiF_A registran partículas de 400 nm y 70 nm soportadas en la superficie NiF_A . Particularmente, los electrodos Ni_xMo_y/NiF_A revelan un ligero desplazamiento en los picos de difracción de Ni asociados a la expansión de la red cristalina de Ni por la inserción de átomos de Mo (agente dopante). Este efecto eleva la densidad de sitios activos, reduce el sobrepotencial de HER (~0,1 mV), promueve una electrocinética de dos etapas (Volmer-Heyrovsky) determinada por la electro-desorción de los hidronios anclados [M···H], y eleva la estabilidad electroquímica del NiF_A en la HER. Con lo cual, los Ni_xMo_y/NiF_A demuestran un carácter catalítico competitivo frente a los catalizadores comercial de Pt/C.

ABSTRACT

Energy storage as a chemical vector with high energy and power density, *e.g.*, ethanol, ammonia, hydrogen peroxide, or green hydrogen (GH₂), represents a promising zero-carbon route to promote the energy transition at the industrial scale, nowadays. Specifically, GH₂ gas obtained by the alkaline water splitting (AWS) has become the main energy vector able to replace fossil fuels, however, its extensive application is limited by the high cost of production, related to the use of noble metal-based catalysts (*e.g.*, Pt, Pd, Ru and Ir) during the reaction. Thus, the development of catalytic systems based on non-noble transition metals, such as Ni, Fe, Mo, Cu, or Co, is a priority to the impulse of the H₂-based technologies.

Herein, the design and study of electroactive systems based on $NiO(OH)_x$ - or Ni_xMo_y -decorated Ni-foam materials able to promote the hydrogen evolution reaction (HER) towards green hydrogen production are performed. The doctoral research is carried out in 5 steps: (i) the chemical activation of Ni-foam electrodes by an ultrasound-assisted anhydrous etching to obtain activated Ni-foams (NiF_A) as electroactive support, (ii) physicochemical characterization, and electrochemical testing of NiF_y y NiF_A electrodes at *ex-situ* and *in-situ* conditions towards the HER, (iii) Heterogeneous growth of Ni- or NiMo-based nanostructures on NiF_A surface, (iv) *ex-situ* and *in-situ* study of Ni- or NiMo-decorated NiF_A electrodes by Raman *in-situ* spectroscopy and Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS), and (v) electrochemical stability test of the prepared electrocatalysts towards the GH₂ production.

Among the main results, our research reports that the anhydrous etching brings forth a controlled fragmentation of the NiF surface reduces the external cover of $\alpha-Ni(OH)_2$, exposes the metallic internal Ni-based surface, and reduces the HER overpotential from 45.7 to 6.2 mV at low-current density towards the HER. Also, Ni- or NiMo-decorated NiF_A electrodes display supported particles of 400 and 70 nm of mean diameter, respectively. Mainly, Ni_xMo_y/NiF_A electrodes show a slight displacement on their X-ray diffraction peaks attributed to a lattice expansion of the Ni lattice by the insertion of Mo atoms (doping agent). This fact raises the active site density which reduces the HER overpotential close to the thermodynamic value (~0,1 mV). In addition, the electro-desorption reaction of $[M\cdots H]$ is registered as the rate-determining step on the HER, high electrochemical stability, and a competitive catalytic behavior is displayed for NiMo-decorated NiF_A catalysts in contrast to commercial Pt/C catalyst.

INTRODUCCIÓN

El uso extensivo de los combustibles fósiles en las actividades cotidianas e industriales está deteriorando el equilibrio ambiental propiciando anomalías climáticas que se acentúan cada año. En este sentido, virar hacia una economía energética renovable es una acción imperativa suscrita en diversos tratados internacionales y un reto para diversos investigadores científicos.

El crecimiento demográfico y tecnológico dependiente del consumo de fuentes de energía fósiles, ha impactado profundamente en el equilibrio climático¹. Conforme a la Agencia Internacional de Energía (IEA) se ha consumido un total de 9,383 Mt (millón de toneladas equivalente de petróleo, $1,1 \times 10^5$ TWh), y se han emitido 32,3 Mt de CO₂ al 2015, representando un incremento del 18,2 % con respecto al 2005. Además, se registró que la tasa de calentamiento global entre 1998-2012 fue igual a 0,05 °C anual¹⁻³. Otro efecto es la acidificación del océano, el cual ha reportado un incremento en su pH igual al 26 %. Asimismo, entre 1992-2011 los mantos de hielo del ártico presentaron una tasa de reducción por decenio de 3,5 a 4,1 %; lo cual elevó el nivel medio global del mar en 0,19 m². Por ende, el actual contexto medioambiental ha conducido al desarrollo de propuestas y políticas para el cuidado del ambiente³⁻⁵.

Cabe resaltar que las principales agencias medioambientales indica que antes del 2040 debe generarse una estricta reducción de las emisiones de efecto invernadero para que el incremento de temperatura media global no ascienda por encima de 1,5 °C. Por encima de esta temperatura límite es poco probable que exista una reducción de las emisiones y la temperatura del planeta^{3,5}. En este sentido, es imperativo la descarbonización en los procesos de generación de energía eléctrica mediante el uso de estrategias de baja o cero emisión de carbono, *e.g.*, el uso de fuentes de energía renovables, la reforestación, optimizar el consumo de la energía eléctrica proveniente de fuentes convencionales, o almacenar la energía convencional remanente o no convencional como un vector energético de alto impacto como, el hidrógeno (H₂), el etanol (C₂H₅OH) o el amoníaco (NH₃)^{6,7}. Sin embargo, la dependencia energética sobre el petróleo se mantiene en la actualidad.

Para mitigar esta dependencia energética, diversas estrategias plantean el desarrollo y/u optimización de tecnologías de conversión basadas en fuentes de energía no convencionales, por ej., solar, o la eólica, y la integración de tecnologías para su almacenamiento⁸. Asimismo,

se plantea que el excedente energético proveniente de sistemas convencionales de baja emisión de carbono, tales como, la centrales hidroeléctricas; puede ser almacenado, distribuido y reconvertido de acuerdo a las necesidades del usuario ^{7,9,10}. En este sentido, un ciclo energético sostenible debe estar conformado por una etapa de (i) conversión, (ii) almacenamiento, (iii) distribución y (iv) reconversión eléctrica. En la primera etapa, la energía de una fuente renovable, tal como la solar o eólica, es transcrita como energía eléctrica mediante sistemas fotoelectroquímicos, por ej., celdas solares de silicio, de perovskitas, de heterojunción *n-p*, las sensibilizadas por colorantes, o por generadores eólicos ^{8,11-13}. La principal limitación de esta etapa es la intermitencia de las fuentes de energía ⁷.

Por lo cual, la segunda etapa desarrolla los conceptos de almacenamiento electroquímico o químico de la energía eléctrica obtenida. Una alternativa es el almacenamiento de la energía en baterías de ion Li ^{14,15}, en capacitores de doble capa o pseudocapacitores ¹⁶⁻¹⁸, u otro dispositivo de almacenamiento de energía ^{19,20}. Por otra parte, también es posible convertir dicha energía en una especie química de gran valor energético (vector de energía) mediante un electrolizador de H₂ ^{9,21-23} o a través de un sistema de electroreducción de CO₂ como metanol, ácido fórmico o metano ²⁴⁻²⁶. La tercera etapa constituye la distribución eléctrica mediante la red de energía convencional o mediante sistemas portátiles de carga ^{14,27,28}. La última etapa está representada por las tecnologías de reconversión de energía química a eléctrica, tales como las celdas de combustibles con membranas poliméricas de intercambio (PEM, *polymer exchange membrane*) ²⁹⁻³¹, de electrolito sólido ^{32,33}, de metanol o etanol directo ³⁴⁻³⁶, entre otras ³⁷⁻⁴⁰. Por ende, se cierra el ciclo sostenible de conversión y almacenamiento de energía.

Actualmente, ciertas estrategias tecnológicas son diseñadas para la conversión y el almacenamiento de energía a elevadas densidades de potencia, con objetivo de prolongar el tiempo de almacenamiento. Entre las más destacadas podemos acotar a los reactores de compresión de aire (CAES), las hidro-bombas (PHES) o la producción de hidrógeno verde (H₂V) (Fig. 1) ^{9,41-43}.

Respecto a esta última alternativa, el almacenamiento de energía convencional o no-convencional como H₂V se muestra como uno de los métodos con la mejor relación factibilidad/costo, debido a su alta densidad energética, gran capacidad energética y fácil distribución. Además, se estipula que una economía basada en H₂ es una solución integral a los

problemas de producción, almacenamiento y distribución de energía, a medida que se mitiga el efecto de los gases de efecto invernadero ^{9,10,44}.

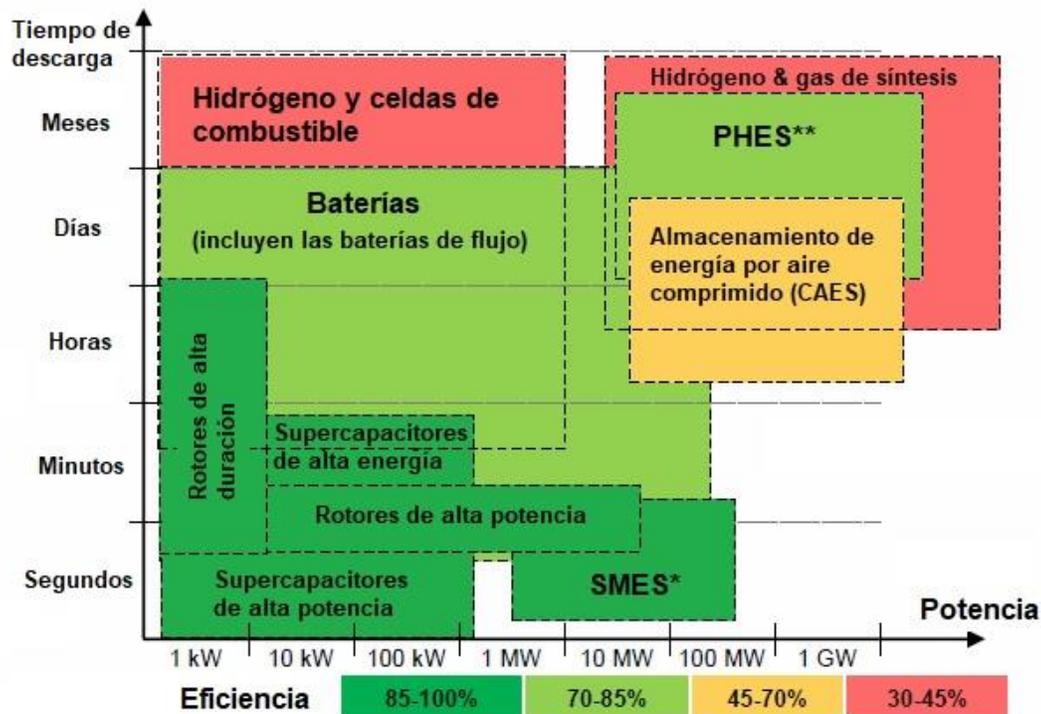


Figura 1: Principales tecnologías de almacenamiento de energía ⁹.

En la actualidad, cerca del 90% del H₂ producido es consumido por las industrias químicas y de combustibles, siendo su principal método de obtención el reformado de petróleo. Por esta razón, y en busca de una mejor competitividad en los métodos de obtención de hidrógeno, diversas empresas, centros de investigación y gobiernos buscan alternativas sostenibles en el tiempo ^{23,41,44,45}. En regiones de Argentina, Brasil y México se lideran proyectos relacionados a la producción de H₂ y el desarrollo de tecnologías asociadas. Por ejemplo, el *Patagonia Wind Project*, en Argentina, tiene como objetivo aprovechar la energía eólica de esa región en la producción de H₂ ^{10,46}. Por su parte, México propone la reducción del 25 % de la energía eléctrica generada por combustibles fósiles mediante el uso de diversas fuentes de energía renovables, con un fondo de transición energética de 750 millones de dólares. De esta manera, se busca aprovechar la posición geográfica y climatológica en el desarrollo de

tecnologías que permitan acumular y comercializar energía renovable (geotérmica, solar, eólica o de biomasa) en forma de H₂ sin emisiones de carbono ^{10,21}.

Entre los diversos métodos de producción sostenible de gas H₂, la electrólisis del agua se muestra prometedora en el proceso de conversión y almacenamiento de la energía provenientes de fuentes de energía renovables e intermitentes, como por ej., la energía solar y la eólica ^{41,46-48}. Particularmente, la electrólisis alcalina (*alkaline water electrolyzer, AWE*) y de electrolito sólido (*solid oxide electrolyzer cell, SOEC*) se destacan por sus alcances en la producción de H₂ a partir de fuentes renovables de energía, su fácil acoplamiento a la red energética y la alta pureza del gas obtenido ^{21,22,33,42}. Además, la electrólisis alcalina supera en factibilidad, costos y capacidad de escalamiento a la electrólisis de electrolito sólido, convirtiéndola en una de las tecnologías más prometedoras (Fig. 2).

Diversos sistemas industriales de electrólisis alcalina se destacan por su diseño bipolar de las celdas en un arreglo conocido como *stack* con una eficiencia máxima del 70% ^{44,49}. Contrariamente, la principal limitación en el escalamiento de esta tecnología es el uso de electrocatalizadores basados en Pt, Ru, Pt e Ir, cuyo porcentaje relativo en la corteza terrestre es bajo y sufren de procesos de pasivación superficial en medios altamente alcalinos ⁵⁰⁻⁵². Por ende, diversas estrategias proponen el diseño de electrocatalizadores basados en elementos no-nobles y de gran abundancia relativa, tal como el Ni, Co, Mo y Fe ⁵³⁻⁵⁶.

El diseño de electrocatalizadores libres de metales nobles se realiza, usualmente, mediante la inserción de micro o nanoestructuras electroactivas en matrices de gran área superficial, con el objetivo de promover una adecuada dispersión de los sitios activos no-nobles y, por ende, incrementar la superficie electroquímicamente activa a la reacción de evolución de hidrogeno (HER). Algunos ejemplos incluyen el diseño de electrocatalizadores conformados por nanoestructuras de Ni/NiO ^{55,57,58}, de NiCo insertadas en telas de carbono ⁵⁹⁻⁶¹, arreglos de Mo₂C y WC ⁶²⁻⁶⁵, entre otros ⁶⁶⁻⁶⁹.

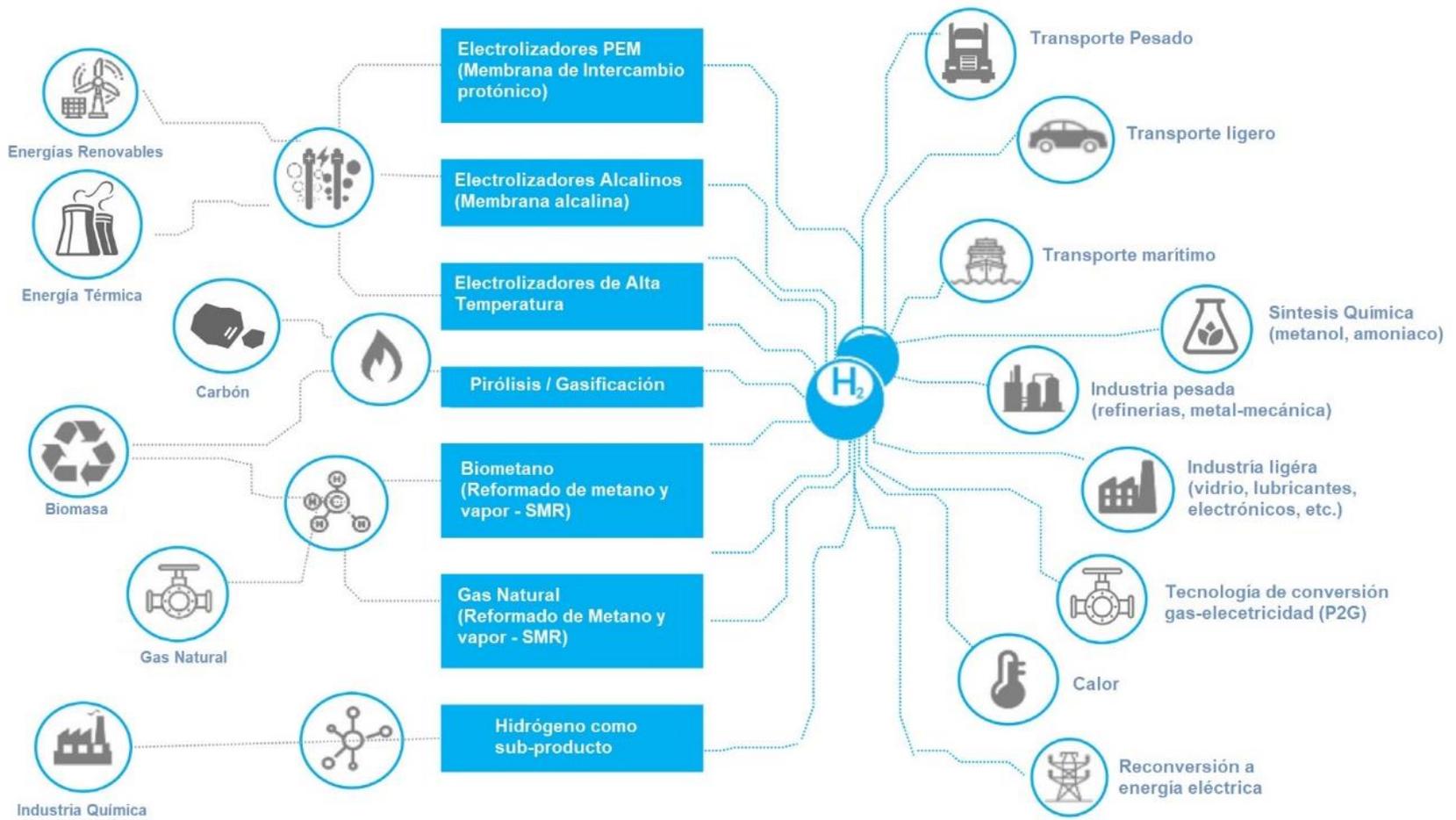


Figura 2: Red de producción y consumo de H_2 en diversas actividades productivas ¹⁰.

Muchos de estos sistemas reportan destacables mejoras en la catálisis de HER y/o de su contraparte anódica, la reacción de evolución de oxígeno (OER), presente en la electrólisis de agua ^{21,41,70}. Sin embargo, su limitada aplicación industrial es atribuida a ciertos factores estructurales tales como, la ausencia de una completa dispersión de los sitios activos, una débil cohesión entre los sitios activos y la matriz electroódica, la reducción del área electroactiva por contacto eléctrico en la región soporte/sitio activo o debido a la inserción de agentes poliméricos, un limitado contacto eléctrico entre el electrocatalizador y el colector eléctrico y la ausencia de una bifuncionalidad a las reacciones HER y OER, principalmente, atribuido a su uso en un rango de pH limitado ^{21,45,70,71}.

Con la intención de solucionar estas limitaciones, se desarrolla la estrategia de sintetizar y evaluar electrocatalizadores monolíticos tipo espuma de metales no-nobles, dado que presentan gran área superficial, una destacable conductividad, son soportes electroactivos sobre los cuales se puede propiciar el crecimiento *in-situ* de nanoestructuras de mayor electroactividad a la HER, lo cual, mejora el rendimiento en la producción de H₂, presentan menores limitaciones de contacto eléctricos y pueden tener un comportamiento bifuncional al actuar como cátodo o ánodo en un electrolizador ^{58,66,69,72,73}.

En relación a lo mencionado, es posible acotar como características esenciales en un sistema electrocatalítico aplicado a la producción de hidrógeno; (1) una intrínseca cohesión matriz/sitio activo que reduzca las resistencias de transferencias de carga presentes usualmente en esta unión, (2) una matriz no-noble conductora que permita prescindir del uso de contactos eléctricos adicionales, eliminando las resistencias óhmicas, (3) la matriz deber ser electroactiva y de gran área superficial, con lo cual, aportará al carácter electrocatalítico del sistema y reducirá las limitaciones de difusión del gas H₂ producido; y (4) presentar una capacidad bifuncional catódica-anódica durante su aplicación en un electrolizador.

En este sentido, la motivación de la presente tesis doctoral se centra en el desarrollo de electrocatalizadores no-nobles que puedan ser aplicados a la producción de hidrógeno, por lo cual, a lo largo de la presente investigación se detalla, la obtención de diferentes electrodos basados en espumas de Ni activadas y decoradas con nanoestructuras bimetalicas de NiMo, su estudio fisicoquímico, electroquímico, espectro-electroquímico *in-situ* y su evaluación electrocatalítica.

Estado del arte

La electrólisis alcalina del agua representa la principal ruta sostenible de generación de H₂ verde, sin embargo, la baja abundancia relativa de los metales utilizados en el diseño de los electrocatalizadores comerciales aplicados para este fin, incrementa considerablemente su costo de fabricación; a este limitante se suma la discutida actividad catalítica de los metales nobles en medio alcalino y el restringido escalamiento que reportan ^{44,49,70,71}.

Estudios teóricos indican que al alcanzar energías intermedias de enlace [metal-H] se promueve la rápida desorción de los iones OH⁻ y la sucesiva reducción de los iones H⁺ a H₂; facilitando la evolución del gas. Cuantitativamente, esto se traduce en una reducción de los sobrepotenciales de evolución de H₂ (η), una rápida cinética de evolución y altas densidad de corrientes asociadas a la generación del gas ⁷⁴⁻⁷⁸. En este sentido, diversos estudios se centran en la obtención de sistemas altamente electrocatalíticos a la reacción de evolución del hidrógeno (HER) y a la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el proceso de división del agua ^{66,72,79-81}.

Asimismo, el enfoque actual tiene como objetivo que estos sistemas electrocatalíticos estén compuestos por elementos químicos de elevada abundancia relativa en el planeta, lo cual, reduzca su costo de adquisición, aplicación y escalamiento a electrolizadores comerciales ^{66,75,79,82}. Entre la diversidad de especies químicas existentes que cumplen las características electrocatalíticas y de obtención antes mencionadas, se destacan el rendimiento electrocatalítico de aquellos sistemas micro y/o nanoestructurados de Ni, Co, Fe y/o Mo ^{53,54,56,83-85}. Particularmente, los electrodos de Ni presentan un importante rol en el desarrollo de las tecnologías de almacenamiento y conversión de energía, por ejemplo, las baterías de Ni-Cd, Ni-hidruro metálico, ánodos para celdas de combustible o cátodos en electrocatalizadores de hidrógeno ^{61,86,87}. Mientras tanto los electrocatalizadores basados en Ni son considerados como prometedores en la producción de H₂ de alta pureza por electrólisis alcalina del agua, sin embargo, su aplicación directa presenta diversos impedimentos asociados a su cinética de reacción, su resistencia a la corrosión y su durabilidad ^{55,88,89}. Un claro ejemplo es la inserción de nanoesferas de Ni(OH)₂ soportados en platino para alcanzar un sobrepotencial de evolución de hidrógeno (η_{HER}) inferior al registrado por platino a -4,0 mA cm⁻² en un entorno altamente

alcalino ⁷⁸. De manera similar, el comportamiento electroquímico de las nanovarillas de Ni y las nanoláminas de NiCu reportan un marcada actividad electrocatalítica a la HER, registrando η_{HER} de 47 y 127 mV tras la aplicación de una corriente externa igual a -10 mA cm^{-2} en un solución electrolítica alcalina ⁹⁰. Otro sistema electródico de importantes propiedades electrocatalíticas son las espumas de Ni, dado la elevada densidad sitios activos intrínsecos o que pueden ser insertados en su superficie, así como, la ausencia de restricciones a la difusión de gases dado su macroporosidad ⁹¹. Por ejemplo, la activación ácida de la superficie de un electrodo de espuma de Ni promueve la formación de sitios activos de Ni/NiO, los cuales, catalizan la HER a 160 mV ($j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$) en un medio alcalino ⁹². En contraste, el soporte de sitios activos de NiFe en la superficie de una espuma de Ni permite reducir el sobrepotencial mencionado a 87 mV a las mismas condiciones de prueba ⁹³. Ambos casos revelan una considerable mejora en relación a la electroactividad de las espumas de Ni (NiF) sin tratamiento (aprox. 300 mV) ^{94,95}.

Por ende, diversas estrategias indican que el control del transporte electrónico interfacial en los sitios activos es viable al regular su morfología, su composición, o mediante la inserción de agentes dopantes y/o especies adsorbidas ⁹⁶⁻⁹⁸. En este sentido, diversos estudios indican que el dopado/aleación de los electrodos de Ni con otra especie electrocatalítica no-noble puede modificar su comportamiento en el transporte de carga incrementando el carácter electrocatalítico de los electrodos de Ni; propiciando la sinergia electrocatalítica de ambas especies ⁹⁹⁻¹⁰¹. Particularmente, los catalizadores de NiMo registran un destacado comportamiento catalítico sobre la HER debido a la capacidad de los átomos de Ni para disociar las moléculas de agua, y al gran carácter de los átomos de Mo para adsorber H_2 , por ende, su aleación presenta una mayor eficiencia en la quimisorción de los átomos de hidrógeno optimizando la formación de la monocapa de [M-H] sobre la superficie electroactiva ^{11,53,94,99,102}.

La Tabla 1 resume y compara diversos sistemas electrocatalíticos a la HER. Además, se reporta que la formación de aleaciones a bajas temperaturas de síntesis genera sistemas más electrocatalíticos que aquellos obtenidos a altas temperaturas, debido a la cinética controlada de reacción sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento ⁹⁹. Por ejemplo, se reporta la obtención de nanoalambres compuestos por una aleación de NiMo obtenidos por síntesis química en solución acuosa. Esta aleación NiMo registra un carácter electrocatalítico mejorado sobre la HER caracterizado por un sobrepotencial de evolución de hidrógeno de 17 mV a 10

mA cm^{-2} y 98 mV a 400 mA cm^{-2} , en medio alcalino. Los valores reportados son comparables a los electrodos basados en Pt aplicados en la electrolisis alcalina de agua, el estudio indica que la inserción de átomos de Mo genera una distorsión en la red cristalina de Ni, lo cual, incrementa la actividad interfacial a partir de la formación de sitios activos MoNi_4 ampliamente distribuidos en la superficie de las nanoestructuras de tipo alambre ⁹⁹. Por su parte, se enuncia que la modificación superficial de nanopartículas de NiMo a partir del anclaje de diversas aminas, y particularmente de la etilendiamina, reduce la transferencia de carga eléctrica y regular el transporte electrónico interfacial en los sitios activos bimetalicos. Esta modificación superficial reporta un sobrepotencial de 72 mV a 10 mA cm^{-2} sobre la HER, y una mejora en la capacidad de humectación lo cual, permite reducción en la resistencia por difusión de especies reactantes ⁹⁶.

En esta misma línea, la electrodeposición de nanoestructuras de NiMo a bajas temperaturas representa otro de los enfoques aplicados en la obtención de sistemas jerárquicos de gran área superficial, una alta densidad de sitios activos y un eficiente transporte electrónico sobre la HER. La electrodeposición de microtubos de NiMo sobre una matriz de NiF. El sistema electrocatalítico compuesto por una aleación Ni_{10}Mo exhibe un sobrepotencial de 119 mV a 10 mA cm^{-2} en la reducción alcalina del agua ⁹⁴. Un importante avance en la mejora del compartimiento electrocatalítico de las espumas de Ni es la inserción de metales de transición con facilidad de anclaje al oxígeno para acelerar de manera indirecta la reacción de HER ^{99,102,103}

Conforme a lo discutido previamente es posible señalar que tanto la activación superficial de las espumas de Ni por la generación sitios activos intrínsecos o por la inserción de nanoestructuras de otros metales de transición pueden alcanzar una sinergia catalítica para potenciar la cinética de reacción, y reducir considerablemente el sobrepotencial mínimo requerido para generación del gas H_2 . Esta afirmación es poco estudiada en los reportes mencionados, por lo cual, es foco de atención en la presente investigación. Por otra parte, la determinación precisa de los procesos electroquímicos solo es posible, mediante su registro en tiempo real. Por ende, la aplicación de la espectroscopía Raman *in-situ* y la espectrometría de masas diferencial (DEMS) es crucial en la recolección de datos e interpretación de las etapas determinantes de la reacción de HER y en la producción de H_2 verde.

Tabla 1: Electrocatalizadores no-nobles activos aplicados en la generación de H₂, junto a los principales parámetros electroquímicos que definen su actividad.

Catalizador	Soporte	Electrolito	v_{LSV} (mV s ⁻¹)	$\eta_{10\text{ mA cm}^{-2}}$ (mV)	b (mV dec ⁻¹)	j (mA cm ⁻²)	[Ref.]	
Pt/C	Espuma de Ni	KOH 1,0 mol L ⁻¹	1,0	22	31	--	79	
Pt/C al 20%	Espuma de Ni		1,0	31	32	--	104	
Pt/C al 20%	Espuma de Cu		5,0	40	80	--	105	
Aleación de MoNi	--	NaOH 1,0 mol L ⁻¹	--	250	132	100 _{-420mV}	63,106	
Aleación de MoNi ₂	--		--	275	142	--		
Aleación de MoNi ₃	--		--	375	148	--		
Aleación de MoNi ₄	--		--	400	138	--		
^a NPs de Ni	^b GC		50	180	111	--		83
^c MMs de Ni	^b GC		2,0	221	68	--		107
CoP/CC	Tela de carbón	KOH	0,5	370	42,6	--	83	
NiCo ₂ P _x /CF	fibra de carbón	1,0 mol L ⁻¹	5,0	58	34,3	--		
Ni _{0,58} Co _{0,42}	Tela de carbón	NaOH 1,0 mol L ⁻¹	2,0	200	60	--	107	
Ni-Mo ₂ C/C	^b GC		5,0	123	84	--	108	

Espuma de Ni	--	KOH 1,0 mol L ⁻¹	5,0	335	159	--	109
Espuma de Ni	--		5,0	227	222	--	94
Nano-hilos de NiMo	Lamina de Ti		5,0	17	28	--	99
NPs de NiMo	^b GC		5,0	340	135	0,04	96
Nps de NiMo-EDA	^b GC		5,0	72	89	1,89	96
Ni ₄ Mo nano-láminas	Espuma de Ni		5,0	35	45	--	109
NiMoO ₄ nano-láminas	Espuma de Ni		5,0	288	142	--	109
Microtubos de Ni ₁₀ Mo	Espuma de Ni		5,0	119	119	--	94
^a NPs de Ni ₁₀ Mo	Espuma de Ni		5,0	169	159	--	
P.D. de NiMoV	Espuma de Ni		5,0	78	--	--	11
P.D. de NiMo	Espuma de Ni		5,0	94	--	--	
NiCuMo	Lámina de Ti		2,0	95	36	10-100mV	110
Nanovarillas de NiMoO ₄	Espuma de Ni		2,0	73	37	70-125mV	111
Nanoplacas de Ni-Mo-N	Tela de carbón		2,0	40	70	10-40mV	103
Nanohilos de NiMoCo	Espuma de Ni		1,0	23	34	60-100mV	79
LDH de NiFe	Espuma de Ni		1,0	269	153	--	104
LDH de NiFeRu	Espuma de Ni		1,0	29	31	10-40mV	
NiP ₂ -FeP ₂ /Cu _{nanohilos}	Espuma de Cu	5,0	26	63	12.5-25mV	105	

^a NPs: nanopartículas, ^b C.V.: carbón vítreo, ^c MMs: micropartículas, ^d P.D., película delgada, ^e LDH: hidróxidos metálicos dobles laminares.

Planteamiento del problema

Entre las diversas estrategias de transición energética se destaca el almacenamiento de fuentes (no) convencionales de energía como H₂ verde. Este vector registra una destacable densidad energética (39,4 kWh kg⁻¹) en comparación a la gasolina (13,1 kWh kg⁻¹)^{7,112}.

Si bien, su aplicación es prometedora existen diversas limitaciones técnicas que frenan el escalamiento de la tecnología de producción de H₂ verde y de reconversión eléctrica. En el primer caso, la producción sostenible del vector energético presenta como principal problemática la baja abundancia relativa y el elevado costo de los elementos químicos *e.g.*, Pt, Pd, Ru, e Ir; utilizados en la preparación de los catalizadores activos a la generación del gas⁵⁰⁻⁵². Asimismo, las superficies electroactivas a base de Pt presentan una limitada electrocinética a la generación de H₂ verde en medio alcalino, por lo cual, sus principales alcances se reportan en medio ácido, un cambio de entorno electrolítico que afecta la operacionalización de la tecnología de división de agua. Por ende, el desarrollo sistemas electrocatalíticos no-nobles proliferaría las aplicaciones de este vector energético^{83,113}.

En relación al coste energético, la electrólisis alcalina demanda el uso de un potencial externo y mínimo de 1,48 V a temperatura y presión ambiental, alcanzando una eficiencia del 82% a nivel comercial^{44,49}. Este valor es la suma del sobrepotencial de evolución de H₂ (HER) y de evolución de O₂ (OER), y depende del carácter catalítico de las superficies electródicas que promuevan la reacción de electrólisis alcalina de agua (EAA). De igual manera, otros aspectos que afectan la demanda energética en ambos procesos es el transporte de masa de las especies en solución (condiciones (no) estacionarias) y la espontánea difusión del gas generado que permita la renovación de los sitios activo a la EAA¹¹⁴.

En este sentido, ¿Qué especies químicas son las responsables de la electroactividad superficial de nanoestructuras (NEs) de Ni o NiMo soportadas en matrices porosas de NiF sobre la HER, y como el carácter catalítico de estas NEs permite reducir la demanda energética (mV), acelerar la electrocinética y facilitar la difusión del gas H₂ generado?

Para dar respuesta a esta pregunta de investigación, se plantea el estudio electroquímico de las NEs de Ni y NiMo soportadas en matrices porosas de NiF_A, con el fin de explicar su comportamiento termodinámico y cinético durante la HER.

Justificación

El Perú cuenta con una producción interna de energía igual a $1,05 \cdot 10^6$ TJ de la cual, el 63% proviene del gas natural, el 13% de las hidroeléctricas, 0,5% de paneles solares, 0,4% de aerogeneradores y la diferencia de fuentes a base de carbón tales como, el petróleo, carbón mineral, leña, entre otros ¹¹⁵. En base a estos datos, se puede afirmar que la economía energética del país se centra en el consumo de gas natural y en la conversión hidroeléctrica, principalmente. Además, se reporta que el consumo energético es equivalente a $\sim 85,5$ % de la energía producida, por lo cual, el 14,5% representó pérdidas energéticas y/o excedentes, a través de los diferentes procesos de producción y distribución. Este porcentaje puede ser almacenado como un vector energético sostenible, ej. gas H_2 , y distribuido a las diversas regiones del país que actualmente no son parte de la red eléctrica del Perú ^{47,115}. En este sentido, el almacenamiento de energía como gas H_2 es tratada en la presente investigación doctoral. Discutiendo los aspectos fundamentales de la HER y las propiedades electrocatalíticas de sistemas no-nobles tipo-espuma de Ni y NiMo ^{80,94}. Asimismo, la adaptación a los sistemas electrolizadores, su estabilidad química y/o las restricciones de difusión de gas H_2 a través de estos sistemas, se presentan como los principales retos a tratar.

Hipótesis

El carácter electrocatalítico de las matrices de NiF es optimizado mediante su activación química (NiF_A), la cual, permite exponer la superficie metálica interna y químicamente activa a la HER. Asimismo, decorar la superficie de las matrices porosas de Ni con micro y/o nanoestructuras de $NiO(OH)_x$ o Ni_xMo_y genera un incremento en la densidad de sitios activos metálicos que promuevan el anclaje de grupos hidroxilos OH^- en la electrólisis alcalina del agua, lo cual, reduce el sobrepotencial (η) de HER, mejora la cinética de evolución (b , pendiente de Tafel) e incrementa su estabilidad electroquímica. Por otra parte, las características macroporosas de la matriz NiF_A permitirá la rápida difusión del H₂ gaseoso facilitando la accesibilidad de las moléculas de agua a los sitios activos mono o bimetálicos.

Objetivos

Objetivo General

- Determinar y evaluar el carácter termodinámico y cinético *in-situ* de superficies nanoestructuradas de Ni y NiMo soportadas en matrices porosas tipo-espuma en la generación de H₂.

Objetivos Específicos

- Modificar químicamente la superficie de las matrices de espuma de níquel (NiF) y evaluar sus propiedades físico- y electroquímicas de las NiF y su forma activada (NiF_A).
- Decorar con micro y/o nanoestructuras de $NiO(OH)_x$ o Ni_xMo_y la superficie de las matrices NiF_A mediante la técnica de reducción por nucleación heterogénea.
- Estudiar las propiedades físico- y electroquímicas *ex-situ* de los sistemas nanoestructurados $NiO(OH)_x/NiF_A$ y Ni_xMo_y/NiF_A .
- Analizar el carácter electrocatalítico *in-situ* de los materiales $NiO(OH)_x/NiF_A$ y Ni_xMo_y/NiF_A . Ni o Ni_xMo mediante la espectroelectroquímica Raman (Raman-SEC) y la espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) durante la HER.
- Evaluar la estabilidad electroquímica de los electrocatalizadores de $NiO(OH)_x/NiF_A$ y Ni_xMo_y/NiF_A durante la HER en el tiempo.

CAPITULO I

1.1. Catalizadores (bi)metálicos aplicados a la generación de H₂ verde

Los sistemas electrocatalíticos de interés fueron obtenidos mediante la modificación superficial de la red fibrilar de la espuma de níquel comercial, partiendo de la hipótesis que tanto el incremento de su área superficial y la inserción de nanoestructuras bimetálicas optimizan el comportamiento electrocatalítico sobre la HER ^{11,53,94,111}. En este sentido, las matrices o electrodos bases utilizados fueron espumas de níquel comercial (NiF) y su modificación superficial se alcanzó mediante el tratamiento ácido con ácido clorhídrico (NiF_A), para lograr la exposición de una superficie metálica y porosa de mayor actividad electrocatalítica ⁹⁴. Asimismo, en busca del incremento de la electroactividad y/o estabilidad química de los sistemas en estudio se propone la inserción de nanoestructuras bimetálicas de NiMo sobre la superficie de los electrodos de NiF_A, aplicando dos técnicas de síntesis químicas. La primera, se centra en el proceso de nucleación – crecimiento de nanoestructuras a partir de la reducción química de uno o más precursores metálicos (síntesis sol-gel), pero ejecutada en presencia de la superficie sólida de los electrodos NiF_A, con el objetivo que el proceso de nucleación se realice sobre la fase sólida (nucleación heterogénea) ⁹⁹. Además, se ha reportado que la inserción de nanoestructuras de NiMo sobre matrices de espuma de Ni puede ser realizada mediante electrodeposición galvanostática, aplicando una corriente de reducción constante e igual a 10 mA; con el objetivo de promover la nucleación electroquímica en la superficie de las matriz ^{94,111}.

1.2. Técnicas electroquímicas acopladas

1.2.1. Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)

La presente técnica nace del acoplamiento de la instrumentación electroquímica y de la espectrometría de masas, con el objetivo de detectar en tiempo real especies gaseosas y/o volátiles generadas en una interfaz electroquímica; de esta manera se asocian el valor de la

corriente registrada y presente a una proceso redox a la presencia de una especie química mediante su relación (m/Z), lo cual, permite postular las etapas de un mecanismos redox ^{116,117}. Un aspecto que condiciona el desempeño de un espectrómetro de masas diferencial electroquímico (DEMS) sobre una reacción electroquímica particular, es el diseño de la celda DEMS. Por ende, la evolución de la técnica y sus alcances se encuentran íntimamente ligadas a las características de la celda. Instrumentalmente, un espectrómetro DEMS está compuesto por una celda electroquímica, una membrana de intercambio de politetrafluoroetileno (PTFE) y un sistema de vacío conectado a un espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS) (Fig.3) ^{118,119}.

Específicamente, la celda electroquímica presenta un arreglo de tres electrodos, con la particularidad que el electrodo de trabajo se encuentra dispuesto en las cercanías de la membrana de PTFE, de tal manera que los productos y/o subproductos gaseosos o volátiles generados en la interfaz electródica son arrastrados a través de la membrana microporosa e hidrofóbica de PTFE. De esta manera, las condiciones hidrostáticas de la celda electroquímica pueden ser separadas de las condiciones de alto vacío que requiere el QMS. Para alcanzar las condiciones de alto vacío es necesario un sistema diferencial de bombas, que garantice la detección de las especies volátiles generadas electroquímicamente. Las especies volátiles permeables a la membrana son detectadas de manera inmediata por el QMS, registrándose la corriente iónica asociada a su señal masa/carga (m/Z) ¹²⁰⁻¹²². Entre los diversos diseños de celdas electroquímicas para espectrómetros DEMS se destaca el diseño clásico, el de película delgada y el capilar.

El electrodo de trabajo puede ser elaborado mediante el recubrimiento del material electroactivo sobre la membrana de PTFE como una tinta o una capa fina; mientras que los electrodos de referencia y contraelectrodo son posicionados al interior de la celda de vidrio ^{116,123-125}. Entre las ventajas se destaca un corto tiempo de respuesta ($< 0,1$ s) y su alto rendimiento de detección, igual a 0,5 para electrodos de trabajo tipo tinta y de 0,9 en electrodos de trabajo de capa fina ^{117,120}. Siendo ambos parámetros dependientes de la distancia presente en el transporte de las especies generadas desde la interfaz electródica hasta la cámara de vacío. La existencia de procesos competitivos durante la generación de las especies volátiles, tales como, la evaporación y la adsorción de especies reactantes sobre la superficie del electrodo pueden alterar el equilibrio de la reacción redox. Por lo que, reacciones redox limitadas por

difusión pueden presentar una caída en la corriente iónica detectada durante el tiempo de análisis 126,127 .

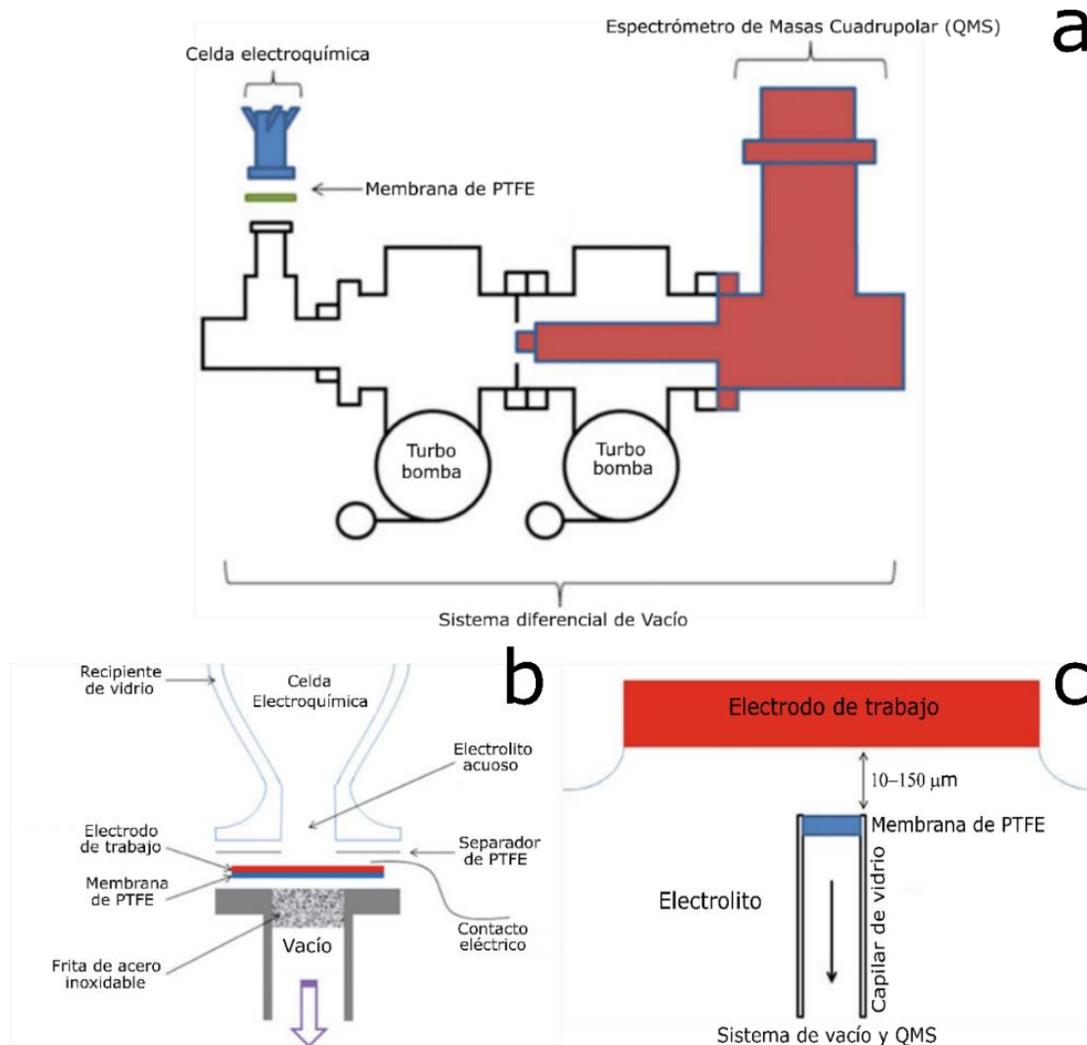


Figura 3: Esquema de un espectrómetro de masas diferencial electroquímico y sus componentes. Configuración de la celda electroquímica DEMS (b) clásica y (c) capilar ^{117,120}.

1.2.2. Espectroelectroquímica Raman (Raman-SEC)

Es una herramienta de análisis muy versátil aplicada al estudio de interfaces electroquímicas, el desarrollo de mecanismos de reacción, la caracterización de electrocatalizadores, el estudio de procesos redox, entre otros campos de investigación^{128,129}. La capacidad de esta técnica acoplada de análisis se centra en el registro de cualquier proceso de transferencia de carga superficial a medida que se reporta la dispersión Raman de cualquier cambio químico, en tiempo real^{128,130}.

Instrumentalmente, el espectrómetro Raman-SEC está conformado por un sistema de tres electrodos compacto soportado sobre un electrodo de carbón serigrafiado comercial¹³¹, por lo cual, permite el estudio de sistemas electroactivos en forma de pastas, tintas o polvos. En contraste, el estudio de sistemas monolíticos tipo espumas se encuentra restringido por esta clase de disposición electroquímica. En este sentido, se describe las modificaciones realizadas a la celda espectro-electroquímica para un correcto análisis de los materiales en estudio (Fig. 4).

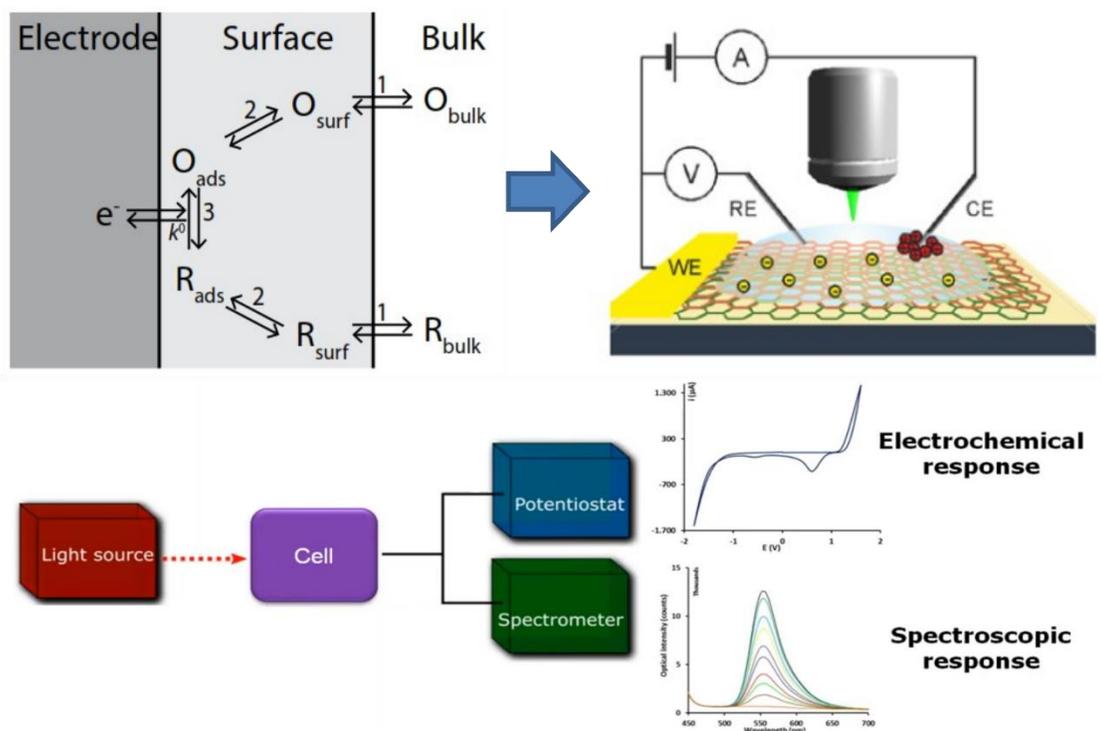


Figura 4: (Sup.) Procesos electroquímicos detectados mediante la técnica Raman-SEC. (Inf.) Esquema del proceso de análisis en un sistema acoplado Raman-SEC¹³².

1.3. Técnicas Electroquímicas Convencionales

1.3.1. Voltamperometría Cíclica

El comportamiento electroquímico en la interfaz electrodo/electrolito puede ser estudiado mediante el registro de la corriente generada al variar el potencial aplicado sobre esta en el tiempo. Naturalmente este método de análisis presenta una sola dirección para el potencial aplicado, generando una densidad de especies oxidadas o reducidas en la vecindad de la superficie del electrodo, las cuales pueden ser restauradas a medida que se invierte la dirección del barrido de potencial, a esta técnica en la que hace uso de un doble barrido de potencial se le conoce como voltamperometría cíclica (Fig. 5) ¹³³⁻¹³⁷.

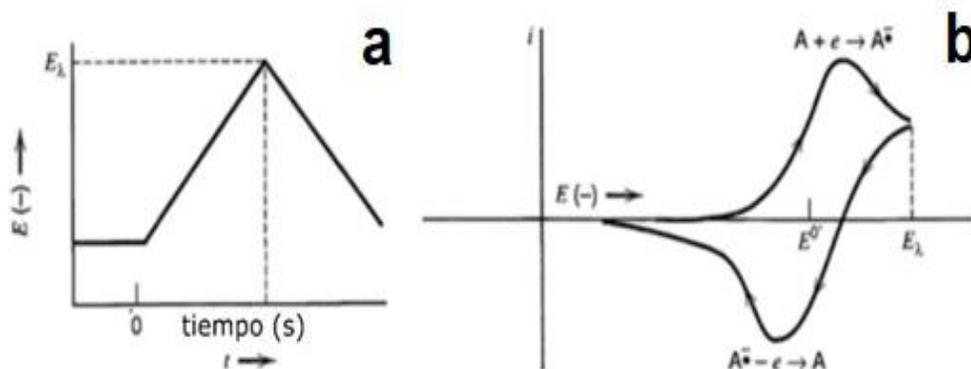


Figura 5: (a) Barrido de potencial cíclico. (b) Voltamperometría cíclica resultante ^{137,138}.

El cambio en la dirección del barrido de potencial aplicado en el tiempo puede ser descrito a través de las siguientes ecuaciones:

$$E = E_i - vt \quad (0 < t \leq \lambda) \dots (\text{Ec. 1})$$

$$E = E_i - 2v\lambda + vt \quad (0 < t \leq \lambda) \dots (\text{Ec. 2})$$

En donde a tiempo $t = \lambda$, se genera una inversión en la dirección del potencial aplicado a una velocidad de barrido v , igual o distinta a la presentada por la primera etapa de análisis. Dos parámetros de interés en el análisis de las curvas E-i son la relación entre la corriente anódica y catódica $\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$ y la variación entre sus respectivos potenciales $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$, dado

que permiten intuir el tipo de comportamiento redox en la superficie del electrodo, por ejemplo, para un comportamiento *nersntiano* el valor de $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$, sin importar el potencial de decaimiento de la corriente catódica o anódica E_λ .

Por otra parte, en un sistema del tipo *nersntiano* ΔE_p adquiere un valor igual o aproximado a $\frac{59}{n}$ (mV) a 25°C, permitiendo calcular n o el número de electrones transferidos en un proceso redox. El uso de la voltamperometría cíclica también se extiende al análisis del comportamiento capacitivo de los sistemas electroquímicos, para lo cual, se registran las corrientes en una región de potencial en la cual, la carga eléctrica transita en la interfaz electrodo-electrolito sin presencia de una transferencia de carga, a esta región también se le denominada *región capacitiva*. Y dado que esta interfaz adquiere el comportamiento de un capacitor, el valor de la cantidad de carga que puede acumular se rige por la siguiente ecuación, $C = \frac{q}{E}$ en donde C, es la capacitancia en faradios (F). Siendo, E, el potencial aplicado (V) y q, la carga almacenada (μC). La importancia de estos valores está ligada a la naturaleza de la doble capa eléctrica formada en la interfaz electrodo-electrolito. La polarización de carga hacia la interfaz electroquímica puede ser modelada como un circuito en serie, conformado por la resistencia de la solución electrolítica (R_s) y el capacitor de la doble capa (C_d).

1.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Esta técnica permite analizar los procesos electroquímicos mediante la aplicación de un potencial (E) constante en módulo, pero variable en frecuencia. Para lo cual, el potencial aplicado es considerado como un fasor o un vector de frecuencia angular variable (ω) y es expresado mediante ¹³⁹⁻¹⁴¹.

$$E = E(\omega t) \dots \text{(Ec. 3)}$$

En tal sentido, el sistema perturbado registrará una corriente igualmente variable en frecuencia y desplazada un ángulo, θ conforme la expresión:

$$I = I(\omega t + \theta) \dots \text{(Ec. 4)}$$

De este modo se define la impedancia $Z(\omega)$, como la relación entre $E(\omega)/I(\omega)$, expresado por:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega t)}{I(\omega t + \theta)} = Z \frac{(\omega t)}{(\omega t + \theta)} \dots \text{(Ec.5)}$$

Dependiendo de la complejidad del sistema electródico la impedancia electroquímica puede ser calculada mediante las siguientes expresiones ^{139,140}:

- i. Para un circuito formado por una resistencia (R)

$$Z(\omega) = Z' = R \dots \text{(Ec. 6)}$$

- ii. Para un circuito formado por un capacitor (C), donde $j = \sqrt{-1}$

$$Z(\omega) = jZ'' = \frac{-j}{\omega C} \dots \text{(Ec. 7)}$$

- iii. Para un circuito en serie RC

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = R - \frac{j}{\omega C} \dots \text{(Ec. 8)}$$

- iv. Para un circuito en paralelo R/C

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} + \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \dots \text{(Ec. 9)}$$

Así mismo el ángulo de desfase θ puede ser calculado mediante la Ec.10:

$$\theta = \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \dots \text{(Ec.10)}$$

Por lo tanto, si se considera el cargado de la doble capa en la interfaz electrodo-electrolito como un circuito RC , el valor de su impedancia podrá ser calculado mediante la Ec. 8, mientras que el valor de la doble capa eléctrica (C_{dl}) se expresada por la Ec. 7 y la impedancia de la solución electrolítica por la Ec. 6. Ciertamente, los diversos sistemas electroquímicos presentan una complejidad superior a la de un modelo RC y se encuentran compuestos por otros elementos de circuitos, tales como el modelo de circuito $R-(R/C)$ que permite asociar el proceso de transferencia de carga al circuito general (circuito de Randles) o considerar el proceso de transferencia de masa, representado comúnmente por una impedancia de control difusional o impedancia de Warburg (Z_w), ambos modelos son representados de acuerdo a la Ec. 11 y Ec. 12, respectivamente ^{139,140,142,143}:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = R_s + \frac{R_{TC}}{1 + \omega^2 C_{DC}^2 R_{TC}^2} + \frac{j\omega C_{DC} R_{TC}^2}{1 + \omega^2 C_{DC}^2 R_{TC}^2} \dots \text{(Ec. 11)}$$

Donde, se representa la resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) y la capacitancia de la doble capa (C_{DC}).

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{TC} + Z_w} + j\omega C_{DC}} \dots \text{(Ec. 12)}$$

Siendo, Z_w la impedancia de Warburg la cual se representa como una impedancia compleja, de acuerdo con ¹⁴⁴:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{0.5}} - j \frac{\sigma}{\omega^{0.5}} \dots \text{(Ec. 13)}$$

Y cuyo coeficiente de Warburg está representado por σ ,

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{(D_{Ox})^{0.5} C_{Ox}^*} + \frac{1}{(D_{Red})^{0.5} C_{Red}^*} \right] \dots \text{(Ec. 14)}$$

Donde A es el area del electrodo, n número de electrones trasferidos, F la constante de Faraday, D_i la constante de difusión y C_i^* la concentración de la solución. De esta manera cada región presente en un diagrama Nyquist describe un subproceso electroquímico en un sistema electródico (Fig. 6). La capacitancia de la doble capa, la resistencia de la solución (R_s) y la resistencia por transferencia de carga (R_{TC}) son registradas a altas frecuencias en la región de control cinético; mientras que la impedancia por difusión (Z_w) es registrada en la región de control por transporte de masa, ambas descritas como un circuito equivalente.

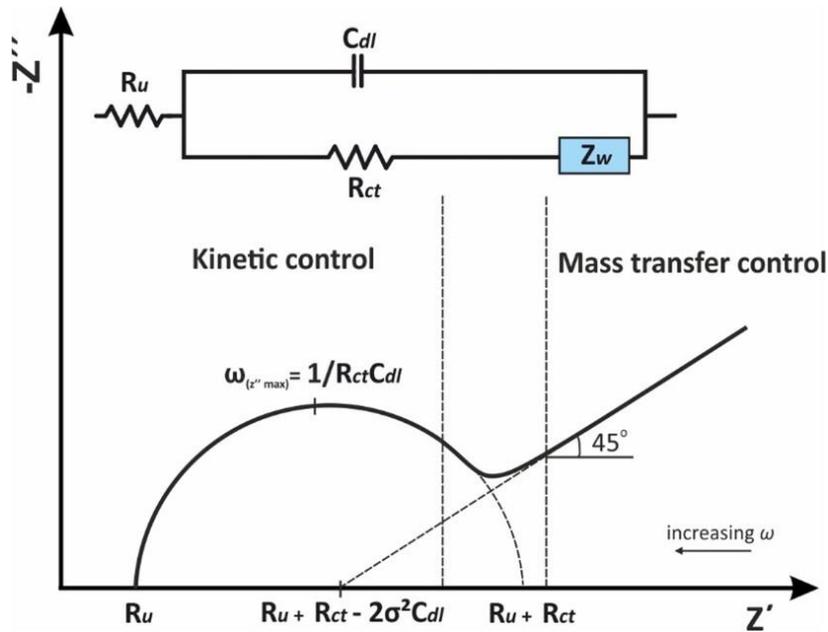


Figura 6: Circuito equivalente tipo Randles del diagrama anterior ^{140,144}.

Por otra parte, una interfaz electroquímica no ideal puede ser descrita mediante un Modelo de Línea de Transmisión (MLT) en la cual, la resistencia eléctrica (R_e) de la fase sólida es descrita como primera cadena de elementos de circuito unida en paralelo a una segunda cadena, que representa la resistencia iónica de la fase líquida al interior de los poros ($R_{ion,p}$) en serie a una resistencia propia del electrolito ($R_{ion,s}$)¹⁴³⁻¹⁴⁵ De esta manera, parte de la corriente eléctrica se convierte en corriente iónica mediante una resistencia no-lineal de polarización (Z) situada entre ambas cadenas de resistencias (Fig. 7)^{144,145}.

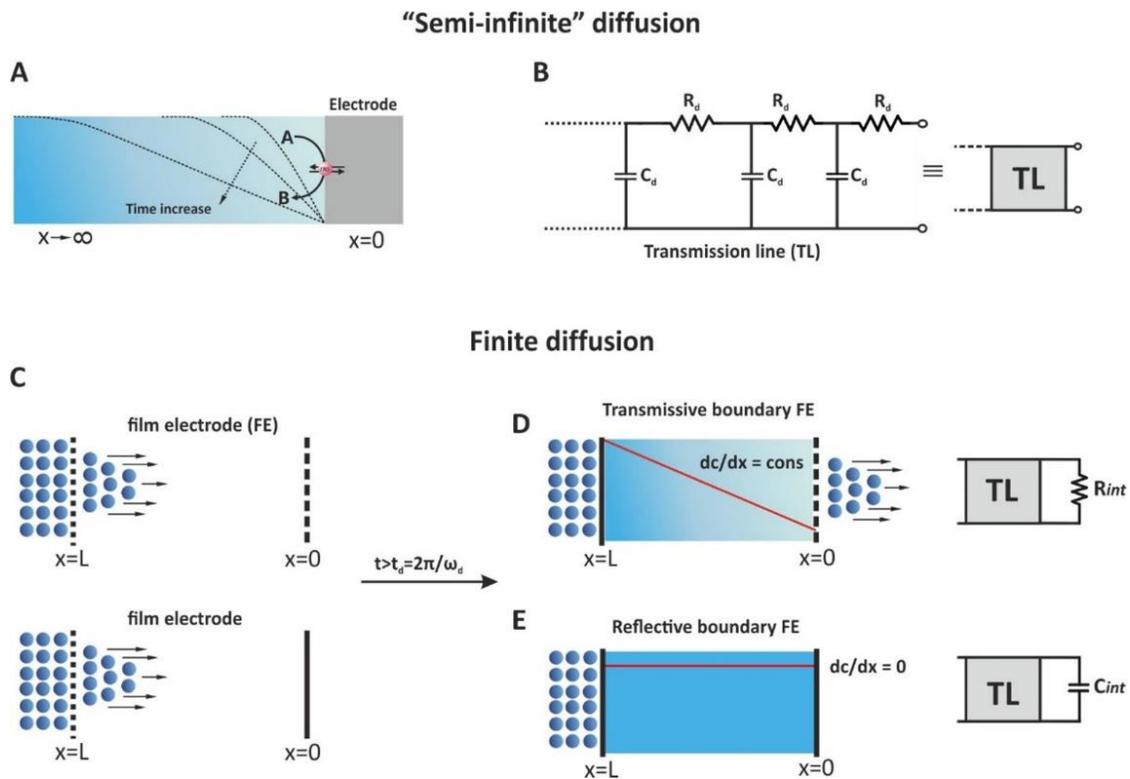


Figura 7: Representación de un electrodo poroso mediante el Modelo de Línea de Trasmisión (TL)¹⁴⁴.

Cuando un proceso electródico muestra una regularidad en el tiempo, su comportamiento puede ser descrito mediante ciertos elementos de circuito, tales como, un resistor (R), un capacitor (C), un inductor (L) o la mezcla de estos, tal como se mencionó previamente. Sin embargo, si el proceso electródico muestra un comportamiento no ideal en un rango de frecuencia, se enuncia que existe una dispersión en la constante de tiempo del elemento de circuito que lo representa¹⁴³.

La no-idealidad de una respuesta EIS puede ser asociada a la heterogeneidad superficial que presenta un electrodo, y ser representada por diferentes elementos de circuito, tales como, un elemento de fase constante (Q), un elemento Warburg (W), elemento de difusión finita (M) u otro, dependiendo del rango de frecuencia en cual se registre ^{144,146}. Particularmente, un elemento de fase constante (Q) intenta describir las respuestas no-ideal en un elemento de circuito Q , y es usualmente observado como una recta a ángulos de fase inferiores a 90° , asimismo al estar en paralelo a una resistencia (R) se registra como semicírculo asimétrico o una elipse; en contraste al semicírculo atribuido a un circuito $R|C$ ideal. Por otra parte, la expresión matemática que describe este elemento es una generalización de la impedancia de un capacitor ^{144,146,147}.

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \dots \text{(Ec. 15)}$$

Donde, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular, α es una constante adimensional y $j = \sqrt{-1}$. Si $\alpha = 1$ el elemento Q se comporta como un capacitor ideal, si $\alpha = 0$ se asemeja a una resistencia y si $\alpha = -1$ el elemento funciona como un inductor ^{144,148}. Su aplicación mejora el ajuste no-lineal complejo de la impedancia real o imaginaria en función de la frecuencia, sin embargo, al ser un ajuste empírico su uso no está libre de ambigüedad (Fig. 8).

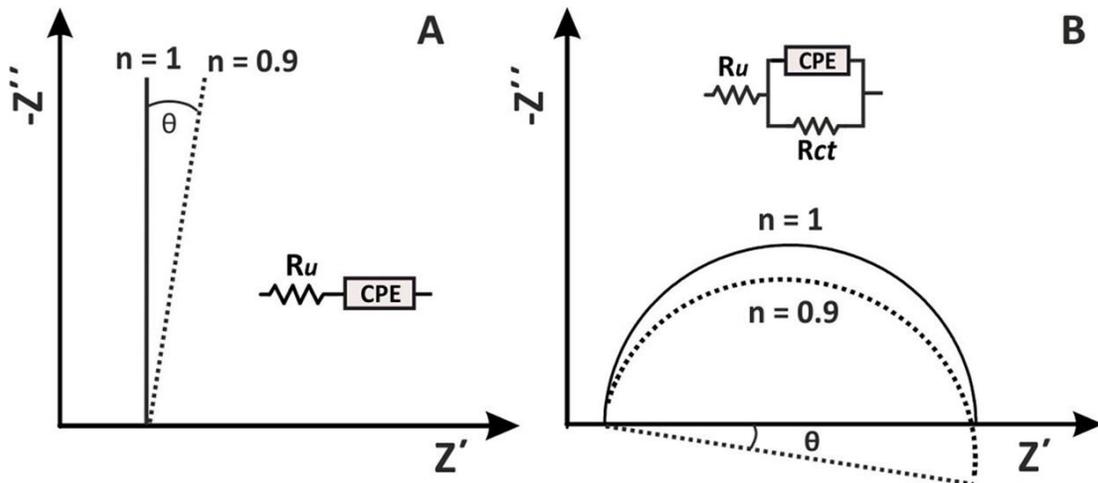


Figura 8: Diagrama Nyquist de un (a) elemento de fase constante (Q) y un (b) circuito equivalente R - $R|Q$ ^{144,146}.

Tal como se describió anteriormente, un elemento Warburg (W) describe la difusión semi-infinita de los iones en solución a través de la superficie de un electrodo (Fig. 9). La Ec. 13 y Ec. 14 expresan dependencia de la impedancia de Warburg (Z_w) con las constantes de difusión (D_i) y la concentración (C_i) de las especies oxidantes y reductoras. Asimismo, un elemento Warburg (W) puede ser interpretado como un elemento de fase constante especial cuya constante adimensional (α) es igual a 0.5; y representado a través del modelo de TL en el cual, la carga iónica es almacenada a partir de una gradiente de concentración a lo largo de una cadena de capacitores ^{140,144}.

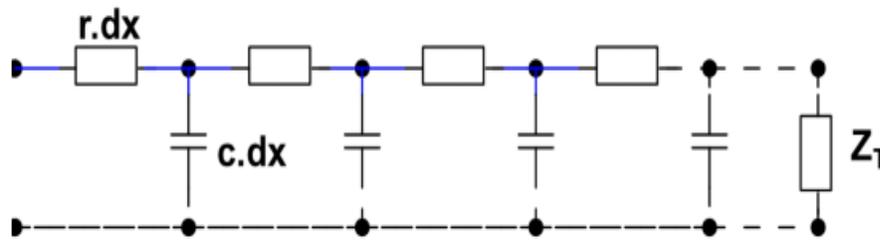


Figura 9: Representación del elemento Warburg para condiciones de difusión semi-infinita a través del Modelo de Línea de Trasmisión ^{144,149,150}.

Experimentalmente, la impedancia de Warburg (W) es reconocida a bajas frecuencias en un diagrama Nyquist como una línea recta de 45° y usualmente puede ser representada en serie a una resistencia por transferencia de carga o en paralelo a un capacitor de doble capa ¹⁴⁴. Por otra parte, en diferentes sistemas las condiciones de difusión semi-infinita no son garantizadas y por ende, la expresión matemática de la impedancia de Warburg (W) debe incluir los efectos de una difusión finita. En este caso, la impedancia por difusión es representada por un elemento de difusión finita o Warburg finito (M) y expresada mediante ¹⁵⁰:

$$Z_w(\omega) = \frac{RT}{An^2F^2c} \cdot \frac{\coth\coth\sqrt{\frac{j2\pi F}{D}} \cdot l^2}{\sqrt{j2\pi FD}} \dots \text{(Ec. 16)}$$

Y que para fines de simulación puede ser redefinida como:

$$Z_w(\omega) = R_{d1} \cdot \frac{\coth\coth\sqrt{\tau_{d1}j2\pi F}}{\sqrt{\tau_{d1}j2\pi F}} \dots \text{(Ec. 17)}$$

Donde R_{d1} y τ_{d1} son constantes de ajuste no-lineal de la resistencia (R_{Dl}) y la frecuencia limite (f_{Dl}) conforme a:

$$R_{Dl} = \frac{R_{d1}}{3} \dots (\text{Ec. 18})$$

$$f_{Dl} = \frac{3,88}{2\pi\tau_{d1}} \dots (\text{Ec. 19})$$

Ambos parámetros pueden ser estimados a partir del diagrama Nyquist (Fig. 10) y su comportamiento a bajas frecuencias se asemeja a una resistencia de difusión finita en serie con un capacitor interno. Mediante estos elementos de circuito es posible modelar la distribución de corriente al interior de un poro cilíndrico de profundidad definida ^{143,144,150}. Y por ende, teorizar diferentes sistemas electrónicos de difusión finita, tales como soportes porosos para la intercalación de iones litio, electrocatalizadores metálicos y no-metálicos, supercondensadores, pseudo condensadores, entre otros ^{143,150}.

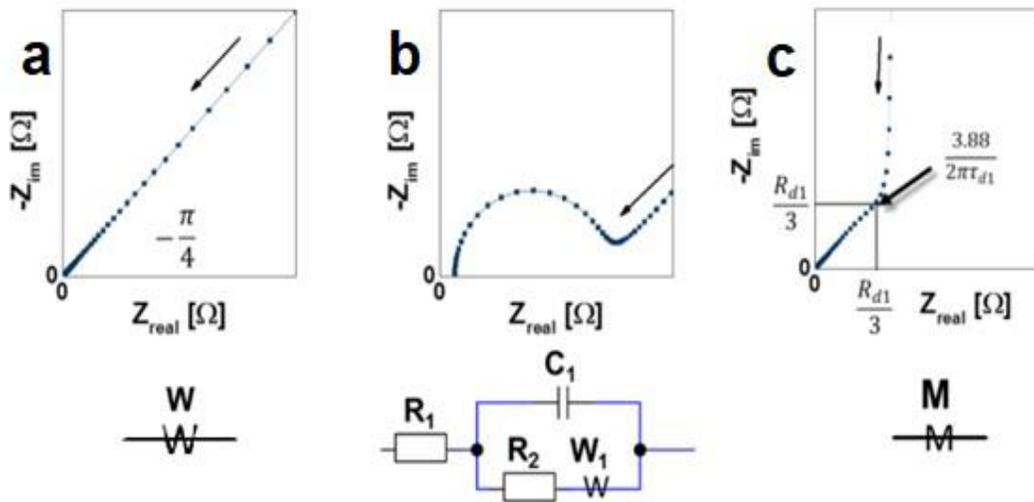


Figura 10: (a) elemento Warburg para una difusión semi-infinita, (b) un circuito equivalente R-C|(R-W) o de Randles y (c) un elemento difusión finita (M) ^{143,144}.

1.4. Principales técnicas de análisis fisicoquímico

1.4.1. Difracción de Rayos X

Permite el estudio cristalográfico de sistemas sólidos, en la determinación del tipo de fase cristalina, los planos preferenciales de orientación, y cuantificar diferentes parámetros estructurales, tales como, la distancia interplanar, el tamaño promedio de cristalita, el grado de cristalinidad, entre otros ^{151,152}. Por ejemplo, un sistema policristalino compuesto por diferentes

planos cristalográficos registrará un grupo de picos de difracción asociados a los planos predominantes de difracción en posiciones específicas de difracción (2θ) (Fig. 11). El perfil de los picos de difracción puede ser atribuida a factores que alteran la microestructura de la muestra. Por ejemplo, un ensanchamiento del pico de difracción es asociado a una reducción del paso de difracción, es decir al tamaño del cristal. Así mismo, un desplazamiento de pico a menores ángulos de difracción es atribuido a un aumento de la distancia interplanar por efecto de una deformación uniforme en la red cristalina y viceversa. Esta clase de perfiles es apreciable cuando un arreglo cristalino periódico presenta defectos de red puntuales, lineares, planares o dopajes; así como, cuando se analizan sistemas amorfos, cuyo orden es de corto alcance ^{151,153,154}. Cuantitativamente, la técnica de difracción de rayos X permite estimar las dimensiones de la cristalita que compone un arreglo policristalino. Para lo cual, se asume que cada átomo dispersa la radiación incidente de manera independiente y que la radiación dispersada no interactúa con otros átomos, así mismo, esta aproximación no depende del tipo de átomos que componen el cristal, el factor estructural de reflexión o el coeficiente de absorción.

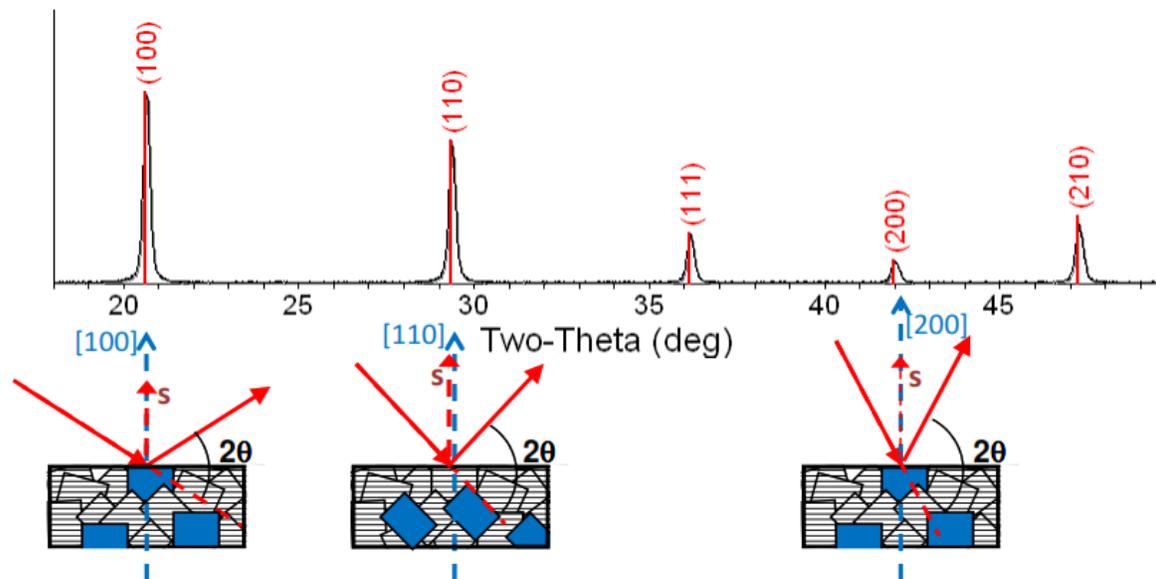


Figura 11: Correlación entre los planos cristalográficos y sus correspondientes picos de difracción ¹⁵⁴.

De esta manera, se enuncia que el ancho medio del pico de máxima difracción (FWHM) es inversamente proporcional al tamaño de cristalita (D), conforme a la siguiente expresión ¹⁵²;

$$FWHM = (k \cdot \lambda) / (D \cdot \cos\theta) \dots \text{(Ec. 21)}$$

Donde, k es la constante de forma o de Scherrer (0,94, simetría cúbica), λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1,5418 Å, CuK_α) y θ es el ángulo de difracción de Bragg. Ciertamente, el uso de la ecuación de Scherrer es extensivo en el estudio estructural de sólidos policristalino debido a que permite cuantificar el grado de cristalinidad de un sistema sólido; sin embargo, debe considerarse que en base a las suposiciones que implica la deducción de la ecuación de Scherrer, ciertos reportes restringen su aplicación a sistemas policristalinos con dimensiones superiores a los 200 nm y/o en ángulos de difracción en el rango de 20 a 80°^{152,154}.

1.4.2. Microscopia electrónica de barrido de efecto de campo (FE-SEM)

La interacción de un haz de electrones sobre los átomos superficiales de una superficie permite un análisis topológico de una superficie sólida mediante. Específicamente, un haz de electrones provenientes de un cátodo de emisión de campo (FE-SEM) son acelerados por un voltaje de 1 a 50 kV, colimados y condensados en un sistema de lentes magnéticas, para el análisis de la superficie en estudio. Los electrones emitidos de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, pueden ser electrones secundarios, de retro dispersión o electrones Auger. Particularmente, en los electrones secundarios y de retro dispersión son usados en el análisis topográfico de la superficie¹⁵⁵⁻¹⁵⁷.

1.4.3. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Mediante la detección de los rayos X emitidos por la muestra es posible estimar composición química relativa (% atómico o % masa), esta técnica generalmente acoplada a la microscopía electrónica de barrido es conocida como espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. En principio, los electrones de las capas internas de un átomo pueden ser extraídos al interactuar con partículas de alta energía, generando la formación de un hueco que es llenado por un electrón localizado en capas mucho más externas, generando la emisión de un fotón de rayos X, y cuya energía es característico para cada elemento que compone la muestra^{155,158}.

CAPITULO II

2. Procedimiento experimental

Se describen los métodos de síntesis aplicados en la obtención de electrocatalizadores no-nobles de *Ni* o *Ni_xMo* soportados en matrices de espuma de Ni activadas (NiF_A), así como, las técnicas de análisis fisicoquímico y electroquímico utilizadas en el registro de sus características morfológicas, cristalográficas y de composición; y de sus propiedades termodinámicas y electrocatalíticas sobre la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

2.1. Catalizadores tipo-espuma de Ni

Las espumas de Ni (NiF) de 2,0 mm de espesor ($\geq 99,8\%$, TMAX) y un área específica promedio de $21,7\text{ cm}^2\text{ g}^{-1}$ fueron segmentadas en piezas de $5,0\text{ cm}^2$, para luego ser lavadas con acetona ($\geq 99,85\%$, Merck) y secadas a temperatura ambiente.

Cada pieza de NiF fue activada químicamente mediante una decapado anhidro y asistido por ultrasonido. El proceso se realizó en dos etapas: (i) decapado en $\text{HCl } 3,0\text{ mol L}^{-1}$ () en un baño de ultrasonido durante 15 min., y (ii) las piezas tratadas en el baño ácido son sumergidas en un nuevo baño de etanol absoluto () durante 15 min, adicionales. Finalmente, las espumas se secaron a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, y se rotularon como espumas de Ni activadas (NiF_A) (Fig. 12) ^{51,159,160}.

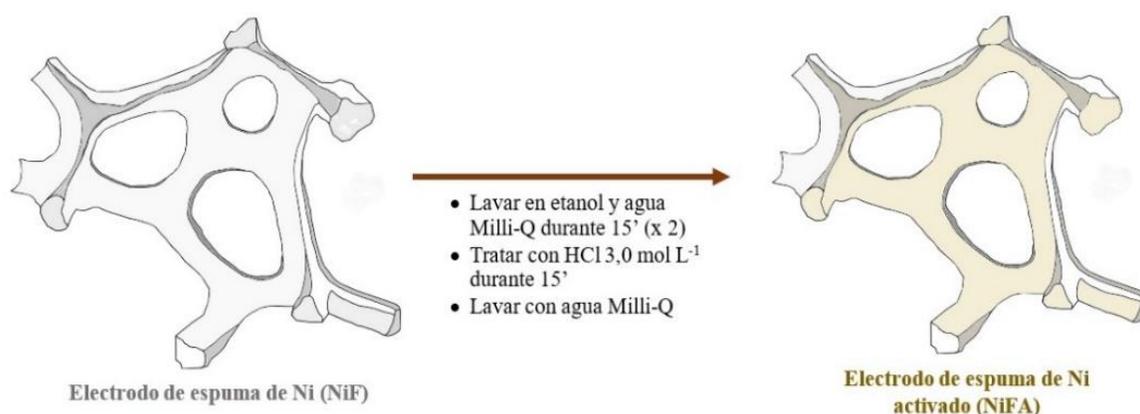


Figura 12: Esquema de proceso de activación química de los electrodos de espuma de Ni.

2.2. Catalizadores tipo-espuma decorados con NEs de Ni o NiMo

En el siguiente apartado se describe el proceso de decorado de las matrices de NiF_A con nano y/o micropartículas de Ni o NiMo mediante la reducción química de sus respectivas disoluciones precursoras^{92,94,111}.

2.2.1. Catalizadores tipo-espuma de Ni/NiF_A

En primera instancia, se insertó nano y/o micropartículas de Ni sobre las matrices de NiF_A . Para lo cual, se sumergieron diversas piezas de NiF_A en 10 mL de una disolución precursora de 0,405 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 mg de Ni^{2+}) y 0,267 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 100 mL de KOH con un pH ~ 11. La temperatura de la disolución fue regulada a 60, 70 u 80 °C previa a la adición de 4,57 mg de NaBH_4 . La etapa de reducción química se llevó a cabo durante 15 min en un vaso de precipitado parcialmente sellado (Fig. 13).

2.2.2. Catalizadores tipo-espuma de NiMo/NiF_A

Análogamente, se realizó la inserción de nano y/o micropartículas de Ni_xMo sobre las matrices de NiF_A ⁶⁶, para lo cual, se preparó una disolución precursora con una proporción en masa de 5:95 de Mo:Ni, a partir de 0,385 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,0129 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0,267 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 100 mL de KOH con un pH ~ 11. La etapa de reducción química se realizó a 60, 70 y 80 °C y en presencia de NaBH_4 como agente reductor, durante 15 min y en un envase parcialmente sellado (Fig. 13).

Finalizada la etapa de reducción, las muestras fueron lavadas con agua Milli-Q, secadas a temperatura ambiente y etiquetadas como Ni60 – 80/ NiF_A y NiMo60 – 80/ NiF_A , en relación con la temperatura aplicada.

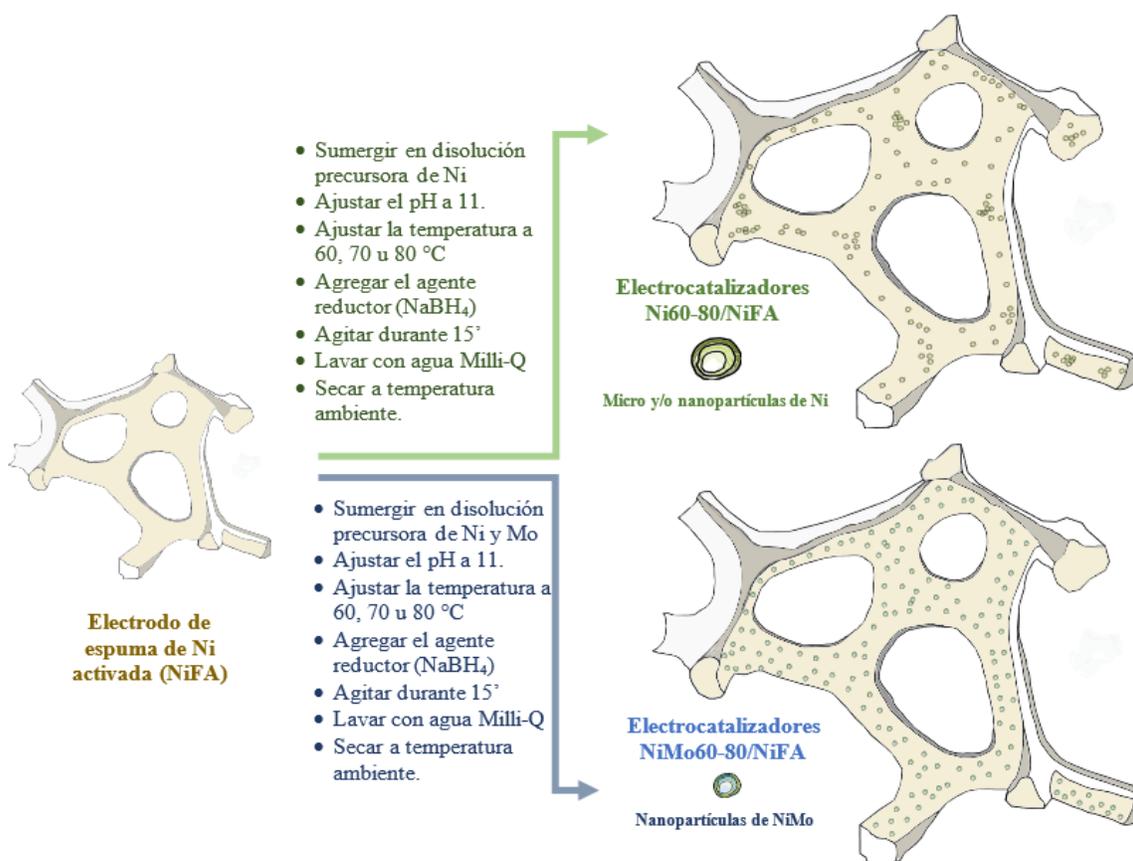


Figura 13: Esquema de síntesis de electrocatalizadores de Ni60-80/NiF_A y NiMo60-80/NiF_A.

2.3. Caracterización Físicoquímica

2.3.1. Análisis morfológico y cristalográfico

Las características morfológicas de los electrodos de NiF, NiF_A, Ni60-80/NiF_A y NiMo60-80/NiF_A obtenidos por reducción química se observaron a través de un microscopio electrónico de barrido, EVO 15, SEIZZ (Servicio General de Apoyo a la Investigación, ULL) y un SU8230, Hitachi (Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología, UNI).

Así mismo, se realizó un análisis semicuantitativo de la composición existente en cada electrodo mediante un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX), Oxford X-MAX. Por otra parte, las propiedades cristalográficas fueron observadas en un rango de 10 a 100° de

ángulo de difracción (2θ) mediante la incidencia de un haz de rayos X ($\lambda = 0,15406$ nm) emitidos por un cátodo de Cu- K_{α} a 40 kV y 20 mA presente en un difractorómetro PANalytical X'Pert-Pro.

2.3.2. Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

Una porción de 1,0 mg de los electrocatalizadores NiMo60/NiF_A, NiMo70/NiF_A o NiMo80/NiF_A fue sumergido en 1,0 mL de HNO₃ al 70 % v/v (o 16,8 mol L⁻¹) y se disolvió mediante ultrasonido durante 15 min. Esta disolución primaria fue diluida por duplicado en una proporción de 1:100 en HNO₃ al 2,0 % v/v y dispuesta para la detección de la concentración de Ni y Mo mediante un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), Agilent 7900.

En este sentido, se tomó un segmento de 1,0 mg de los electrocatalizadores NiMo60/NiF_A, NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A, sintetizados previamente por reducción química, y se sumergió en 1,0 mL de HNO₃ al 70 % v/v (o 16,8 mol L⁻¹).

$$C_0 = \frac{1000 \cdot \rho_{HNO_3} \cdot V\%}{M_{HNO_3}} \left(\frac{mol}{L} \right) \dots \text{(Ec. 22)}$$

$$C_0 = \frac{1000 \cdot 1.51 \cdot 0.7}{63.01} \left(\frac{mol}{L} \right) \dots \text{(Ec. 23)}$$

$$C_0 = 16.8 \text{ mol L}^{-1} \dots \text{(Ec. 24)}$$

La muestra fue disuelta por completo al tratarla por ultrasonido durante 15 min, de esta manera se obtuvo 1,0 mL de NiMo60, NiMo70 o NiMo80/NiF_A en HNO₃ al 70 % v/v (o 16,8 mol L⁻¹). Para reducir la concentración de la matriz de HNO₃ al 2 % (0,48 mol L⁻¹) se determinó el volumen a utilizar de la disolución preparada, para obtener 1,0 mL de NiMo60, NiMo70 o NiMo80/NiF_A en HNO₃ al 2 % v/v.

$$V_0 C_0 = V_f C_f \dots \text{(Ec. 25)}$$

$$V_0 (16.8 \text{ M}) = (1 \text{ mL}) (0.48 \text{ M}) \dots \text{(Ec. 26)}$$

$$V_0 = 28.6 \mu\text{L} \dots \text{(Ec. 27)}$$

Por lo tanto, se diluyeron 28,6 μL de la solución matriz de NiMo60, NiMo70 o NiMo80/NiF_A en HNO₃ al 70 % v/v (que contiene 28,6 μg de la muestra disuelta) en 1,0 mL de agua, para obtener 1,0 mL de NiMo60, NiMo70 o NiMo80/NiF_A en HNO₃ al 2 % v/v (*primera*

dilución). De esta manera, la concentración de la primera dilución será igual a $28.6 \cdot 10^3 \mu\text{g}$ de muestra/ L de HNO_3 al 2 % (o $28,6 \cdot 10^3 \text{ ppb}$).

$$C_{1\text{era dilución}} = \frac{28.6}{1} \left(\frac{\mu\text{g de muestra}}{\text{mL de HNO}_3 \text{ al } 2\%} \right) \dots \text{(Ec. 28)}$$

$$C_{1\text{era dilución}} = 28.6 \cdot 10^3 \left(\frac{\mu\text{g de muestra}}{\text{L de HNO}_3 \text{ al } 2\%} \right) = 28.6 \cdot 10^3 \text{ ppb} = 28,6 \text{ ppm} \dots \text{(Ec. 29)}$$

Para determinar la proporción de Mo:Ni, existente en la superficie de cada electrodo, es requerido reducir la concentración de la primera dilución, y equiparar el rango de concentración (en ppb) de ambas especies metálicas. Se tomaron 0,2 mL de la *primera dilución*, la cual contenía $5,72 \mu\text{g}$ del material disuelto, y se realizó una *segunda dilución* en 100 mL de una solución de HNO_3 al 2 % v/v, previamente preparada.

$$\text{material disuelto} = \frac{28.6}{1} \left(\frac{\mu\text{g de muestra}}{\text{mL de HNO}_3 \text{ al } 2\%} \right) * 0.2 \text{ mL de HNO}_3 \text{ al } 2\% \dots \text{(Ec. 30)}$$

Al efectuar esta *segunda dilución*, la concentración final (C_{final}) del material disuelto en HNO_3 al 2 % v/v, fue;

$$C_{\text{final}} = \frac{5,72}{100} \left(\frac{\mu\text{g de muestra}}{\text{mL de HNO}_3 \text{ al } 2\%} \right) \dots \text{(Ec. 31)}$$

$$C_{\text{final}} = 57,2 \frac{\mu\text{g de muestra}}{\text{L de HNO}_3 \text{ al } 2\%} \dots \text{(Ec. 32)}$$

$$C_{\text{final}} = 57,2 \text{ ppb} \dots \text{(Ec. 33)}$$

2.3.3. Análisis espectroscópico *ex-situ*

La detección de los grupos químicos característicos en los electrodos NiF, Ni/NiF_A y NiMo/NiF_A fue realizada por reflectancia total atenuada (ATR) sobre un cristal de diamante presente en un espectrómetro infrarrojo Bruker IFS 66/S (FTIR-ATR) y en un rango de número de onda de 500 a 4500 cm^{-1} . Asimismo, los modos vibracionales en la red cristalina de cada electrodo fueron registrados a través de un espectrómetro Raman, Metrohm-Dropsens, mediante la incidencia de un haz laser de 532,15 nm de longitud de onda, una potencia de 106 mW y en un rango de desplazamiento Raman de 100 a 4500 cm^{-1} .

2.4. Evaluación electroquímica

2.4.1. Diseño y construcción de la celda Raman-SEC

Los electrocatalizadores sintetizados son sistemas porosos conformados por una matriz de espuma de Ni, por lo cual, se diseñó y construyó una celda electroquímica capaz de alojar a los electrodos en estudio. Se consideró una reducción de las distancias entre el WE y el RE para minimizar las resistencias óhmicas e iónicas entre ambos. Específicamente, la celda está conformada de un disco de carbón vítreo (GC) en contacto con una lámina de cobre (Cu) como CE, un electrodo reversible de H₂ (RHE) como electrodo de referencia (RE), una pieza de los electrodos porosos de Ni/NiF_A o Ni_xMo_y/NiF_A (WE) conectada a un alambre de oro y anclada a través de un anillo de Teflón situado sobre la muestra (Fig. 14). Verificando la ausencia de fugas de electrolito, se procede con posicionar el haz laser, de 532 nm de longitud de onda, a una distancia máxima de 7,0 mm de la superficie del electrodo.

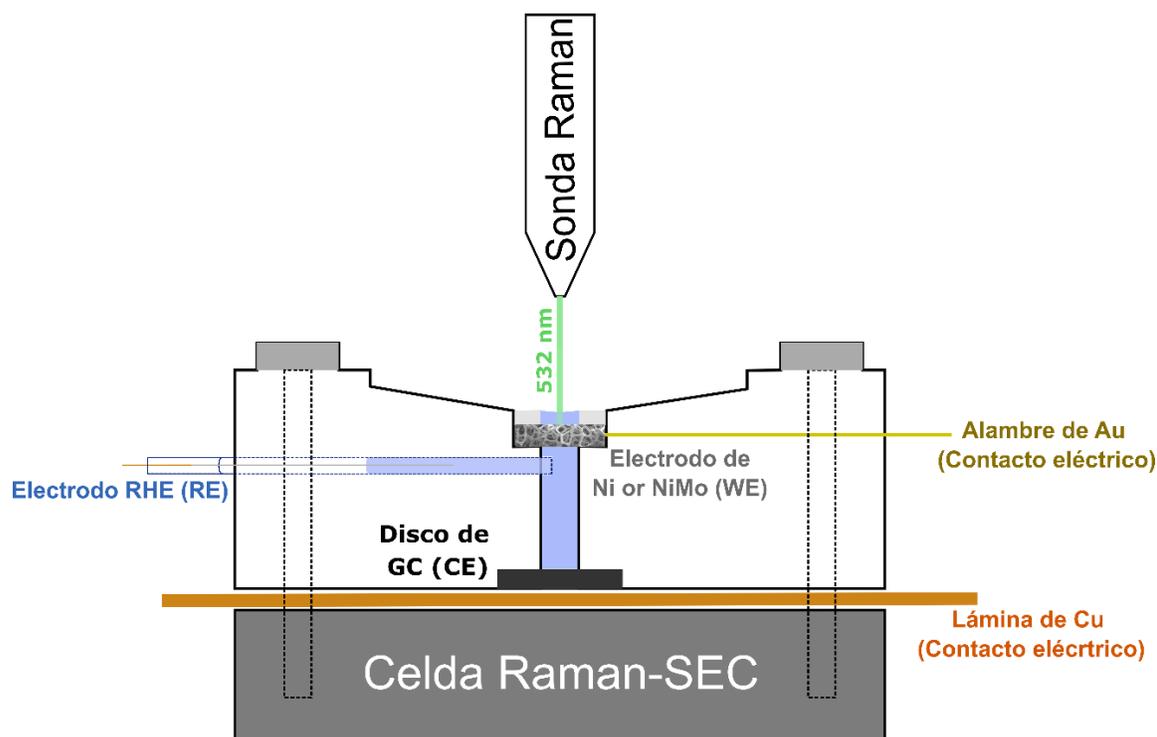


Figura 14: Esquema de la celda Raman-SEC diseñada y construida para el estudio de los materiales en estudio.

2.4.2. Diseño y construcción del *set-up* electroquímico DEMS

Considerando las características estructurales de los materiales en estudio se diseñó y construyó una versión modificada del electrodo de trabajo (WE) tipo-capilar antes de su inmersión en la celda electroquímica DEMS.

El WE tipo-capilar modificado está conformado por un capilar de politetrafluoroetileno (PTFE, Supelco), cuyo extremo de entrada de gases (*tip*) es cubierto por una membrana hidrofóbica de PTFE (Scimat) y acoplada por presión manual en la cavidad interna de un anillo de carbón vítreo (GC). La cara interna del anillo de GC reposa sobre un alambre de oro (contacto eléctrico) mientras que, en la cara externa del anillos del GC se inserta una pequeña pieza de las muestras en estudio. El contacto eléctrico entre las muestras de Ni o Ni_xMo_y y la superficie exterior de GC se lleva a cabo por presión manual y por el vacío generado en el *tip* del capilar de PTFE (Fig. 15).

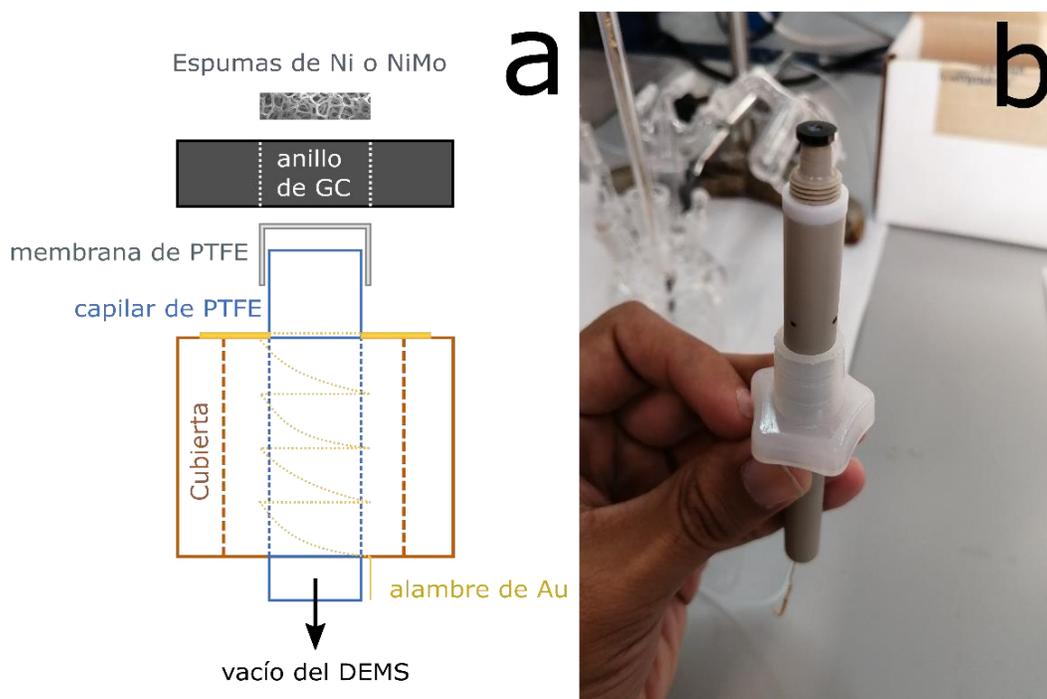


Figura 15: (a) Esquema e (b) imagen del WE tipo-capilar modificado previo al desarrollo de los análisis DEMS.

Seguidamente, se conforma un sistema de tres electrodos compuesto de un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) como RE, una barra de GC unido a un alambre de oro como CE y el WE tipo-capilar modificado con una pequeña pieza de los catalizadores de Ni o Ni_xMo_y.

2.4.3. Análisis Electroquímico convencional

En la celda de tres electrodos conformada por un electrodo RHE (RE), una barra de GC (CE) y los materiales en estudio (NiF, Ni/NiF_A y NiMo/NiF_A) como WE; se llevaron a cabo tres pruebas electroquímicas convencionales en una disolución electrolítica de NaOH 0,1 mol L⁻¹ desoxigenada mediante un flujo de argón.

- (i) El perfil voltamperométrico de los catalizares se registró en un rango de potencial de -0,2 a 1,2 V y a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s⁻¹.
- (ii) Se registraron los espectros de impedancia electroquímica (EIS) en un rango de frecuencia de 10⁵ a 10⁻² Hz (25 puntos por década), una amplitud de 5 mV y a los potenciales de circuito abierto (OCP) y a 0,0 V.
- (iii) Se evaluó la estabilidad electroquímica de los catalizadores mediante el registro cronopotenciamétrico a una densidad de corriente de -10,0 mA cm⁻² durante 3600 s en condiciones estacionarias.

2.4.4. Análisis Espectro-electroquímico

2.4.4.1. Raman *in-situ*

Se utilizó una celda electroquímica de teflón conformada por un electrodo RHE de tipo capilar como electrodo de referencia (RE), un disco de GC como contraelectrodo (CE) y un segmento de NiF, Ni/NiF_A o NiMo/NiF_A como electrodo de trabajo (WE). El registro de las corrientes y los espectros Raman *in-situ* se llevó a cabo a potenciales fijos de 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,0; -0,1; -0,2 y -0,3 V durante 50 s por cada potencial aplicado en un rango de desplazamiento Raman de 100 a 4500 cm⁻¹ y bajo la incidencia de un haz laser de 532,15 nm de longitud de onda dispuesto a una distancia focal de 7 – 10 mm y con una potencia de 106 mW presente en un espectrómetro modelo SPELEC Raman, Metrohm-Dropsens¹⁶¹.

El registro de los espectros Raman vs. los perfiles voltamperométricos cíclicos, o vs. los perfiles cronoamperométricos se llevó a cabo en un electrolito alcalino des-aereado

previamente. Específicamente, se aplica una variación de potencial o corriente sobre la muestra en contacto con un anillo de carbón vítreo, mientras que se registra los cambios de dispersión Raman, simultáneamente. Por ende, es posible registrar las frecuencias de los modos vibracionales asociadas al desplazamiento fonónico de la red cristalina, los modos vibracionales de las especies adsorbidas y que conforman la interfaz o al movimiento vibracional de las moléculas del electrolito.

Experimentalmente, se toma en consideración los siguientes pasos como etapa de preanálisis: (i) verificar la correcta respuesta a un tiempo de integración de 1000 ms, (ii) registrar una línea base bajo completa oscuridad a un tiempo de integración de 1000 ms, y (iii) en presencia del haz láser, registrar la respuesta de dispersión a un tiempo de integración de 10 000 ms. Tras calibrar la lectura del espectrómetro Raman, se prosigue con la etapa de análisis electroquímico in-situ, para lo cual, se configura un barrido de potencial lineal, cíclico o de pulsos, mediante un potenciostato acoplado en paralelo al detector laser (Fig.16).

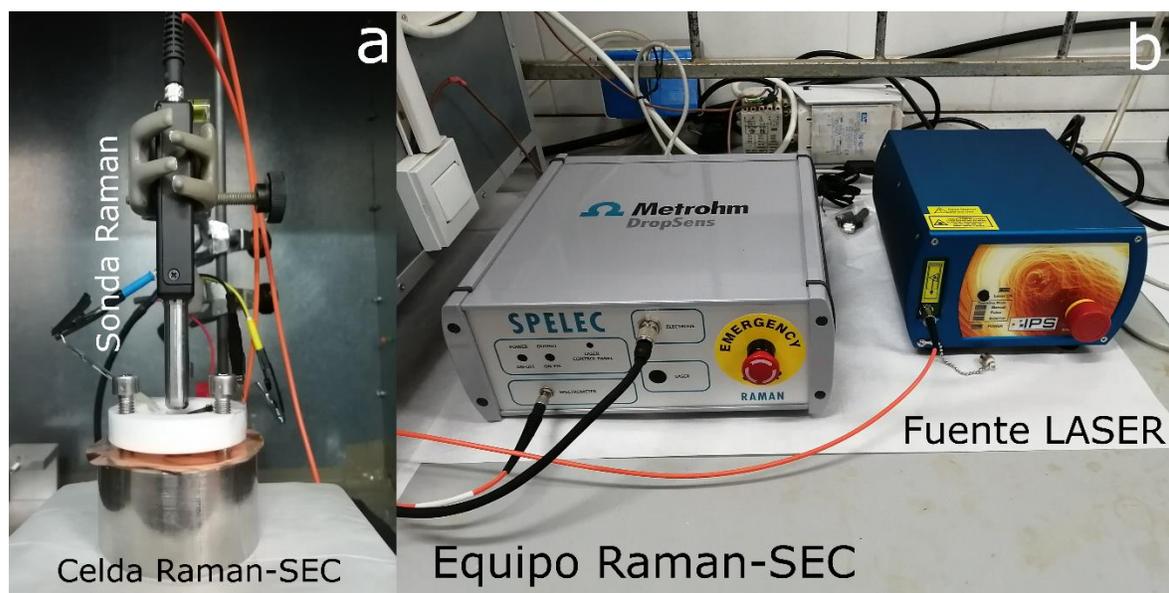


Figura 16: (a) Celda Raman-SEC, sonda laser y detector óptico (CCD). (b) Potenciostato/galvanostato Raman-SEC y fuente de haz láser de 532 nm junto al transductor de señal de dispersión Raman.

La adquisición de un espectro adecuado, el tiempo de integración se ajusta a 50 000 ms tanto para la línea base a oscuras (*dark line*) como para el espectro Raman. En esta etapa de análisis se consideran los siguientes pasos: (i) ajustar el tiempo de integración a 50 000 ms, (ii) realizar una línea base a oscuras (*dark line*) bajo un tiempo de integración de 50 000 ms, (iii) ingresar los parámetros potenciométricos o galvanostáticos (rango de potencial, velocidad de barrido de potencial, corriente aplicada, tiempo, etc.), (iv) encender el haz laser de 532 nm y (v) ejecutar el análisis espectro-electroquímico, en cual se registra una variación del potencial y/o corriente en paralelo a la adquisición del espectro Raman por cada 100 mV de potencial aplicado. De esta manera, es posible registrar un proceso redox existente en la superficie del electrodo, la formación de cualquier producto de reacción, estudiar la estabilidad del electrodo en sí mismo, y plantear el mecanismo de reacción que suscita en la interfaz electroquímica (Fig.17).

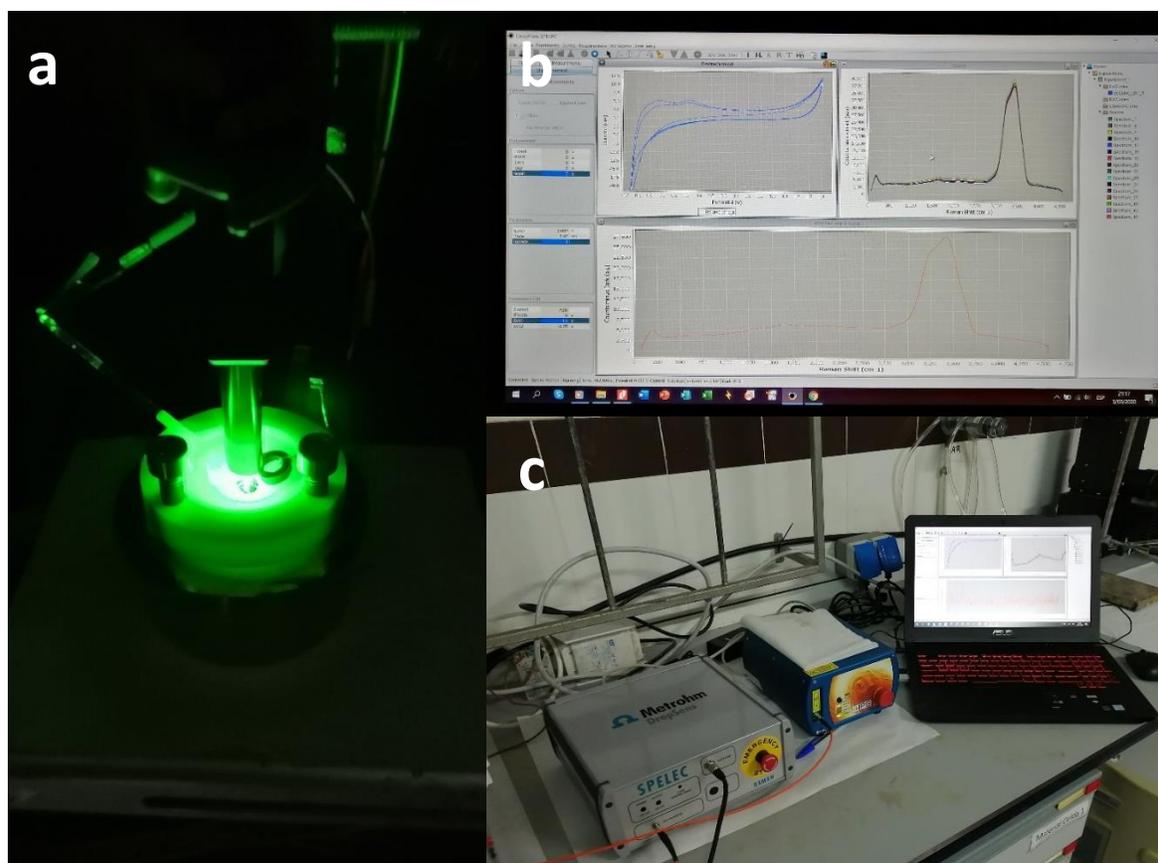


Figura 17: (a) Celda electroquímica Raman in-situ situada frente a una sonda laser de 532 nm, previo al análisis. (b, c) Registro del espectro Raman in-situ de un electrodo de NiF.

2.4.4.2. Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)

La demanda termodinámica y el comportamiento electrocinético de los materiales en estudio sobre la HER fue registrado mediante un espectrómetro DEMS de configuración capilar acoplado a una celda de tres electrodos, conformada por un electrodo RHE como RE, una barra de GC como CE y una pieza de NiF, Ni/NiF_A o NiMo/NiF_A soportada en un WE tipo-capilar modificado (Fig. 18).

Específicamente, los materiales fueron pesados y adheridos al interior del anillo de GC dispuesto sobre una membrana hidrofóbica de PTFE (Scimat) y un capilar de PTFE (Supelco). Los tres electrodos son sumergidos en una disolución electrolítica de NaOH 0,1 mol L⁻¹ desoxigenada mediante un flujo de argón. El registro de las corrientes iónicas asociadas a la relación $m/Z = 2$ (H₂) y $m/Z = 44$ (CO₂⁺) se realizó en un rango de potencial de -0,25 a 0,25 V, bajo una velocidad de barrido de 1,0 mV s⁻¹ y en un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT302 (Ecochemie) acoplado a un espectrómetro de masas OmnistarTM, Pfeiffer¹⁶²

De esta manera, el gas H₂ generado en la superficie del WE recorre el capilar hacia la cámara de vacío del espectrómetro DEMS. El gas producido durante la reacción electroquímica ingresa a la cámara de vacío a una presión menor a los 2.0 10⁻⁵ mbar y solamente una mínima fracción del gas es transferido al detector cuadrupolar, previamente ionizado por un cátodo de wolframio (Fig. 18). El ingreso de esta pequeña fracción del gas se realiza a presiones menor 5,0 10⁻⁶ mbar, reduciéndose la interferencia de la señal por aire o vapor de agua.

Por otra parte, la reducción en la velocidad de barrido permite la correcta detección de los potenciales onset de evolución de H₂, y evita la saturación del cátodo de emisión sobre el registro de la señal de H₂ ($m/Z = 2$) por parte del detector. La detección simultánea de las corrientes iónicas asociadas a la fracción m/Z de una especie química en tiempo real, permite la correcta detección de los potenciales electroquímicos presentes en una reacción redox, de esta manera, se pueden postular mecanismos de reacción en un proceso electrocatalítico mediante la detección de los productos o subproductos volátiles y/o gaseosos. Por esta razón, la espectrometría DEMS se presenta como una herramienta clave en el desarrollo de las tecnologías de conversión de energía, tales como las pilas de combustible de H₂, de etanol o metanol, en el desarrollo de electrolizadores para la evolución de H₂ u O₂, entre otras aplicaciones.

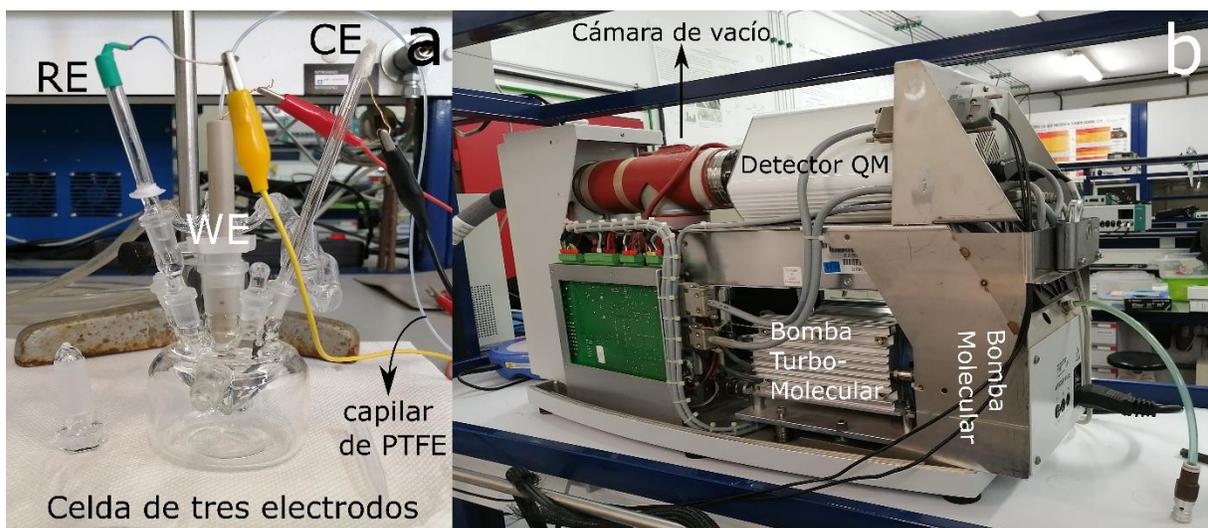


Figura 18: (Izq.) Celda electroquímica de tres electrodos. (Der.) Conformación instrumental del Espectrómetro DEMS.

CAPITULO III

3. Resultados y Discusiones

3.1. Espumas de Níquel

3.1.1. Análisis morfológico

La matriz de NiF comercial, presenta una red tridimensional interconectada, con macroporos de 50 a 500 μm de tamaño promedio (Fig. 19a). Asimismo, el análisis de distribución de tamaño de poro muestra, predominantemente, la existencia de macroporos con un tamaño promedio igual a 225 μm (Fig. 19b). Por otra parte, se observan ramificaciones huecas e interconectadas; una característica que no afecta la estabilidad mecánica de la matriz de Ni (Fig. 19)¹⁶³.

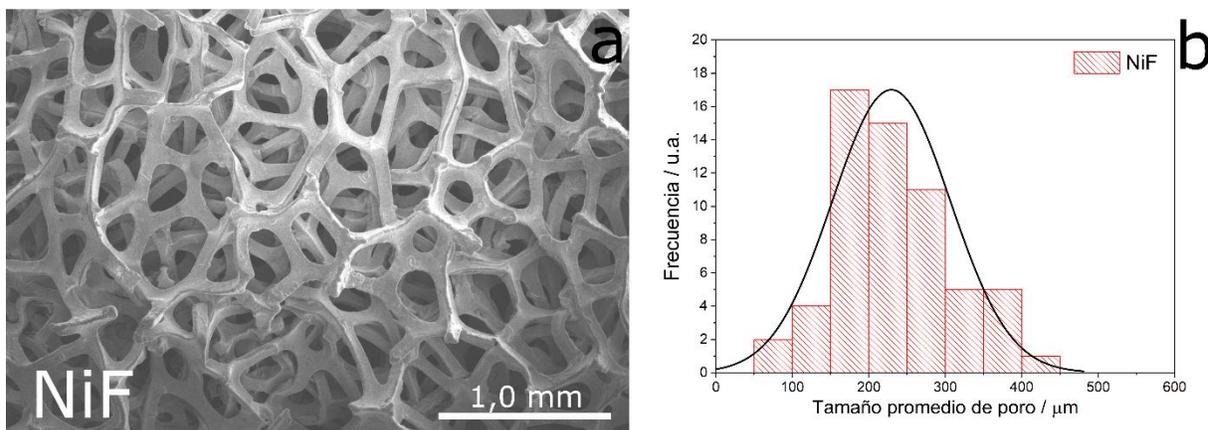


Figura 19: (a) Micrografía SEM y (b) distribución promedio de poro de la matriz NiF.

El soporte electroactivo NiF muestra una superficie compacta formada por granos poligonal unidos entre sí (Fig. 20a, 20b). En contraste, las matrices de NiF_A presentan fracturas internas de la superficie poligonal de NiF con una morfología rectangular de menor dimensión, con lo cual es posible afirmar un incremento del área superficial (Fig. 20c, 20d).

Es posible asociar la alteración de las características superficiales de NiF a la remoción de la capa pasivante de NiO/Ni(OH)₂ debido al tratamiento decapado anhidro. Esta capa

pasivante externa está compuesta por óxidos e hidróxidos de Ni generados durante una exposición prolongada de la superficie metálica de Ni al ambiente.

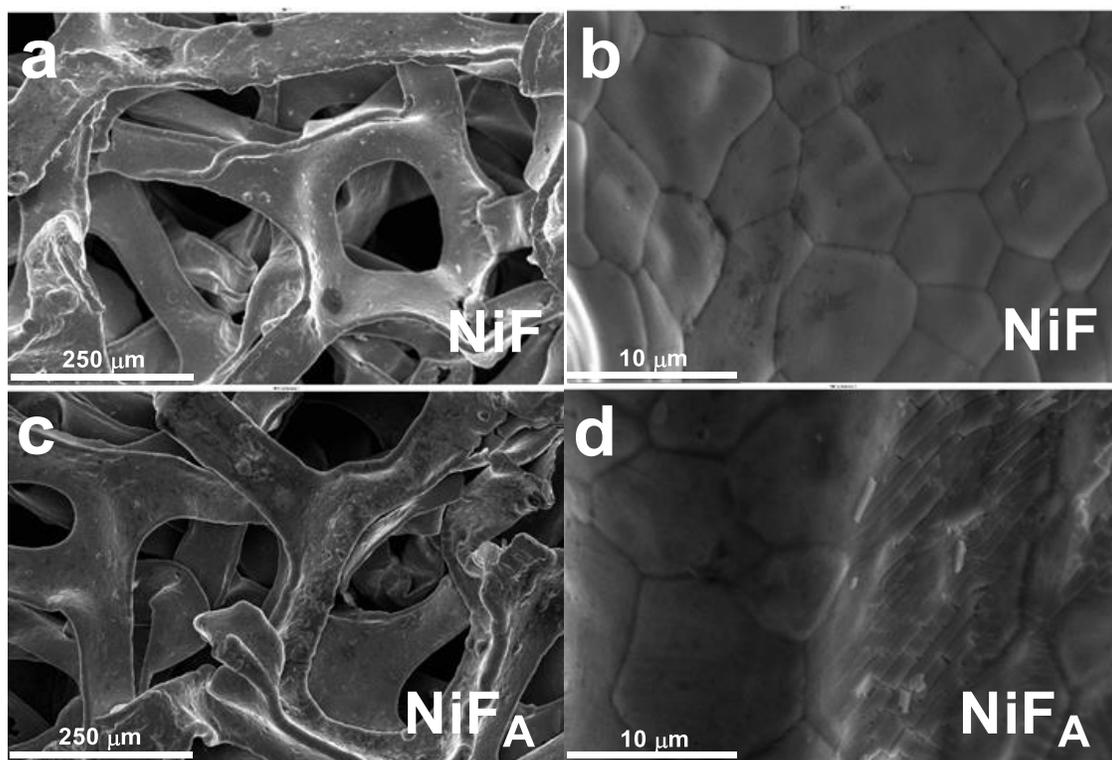
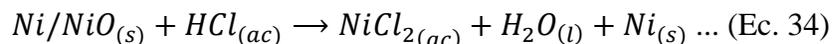


Figura 20: Imágenes SEM de NiF (a, b) y NiFA (c, d).

Esta capa pasiva, usualmente compuesta por $\alpha/\beta - Ni(OH)_2$ y NiO , es disuelta en el tratamiento ácido conforme a:



Esta reacción expone la superficie metálica interna de Ni, la cual, es altamente reactiva y se oxida en presencia del oxígeno disuelto en solución y en la atmósfera. Conforme a lo observado, la oxidación espontánea se realiza de manera localizada, generando una superficie conformada por regiones de Ni metálico y otras por Ni/NiO, esta última compuesta por una capa muy delgada de óxido metálico ^{92,163}. Asimismo, se observa la formación de dos clases de hidróxidos de Ni, el $\alpha - Ni(OH)_2$ y $\beta - Ni(OH)_2$ en la superficie de la matriz NiFA ^{163,164}.

Cabe mencionar, que el tratamiento ácido por ultrasonido, descrito previamente, genera una superficie fracturada con una alta regularidad (Fig. 21); lo cual difiere con lo reportado por

Caicai Li y col., (2017) y sin la presencia de hendiduras o regiones altamente corroídas de acuerdo a lo mencionado por V. Kovalenko y col., (2018) o Minghao Yu y col., (2014), casos en los cuales el tratamiento ácido fue acompañado por un incremento de temperatura ^{92,159}. Por lo tanto, se destaca que la obtención de una superficie con una nueva topología pueda representar mejoras en el comportamiento electrocatalítico de las matrices NiF_A.

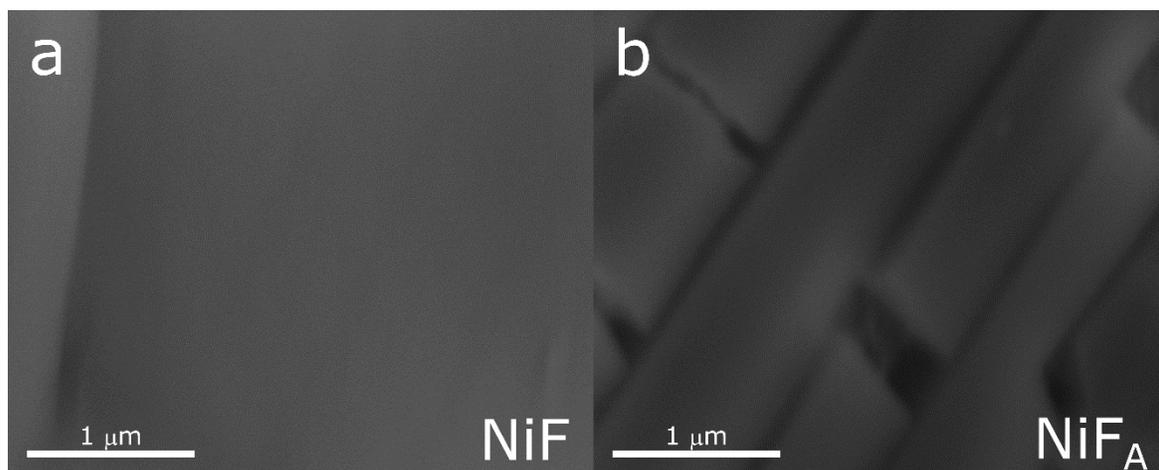


Figura 21: Efecto del proceso de decapado anhidro. Imágenes SEM de (a) NiF y (b) NiF_A.

3.1.2. Análisis espectroscópico ex-situ

3.1.2.1. Espectroscopía Infrarroja

El electrodo de NiF y NiF_A presentan un espectro infrarrojo similar, si se consideran los valores registrados y normalizadas [0-1] versus la señal del aire (Fig. 22). Por ende, para obtener un registro detallado de los modos vibracionales en la red cristalina de los electrodos NiF y NiF_A, se grafica la proporción de la señal obtenida por NiF_A versus la registrada por NiF ($\frac{R_{NiFA}}{R_{NiF}}$) considerando que la reflexión de la línea base es constante. En este sentido, se reportan las frecuencias IR cuya proporción $\frac{R_{NiFA}}{R_{NiF}}$ registre una variación detectable de $1 \pm 0,01$ (o del 1,0 %) considerando un porcentaje de ruido instrumental igual a 0,2% para valores de frecuencias superiores a 540 cm⁻¹. El tratamiento de datos incluye un ajuste de dispersión localmente ponderado (LOWESS) con una variación entre puntos igual a 0,015.

Tras estas consideraciones, se observa que la activación química de la superficie del electrodo NiF genera una supresión de las bandas asociadas al enlace hidroxilo (O-H) de la fase α -Ni (OH)₂ y de las moléculas de agua intercaladas y/o superficiales. Específicamente, se

observa una reducción de las frecuencias asociadas a los modos de vibración de la red α -Ni(OH)₂ (852,4 cm⁻¹, $\alpha - Ni(OH)_2$), al enlace O-H en la red Ni-OH de la fase α -Ni(OH)₂ (122,6 y 1461,8 cm⁻¹, $O - H_\alpha$), al enlace O-H de la capa intercalada de H₂O en la fase α -Ni(OH)₂ (1535,1 cm⁻¹, $O - H_{H_2O,\alpha,int}$) y al enlace O-H de agua superficial las fases α y β -Ni(OH)₂ (1646,9 cm⁻¹, $O - H_{\alpha,\beta,sup}$) (Fig. 20b) ^{87,165,166}.

Estos modos vibracionales están estrechamente asociados a la capa nanométrica externa de Ni(OH)₂ que presentan las superficies de Ni metálica tras exposición prolongada al aire y/o vapor de agua, por lo tanto, una reducción de estas frecuencias indican la eliminación de esta capa externa y pasiva de Ni(OH)₂ a partir del tratamiento ácido y con ultrasonido ¹⁶⁷. En este sentido, al extraer la capa externa de Ni(OH)₂ se puede afirmar que la capa interna de NiO reacciona inmediatamente con las moléculas de agua del entorno formando una nueva capa de hidróxido que es igualmente disuelta durante el tratamiento ácido, esta afirmación se fundamenta al no encontrar frecuencias IR asociadas a NiO, sin embargo, será contrastada con la información proporcionada por la espectroscopía Raman *ex-situ*.

Por otra parte, es destacable la reducción en intensidad de las frecuencias de los grupos hidroxilos (O-H), de las moléculas de agua presentes en la red cristalina de Ni ¹⁶⁵. Lo cual indica que la activación química de la superficie del electrodo NiF se asemeja a un proceso de envejecimiento de la fase α -Ni(OH)₂ a la fase β -Ni(OH)₂ con la eliminación de moléculas de agua superficiales y/o de intercalación. Por ende, es posible asumir que la forma activada NiF_A presenta defectos estructurales de α/β – interestratificación, es decir, la presencia de ambos hidróxidos en la red cristalina superficial del electrodo NiF_A.

Al reducirse la presencia de los grupos hidroxilos provenientes de las moléculas de H₂O intercaladas o del enlace Ni-OH de la fase α -Ni(OH)₂, la estabilidad interlaminar del Ni(OH)₂ superficial recae en la interacción Ni-OH de la fase β -Ni(OH)₂ ¹⁶⁵. Esta transición debilita el modo óptico longitudinal ($E_u(LO)$, 956,5 cm⁻¹) del enlace O-H en la fase β e intensifica el modo óptico transversal ($E_u(TO)$, 559,3 cm⁻¹) del mismo enlace, lo cual, le confiere mayor estabilidad a la interacción interlaminar de las capas β -Ni(OH)₂ ¹⁶⁵. Para frecuencias superiores a 2000 cm⁻¹ se aprecian bandas complejas que pueden ser adjudicadas a modos vibracionales combinados del enlace O-H en la red β -Ni(OH)₂ (3644,8 cm⁻¹), o al enlace O-H proveniente de moléculas de agua superficial (3478,9 cm⁻¹) ^{165,168}. Lo discutido previamente es presentado en la Tabla 2.

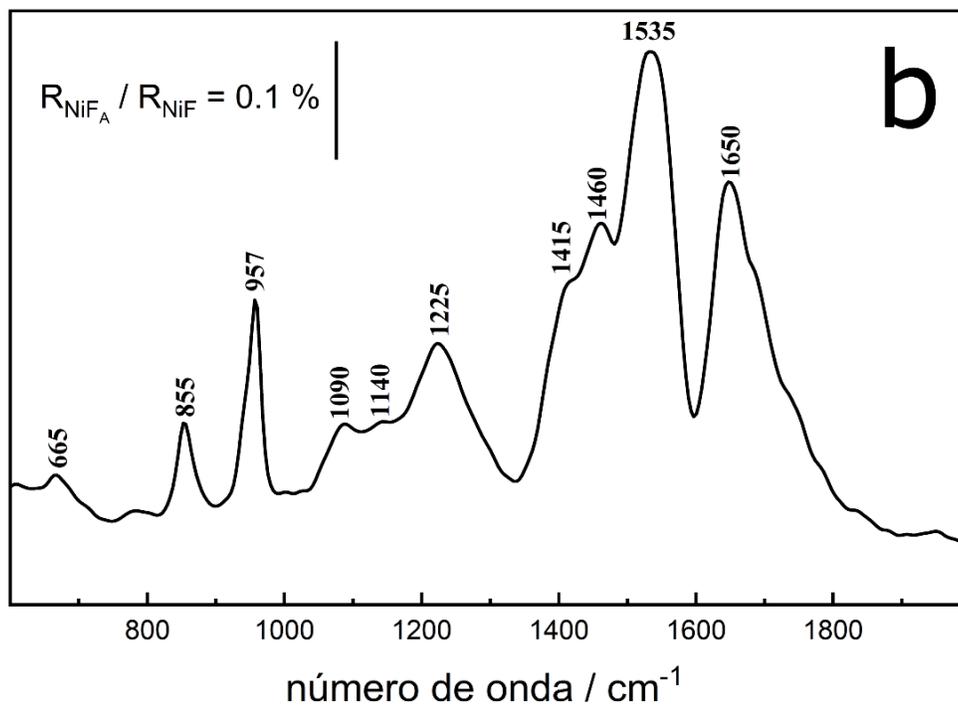
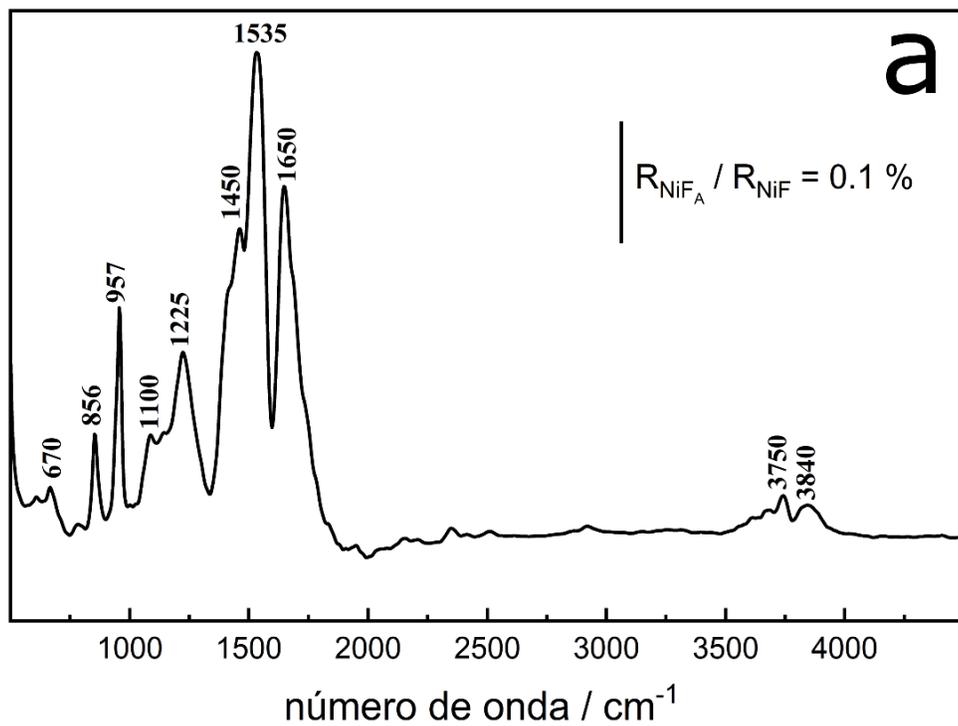


Figura 22: Espectro infrarrojo diferencial ($\frac{R_{NiFA}}{R_{NiF}}$) entre los electrodos NiF y NiFA. Rango (a) de 400 – 4000 cm⁻¹ y (b) 600 – 2000 cm⁻¹.

Tabla 2: Resume los principales modos vibracionales registrados.

Número de onda / cm ⁻¹		Modo vibracional	Frecuencias / cm ⁻¹ [Ref.]
$\frac{R_{NiFA}}{R_{NiF}} <$	$\frac{R_{NiFA}}{R_{NiF}} >$		
1	1		
559,3	--	Modo óptico transversal $E_u(TO)$ del enlace O-H en la fase β -Ni(OH) ₂ , modo vibracional de la red α -Ni(OH) ₂	553,0 ¹⁶⁵ , 558,0 ⁸⁷ , (≤ 650) ¹⁶⁵
632,5	--	modo vibracional en la red α -Ni(OH) ₂	662,0 ⁸⁷ , (≤ 650) ¹⁶⁵
--	852,4	modo combinado en la red α -Ni(OH) ₂	835,0 ¹⁶⁵
	956,5	Modo óptico longitudinal $E_u(LO)$ del enlace O-H en la fase β -Ni(OH) ₂	1030,0 ¹⁶⁵
--	1087,7	modo combinado en la red α -Ni(OH) ₂	1055,0 ¹⁶⁵
--	1222,6	Enlace O-H en la red Ni-OH de la fase α -Ni(OH) ₂	1380-1390 ¹⁶⁵
--	1461,8	Enlace O-H en la red Ni-OH de la fase α -Ni(OH) ₂	1480-1490 ¹⁶⁵
--	1535,1	Enlace O-H de la capa intercalada de H ₂ O en la fase α -Ni(OH) ₂	1600 ¹⁶⁵
--	1646,9	Enlace O-H, de agua superficial libre, moléculas de agua adsorbidas sobre la NiO	1630 ¹⁶⁵ , 1632 ^{166,169}
3478,9	--	Elongación del enlace O-H en moléculas de agua superficial libre	3500 ¹⁶⁵
3644,8	--	Modo de elongación óptico longitudinal $A_{2u}(LO)$ del enlace O-H en la fase β -Ni(OH) ₂ ,	3643 ¹⁶⁵

3.1.2.2. Espectroscopía Raman ex-situ

Complementariamente a la espectroscopia infrarroja se registran los espectros Raman del electrodo de espuma de NiF y NiFA (Fig. 23a). Ambos espectros presentan un perfil de fondo (*background*) compuesto por bandas anchas de fluorescencia, las cuales, se asocian a transiciones electrónicas de baja energía y a la existencia de defectos estructurales en la red cristalina^{165,168}.

Estas transiciones corresponden a diversos procesos de relajación electrónica en la red cristalina de los electrodos de Ni después de ser excitada por la incidencia del haz laser (532,5 nm) del espectrómetro Raman ¹⁶⁸ Adicionalmente, el perfil de fluorescencia de fondo presenta un valor máximo entre 2750 – 3000 cm^{-1} de desplazamiento Raman lo cual es asociado a un máximo de fluorescencia de ~ 530 nm (Fig. 23a) ¹⁷⁰ Los procesos de fluorescencia pueden ser limitados al utilizar fuentes laser con una longitud de onda superior a la energía de *band gap* del material de interés – en nuestro caso específico $\lambda > 670$ nm – sin embargo, este cambio afecta directamente a la intensidad de la señal Raman, ya que su valor es proporcional a λ^{-4} ¹⁷⁰. En este sentido, se decide utilizar un haz laser de 532,5 nm y eliminar la señal de fondo fluorescente mediante un tratamiento computacional de los datos.

Particularmente, la corrección de la línea base en cada espectro Raman registrado se realiza mediante el método *asymmetric least squares* (ALS), ya que permite estimar de manera efectiva una línea base al minimizar la función de mínimos cuadrados entre la señal original y la señal tratada ^{171,172}. De esta manera, se evita amplificar la señal del ruido a frecuencias altas en los espectros Raman - métodos diferenciales -, y no requiere de un punto de partida para realizar el ajuste de datos - métodos de ajuste por interpolación ^{171,172}. Para fines prácticos, se reduce la pérdida de información al considerar bandas de baja intensidad como ruido de fondo y se garantiza la correcta deconvolución de los espectros. Tras la corrección de la línea base de los espectros de NiF y NiF_A se distingue la presencia de dos bandas delgadas a 2322,2 y 1549,0 cm^{-1} . La primera banda, de mayor intensidad, se asocia a la retrodispersión laser (D.L., $\lambda_{532,5 \text{ nm}}$) generada entre la muestra y el haz laser, por lo cual, es descrita como una banda artificial propia de la fuente de excitación laser (Fig. 23b) ¹⁶⁸.

Por este motivo, la banda artificial laser no es considerada en el tratamiento computacional de deconvolución. Por otra parte, la banda detectada a 1549,0 cm^{-1} , y de menor intensidad, se vincula a la transición *two-magnon* (2M) originada por la reorientación del spin electrónico en red cristalina de NiO antiferromagnético a temperatura ambiente o por debajo de la temperatura de Néel (523 K) (Fig. 23b) ^{168,173}. De esta manera, se confirma la presencia de NiO superficial en ambos electrodos, y su procedencia es atribuida a la exposición de las superficies de Ni metálico al aire, lo cual, forma una capa de óxido metálico de 9–12 Å de espesor y subyacente a una capa de Ni(OH)₂ ¹⁶⁸.

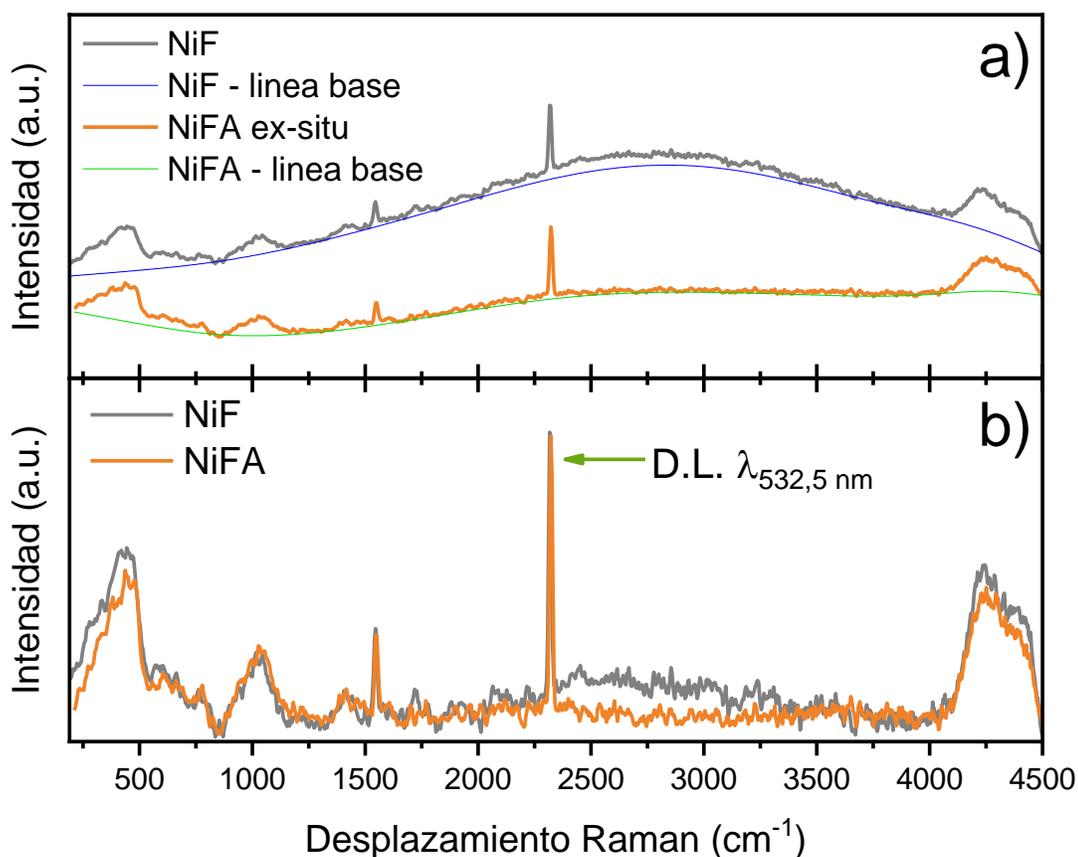


Figura 23: (a) Corrección de línea base y (b) espectros Raman de NiF y NiF_A sin la contribución fluorescente.

Tras la corrección de la línea base se aprecia, con mayor facilidad, un conjunto de bandas de dispersión Raman asociadas a diversas transiciones energéticas – modos acústicos, modos ópticos y re-orientaciones de *spin* electrónico (*magnon*) –, existentes en los diversos enlaces químicos, cationes y aniones que conforman la red cristalina superficial de los electrodos en estudio ^{165,173,174}. Como se ha mencionado, las principales especies que se registran en la superficie de los electrodos de Ni son el NiO y el Ni(OH)₂ en sus fases α y β ^{165,168}. Sin embargo, la sobreposición de las bandas de dispersión de estas especies dificulta discernir y asociar cada frecuencia de dispersión Raman a su correspondiente especie química; y contestar diversas interrogantes como, ¿cuál es efecto de la activación química sobre las características superficiales del electrodo de espuma de Ni?, ¿Qué especies superficiales les confiere la actividad electrocatalítica a los electrodos NiF y NiF_A?, entre otras.

En este sentido, se realizan ciertas consideraciones matemáticas en el proceso de deconvolución, tales como, asumir que el tiempo de relajación (τ_a) de los enlaces químicos tras la excitación laser es muy inferior al tiempo de desplazamiento o desfase (τ_c) en la red cristalina ($\tau_c \gg \tau_a$), y por lo tanto, la función de que describe las transiciones energéticas se ajustan a una función de Lorentz^{175,176}. Si bien, esta función describe mejor de distribución estadística vibracional de las moléculas en estado gaseoso y la función de Gauss se ajusta a la distribución de energía vibracional en estado sólido; su aplicación se centra en su capacidad de describir la anisotropía de la red cristalina y la distribución del ancho de banda registrada por el interferómetro Raman^{176,177}.

De esta manera, el espectro deconvolucionado del electrodo NiF permite registrar tres de las cuatro transiciones activas en Raman y predichas por la teoría de grupo para una red cristalina simétrica de β -Ni(OH)₂ a 320, 445 y 3568 cm⁻¹^{165,168}. Estas frecuencias son atribuidas a los modos vibracionales de red con simetría E_g ($E_{g,red,\beta}$), A_{1g} ($A_{1g,red,\beta}$) y al estiramiento del enlace O-H de la red cristalina β -Ni(OH)₂ con una simetría A_{1g} , este modo usualmente se solapa con el modo vibración de estiramiento O-H en la red de α -Ni(OH)₂ ($O - H_{st,H_2O,int/sup,\beta,\alpha}$), debido a que son detectados a frecuencias cercanas (Tabla 3).

Adicionalmente, se observa un modo vibracional combinado de tercer orden en la red β -Ni(OH)₂ ($M.C_{3rd,IR,\beta}$) a 4280 cm⁻¹ (Figura 24a)^{165,168}. Por otra parte, se registra la existencia de la fase α -Ni(OH)₂ a partir de la detección de 5 frecuencias características, (i) un modo vibracional de la red cristalina de segundo orden ($M.V_{2nd,\alpha}$) a 1050 cm⁻¹, (ii) uno de flexión del enlace O-H en la red cristalina ($O - H_{red,\alpha}$) a 1415,3 cm⁻¹, (iii) uno de flexión del enlace O-H presente en moléculas de agua superficiales ($O - H_{H_2O,sup,\alpha}$) a 1650 cm⁻¹, así como, (iv) otro de estiramiento del enlace O-H en moléculas de agua libres ($O - H_{st,H_2O,sup,\alpha}$), a 3240 cm⁻¹. Los modos de estiramiento de los enlace O-H de red y superficiales generan (v) un segundo modo combinado a 3568 cm⁻¹ y que es registrado en ambas fases cristalinas, conforme a lo mencionado anteriormente (Fig. 24a)^{165,168,170}.

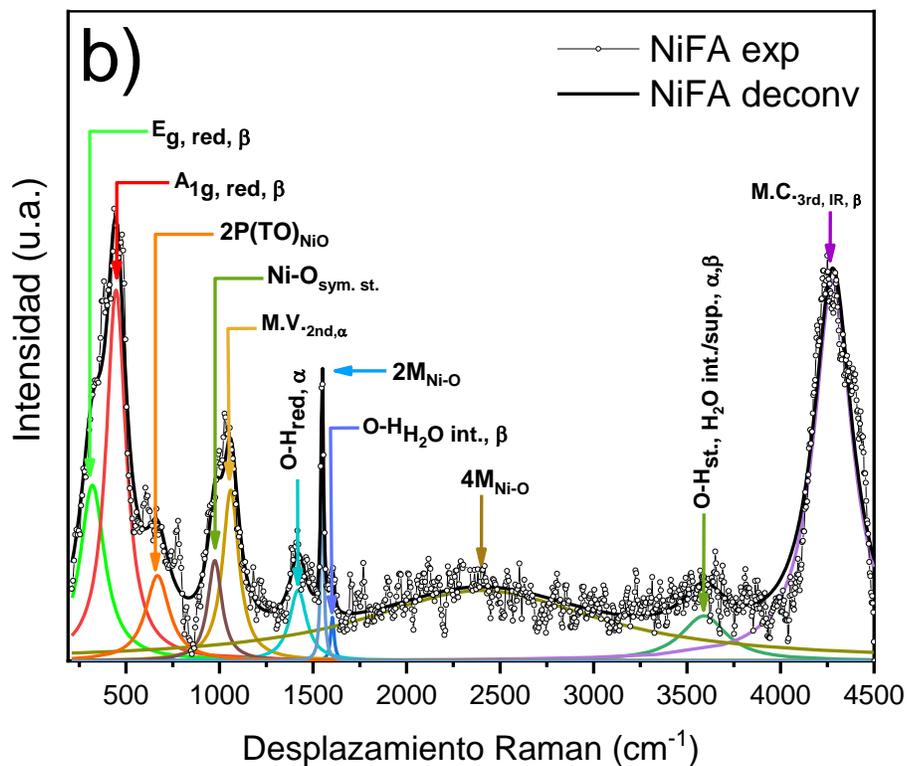
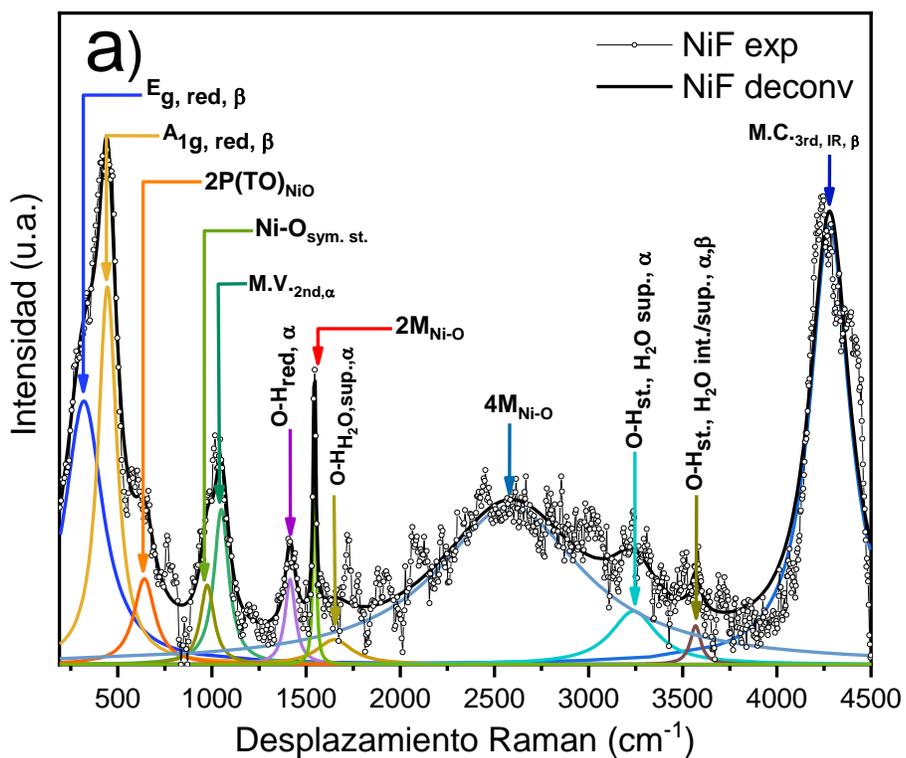


Figura 24: Espectros Raman ex-situ deconvolucionados de los electrodos (a) NiF y (b) NiFA.

En base a lo observado, es posible afirmar que la superficie del electrodo de NiF presenta una capa externa de Ni(OH)₂ con defectos estructurales de α/β – interestratificación, ya que está compuesta por ambas fases cristalinas ¹⁶⁵. Además, la capa nanométrica externa de Ni(OH)₂ en la superficie del electrodo NiF y de morfología laminar, presenta moléculas de agua intercaladas en su estructura de manera parcial, una característica que ha sido reportada como decisiva en el comportamiento electrocatalítico y capacitivo de esta clase de electrodos ^{165,168}.

Tabla 3: Transiciones energéticas activas en Raman para el electrodo NiF.

NiF				
Raman shift experimental / cm ⁻¹	Modo vibracional	Δ Raman shift / cm ⁻¹	Raman shift reportado / cm ⁻¹	Ref.
β -Ni(OH) ₂				
320	$E_{g,red,\beta}$	310 - 320	316	165,168
445	$A_{1g,red,\beta}$	445 - 460	445	165,168
3568,3	$O - H_{st,H_2O,int/sup,\beta,\alpha}$	3550-3650	3570, 3581	165,168
4280	$M.C_{3rd,IR,\beta}$	4260-4280	4275	165,168
α -Ni(OH) ₂				
1050	$M.V_{2nd,\alpha}$	1050-1080	~1075	165,168
1415,3	$O - H_{red,\alpha}$	1390-1420	~1400	165,168
1650	$O - H_{H_2O,sup,\alpha}$	1590-1650	1630, 1635	165,168
3240	$O - H_{st,H_2O,sup,\alpha}$	3240-3380	~3240	165,168
3568,3	$O - H_{st,H_2O,int/sup,\beta,\alpha}$	3550-3650	3570	165,168
NiO				
641,3	$2P(2TO)_{NiO}$	600-700	650, 600-700	173,178,179
975	$Ni - O_{syn,st.}$	960-980	969	180
1545	$2M_{NiO}$	1500-1560	1556, 1500	168,173,174
2582,3	$4M_{NiO}$	2400-2800	2640	173,174

Adicionalmente, se confirma la presencia de NiO caracterizado por una banda de dispersión Raman de intensidad y ancho medio a $641,3 \text{ cm}^{-1}$ asociada al fonón óptico transversal $2P(2TO)_{NiO}$ el cual, representa el transporte electrónico a través de la red cristalina de NiO ^{173,178,179}. Asimismo, el estiramiento simétrico del enlace Ni-O es detectado a 975 cm^{-1} ($Ni - O_{syn,st.}$)¹⁸⁰. Mientras que la re-orientaciones de *spin* electrónico en el NiO antiferromagnético son representadas por las transiciones *two-magnon* ($2M_{NiO}$) a 1545 cm^{-1} y *four-magnon* ($4M_{NiO}$) a $2582,3 \text{ cm}^{-1}$ ^{168,174}. Esta capa de NiO antiferromagnético se encuentra localizada entre la superficie metálica y la capa externa de Ni(OH)₂, formando una bicapa pasivante a escala nanométrica, conforme a diversos reportes ^{163,165,167,16}.

Seguida a la etapa de activación química del electrodo de NiF mediante el tratamiento ácido en ultrasonido de su superficie, se observa mediante la espectroscopía Raman *ex-situ* que el modo vibracional por estiramiento O-H en moléculas de agua libres ($O - H_{st,H_2O,sup,\alpha}$), a 3240 cm^{-1} es suprimido, mientras que el modo de flexión O-H en moléculas de agua intercaladas y atrapadas en la estructura laminar de la β -Ni(OH)₂ es apreciable como banda débil y estrecha a $1603,5 \text{ cm}^{-1}$ ($O - H_{H_2O,int,\beta}$) (Tabla 4) ^{165,168}. Asimismo, el modo de flexión O-H de las moléculas de agua superficiales ($O - H_{H_2O,sup,\alpha}$) a 1650 cm^{-1} no se aprecia en comparación al espectro NiF. Esto indica que las características en composición y cristalografía de la bicapa pasivante en el electrodo NiF son modificadas al ser activada químicamente (Figura 24b).

Particularmente, los modos vibracionales O-H asociados a la presencia de moléculas de agua superficial en la fase α -Ni(OH)₂ son menguados en intensidad. En contraste, los modos vibracionales O-H de la red cristalina y de las moléculas de agua intercaladas se exponen con mayor intensidad, mientras que los modos ópticos y de *spin* en la subcapa de NiO, se mantienen constantes. En este contexto, es posible postular un incremento del carácter electrocatalítico en el electrodo NiF_A en comparación al electrodo NiF, debido a que el primero presenta grupos O-H de intercalación más expuestos a la interfaz electrodo/electrolito, promoviendo el intercambio de grupos hidroxilos en la electrolisis alcalina ^{165,170,181}.

Tabla 4: Transiciones energéticas activas en Raman para el electrodo NiFA.

NiFA				
Raman shift experimental / cm ⁻¹	Modo vibracional	Δ Raman shift / cm ⁻¹	Raman shift reportado / cm ⁻¹	Ref.
β -Ni(OH) ₂				
320	$E_{g,red,\beta}$	310 - 320	316	165,168
446,7	$A_{1g,red,\beta}$	445 - 460	445	165,168
1603,5	$O - H_{H_2O,int,\beta}$	1590-1630	~1600, 1590-1620	165,168
3590	O $- H_{st,H_2O,int/ sup,\beta,\alpha}$	3590-3650	3581, 3580-3601	165,168
4280	$M.C_{3rd,IR,\beta}$	4260-4280	~4275	165,168
α -Ni(OH) ₂				
1060	$M.V_{2nd,\alpha}$	1060-1080	~1075	165,168
1420	$O - H_{red,\alpha}$	1400-1420	~1400	165,168
3590	O $- H_{st,H_2O,int/ sup,\beta,\alpha}$	3590-3650	3581, 3580-3601	165,168
NiO				
668,1	$2P(2TO)_{NiO}$	600-700	650-730	173,178,179
975	$Ni - O_{syn,st.}$	960-980	969	180
1549,1	$2M_{NiO}$	1500-1560	1556	168,173,174
2400	$4M_{NiO}$	2400-2800	2640	173,174

3.1.2.3. Cristalografía por difracción de rayos X

Previamente al análisis, se toman las siguientes consideraciones; (i) la deconvolución de cada pico de difracción se realiza mediante el ajuste matemático no-lineal con una función de Voigt¹⁵³. Esta función matemática permite describir transiciones energéticas en una red cristalina simétrica (función de Gauss) y las desviaciones por anisotropía en red (función de Lorentz), por ende, su expresión matemática es una combinación de ambas funciones de aproximación^{153,175,176,182}. (ii) El porcentaje de desviación sobre el valor del ángulo de difracción aplicado en el ajuste es igual al 1,0 % del valor registrado por el estándar Ni JCPDS 04-0850, por ej., [44,51 ± 0.445]. (iii) Debido a que la posición de los ángulos depende de las

características instrumentales, por ej. longitud de onda, tipo de configuración del difractómetro, tipo de filtro, entre otras ^{153,154}, su valor es expresado como el parámetro de red d_{hkl} (nm), el cual, es intrínseco a las características de la red y puede ser asociado con la distancia interatómica. (iv) Por último, se compara el valor de las intensidades relativas debido a que su valor absoluto depende, de igual manera, de diversos parámetros experimentales ^{153,154}.

En principio, ambos difractogramas revelan una mínima alteración de la señal de fondo por bandas de fluorescencia, por lo cual, solo es requerido una corrección lineal de la señal de fondo ^{154,182}. Aparentemente, ambos electrodos registran cinco señales de difracción situadas en ángulos de difracción (2θ) similares (Figura 25a). Sin embargo, al observar detalladamente, se aprecia que los picos de difracción del electrodo NiF_A presentan un ancho de pico promedio (*full width at half maximum*, FWHM) inferior al registrado por el electrodo NiF (Figura 25). Asimismo, los picos de difracción de ambos electrodos registran un fenómeno de desdoblamiento, el cual se intensifica a ángulos de difracción superiores (Figura 25e-f), y muestran un desfase con respecto a la señal reportada por el difractograma estándar Ni JCPDS 04-0850 (Figura 25b-f). En relación con la reducción en el valor de FWHM del electrodo NiF, es factible deducir que el electrodo NiF_A presenta mayor cristalinidad y/o menor densidad de defectos en comparación con el electrodo original (Figura 25b-d). Esta afirmación, se fundamenta en la relación directa que existe entre el aumento del FWHM y la presencia de defectos e irregularidades en la red cristalina, y/o la presencia de nano cristales ^{153,182}.

Al compara ambos difractogramas, y considerando lo reportado por la espectroscopia IR y Raman, es posible considerar que la principal diferencia en ambos electrodos es el espesor de la bicapa de NiO/Ni(OH)₂, y por ende, la capacidad de difracción que presenta la red interna de Ni metálico. Si esta superficie interna está cubierta de una bicapa de NiO/Ni(OH)₂ nanométrica, pero de espesor considerable, puede contribuir a la anisotropía de la red cristalina, lo cual, se registra como un pico de difracción ancho ^{153,167}. Por otra parte, si la bicapa de NiO/Ni(OH)₂ formada después de la activación, por exposición con el aire y el vapor de agua, debe presentar un espesor de unas pocas capas atómicas de NiO/Ni(OH)₂ ¹⁶⁷, por lo que, es posible afirmar que su efecto sobre la difracción de la red interna de Ni metálica es mínima.

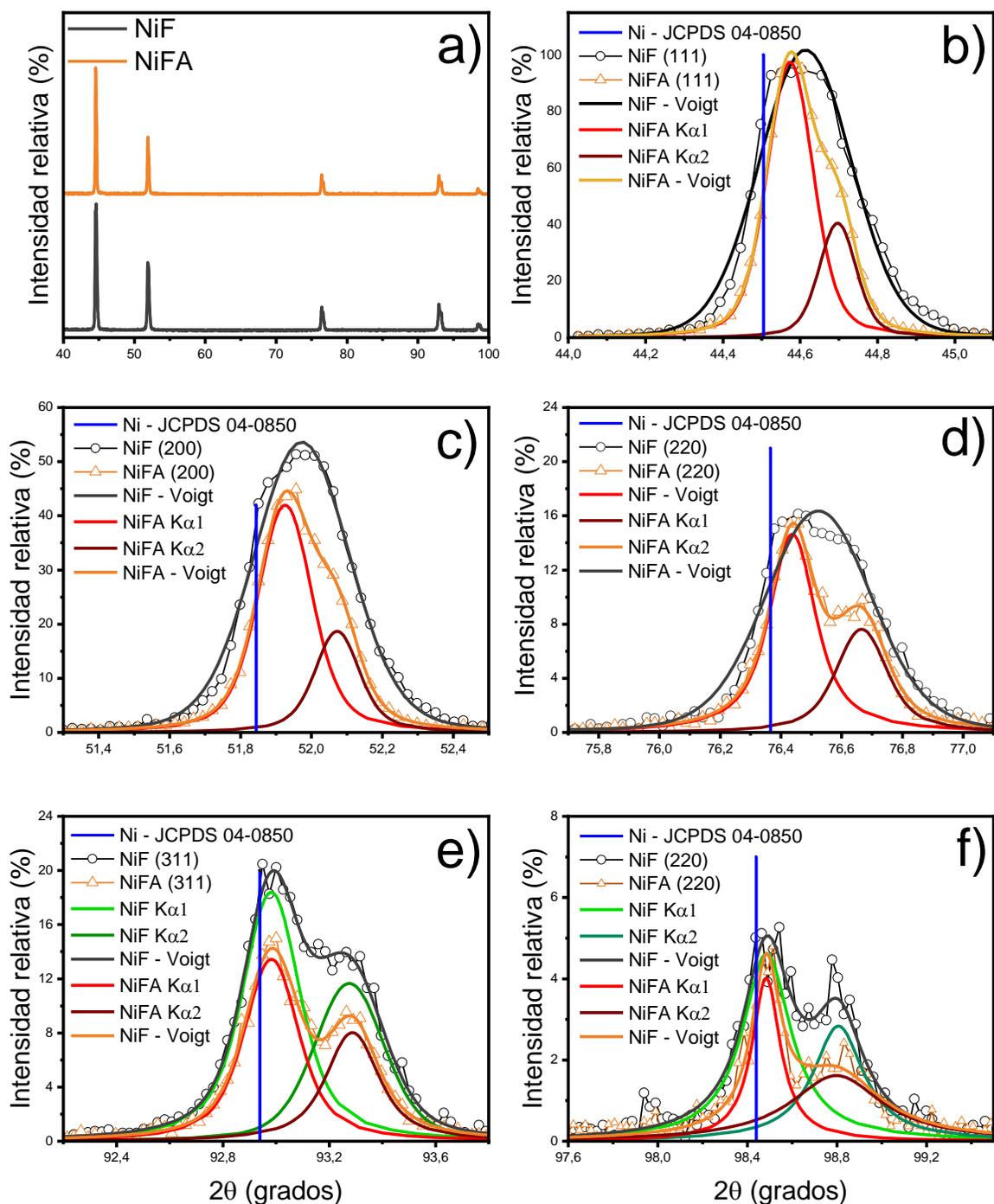


Figura 25: Difractograma de los electrodos de NiF y NiFA en contraste con los principales patrones de difracción estándar de Ni metálico (JCPDS).

El tratamiento matemático de deconvolución permite resaltar las siguientes características: (i) ambos electrodos presentan un “desdoblamiento” de los picos de difracción

el cual, se intensifica a mayores ángulos de difracción. Este fenómeno se describe como una distorsión del patrón de difracción originado por la incidencia de un haz de rayos X que no es totalmente monocromático, y que al provenir de un ánodo de Cu, están compuestas por dos longitudes de onda de 1,5406 Å (Cu-K_{α1}) y 1,5444 Å (Cu-K_{α2})^{153,182}. Esta distorsión en el patrón de difracción es usualmente reportada y detectada por dos factores, principalmente, (a) la proporción entre la intensidad relativa de los picos de difracción generados por una radiación Cu-K_{α1} y Cu-K_{α2} es aproximadamente 2:1; y (b) el grado de distorsión se incrementa a mayores ángulos de difracción, debido a que la anisotropía de la red cristalina se intensifica en este rango de ángulo de difracción. En contraste, a menores ángulos de difracción el efecto de ambas radiaciones se solapa por lo cual, la distorsión sobre el patrón de difracción no es apreciable^{153,154}. (ii) Se consideran los picos de difracción que registren una variación en el ángulo de difracción $\Delta(2\theta)$ Cu-K_{α1} < 0,5 % con respecto al valor reportado en el difractograma Ni JCPDS 04-0850, y de mayor intensidad relativa (I.R(%)). De esta manera, se registra la presencia de los planos (111), (200), (220), (311) y (220) correspondientes a la red de Ni metálico subyacente a la bicapa NiO/Ni(OH)₂. El valor del parámetro de red d_{hkl} no presenta un cambio considerable, indicando que la distancia interatómica en la red cristalina de Ni metálico se mantiene constante, por lo tanto, es posible afirmar las diferencias en el valor de FWHM están asociadas al espesor de la capa nanométrica de NiO (Tabla 5)^{153,154}.

Tabla 5: Parámetros cristalográficos de los electrodos NiF y NiF_A, comparados con el patrón de difracción estándar de Ni - JCPDS 04-0850.

JCPDS Ni 04-0850		NiF			NiF _A		
2θ (°)	(hkl)	2θ ± STD (°)	d_{hkl} (nm)	I.R. (%)	2θ ± STD (°)	d_{hkl} (nm)	I.R. (%)
44,51	(111)	44,613 ± 0.003	2,029	100	44,574 ± 0.001	2,031	100
51,84	(200)	51,973 ± 0.002	1,758	52,01	51,926 ± 0.003	1,760	44,28
76,37	(220)	76,523 ± 0.004	1,244	15,75	76,438 ± 0.002	1,245	15,87
92,94	(311)	92,982 ± 0.004	1,062	21,16	92,983 ± 0.003	1,062	15,55
98,44	(220)	98,486 ± 0.007	1,017	5,51	98,484 ± 0.004	1,017	5,12

El porcentaje de error registrado por los ángulos de difracción con respecto al valor teórico presente en el difractograma Ni JCPDS 04-0850, no supera el 0,3 %. Lo cual corrobora el correcto ajuste no-lineal mediante la función de Voigt (NiF – Voigt y NiF_A-Voigt) (Figura 25b-f). Asimismo, se determina el valor del tamaño de cristalita ($D_{2\theta}$) para cada plano de difracción mediante la ecuación Scherrer (Tabla 6).

El electrodo NiF presenta un valor promedio $D_{2\theta}$ igual a 36,105 nm mientras que su forma activada, NiF_A, registra un valor de 60,583 nm; lo cual, indica que este último presenta una mayor regularidad cristalográfica en comparación con el NiF. Esta mejora se puede atribuir a la remoción de la bicapa primigenia de NiO/Ni(OH)₂ presente en el NiF, lo cual, expone una red cristalina metálica con un menor grado de defectos superficiales y una regularidad cristalina de mayor alcance a la observada por el electrodo NiF.

Tabla 6: Ángulos de difracción deconvolucionados de NiF y NiF_A (vs. Ni - JCPDS (04-0850)).

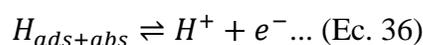
Ni JCPDS 04-0850	NiF			NiF _A		
	2θ	error %	$D_{2\theta}$ (nm)	2θ	error %	$D_{2\theta}$ (nm)
44.51	44.613	0.23	31.584	44.574	0.14	63.079
51.84	51.973	0.26	28.801	51.926	0.17	50.563
76.37	76.523	0.20	25.269	76.438	0.09	57.683
92.94	92.982	0.05	46.700	92.983	0.05	49.160
98.44	98.486	0.05	48.173	98.484	0.05	82.431

3.1.2.4. Electroquímica convencional

La Figura 24 muestra que el electrodo NiF presenta un pico anódico entre 0,2 a 0,35 V atribuido a la formación de α -Ni(OH)₂ a partir de la oxidación de Ni metálico conforme a ^{163,167}:



Medway y col. (2006) enuncian que tras aplicar un potencial catódico y promover la generación de H₂, estas moléculas gaseosas pueden ser adsorbidas en la red de Ni y oxidadas a iones hidronio, al invertir la polaridad del potencial aplicado. Esta semirreacción acompaña a la formación de α -Ni(OH)₂, de acuerdo a ¹⁶⁷:



Esta región de potencial es denominada como “región de Ni(II)” o “región de hidróxidos”, y complementariamente, presenta un pico catódico de -0,03 a 0,05 V, asociado a la reducción de la especie α -Ni(OH)₂ a Ni metálico ^{163,167}. Esta cupla redox es acompañada por la formación del NiOOH entre 0,4 a 0,6 V, a través de la siguiente reacción ¹⁶⁴:



En relación con este último pico redox, se observa una notable diferencia en el valor de las corrientes anódicas presentadas por el NiF_A, en contraste con el NiF, señalando que el electrodo NiF_A presenta una superficie metálica mucho más expuesta a procesos de transferencia electrónica (Figura 26). Por ende, la presencia bien definida de ambos picos redox confirma características importantes de la composición superficial del electrodo NiF_A. En el cual prevalece una superficie metálica y/o cubierta por unas cuantas capas atómicas de NiO ^{92,168}.

Contrariamente, la superficie del electrodo NiF presenta bajas corrientes redox, lo cual, indicaría que ambos procesos redox son limitados por la presencia de una superficie pasivada ^{163,167}. Ambas características concuerdan con lo expuesto y discutido por la espectroscopia infrarroja y Raman. Otra característica apreciable en el perfil voltamperométrico de ambos electrodos es la ausencia de una marcada reversibilidad, algo que es atribuido a la formación de β -Ni(OH)₂ y/o β -NiOOH, cuando el barrido de potencial cíclico alcanza valores superiores al rango reportado para “región de hidróxidos” [-0,2 a 0,5 V vs RHE] ^{163,167}.

Ambas especies se forman por procesos de envejecimiento y deshidratación de la fase α -Ni(OH)₂. Esta afirmación explica la considerable diferencia en el valor de las corrientes catódicas con respecto a las corrientes anódicas (Fig. 26). Ya que su intensidad estaría asociada a la reducción de diversos óxidos y/u oxohidróxidos de Ni formados después de ejecutar el barrido anódico. Así mismo, constata la formación de la fase β -Ni(OH)₂ conforme a lo expuesto previamente. Por otra parte, se reporta que en el rango de potencial de la cupla Ni(OH)₂/NiOOH se incrementa el espesor de la capa de NiO y de hidróxidos superficial. Se ha reportado que el ensanchamiento de la capa interna de NiO se limita con el tiempo durante el ciclado. Y que la cristalinidad del plano NiO (111) se reduce al incrementar el potencial externo ¹⁶⁷. Esta afirmación es contrastada con el incremento de los modos antiferromagnéticos de NiO observados mediante la espectroscopia Raman.

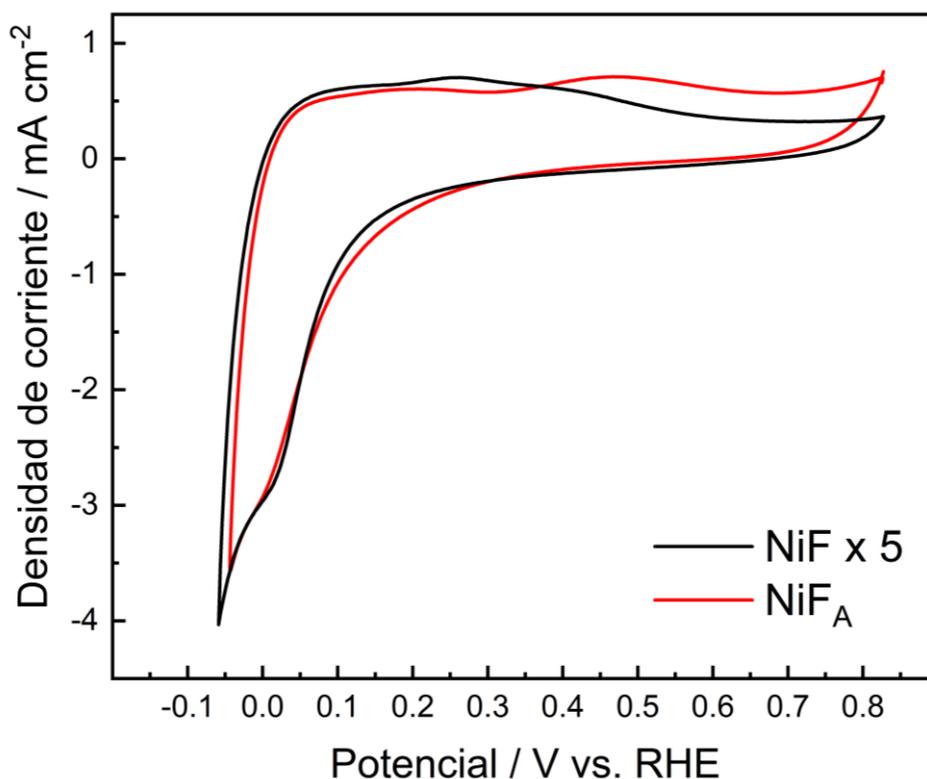


Figura 26: Voltamperograma cíclico de los electrodos NiF y NiF_A a 20 mV s⁻¹ en NaOH 0,1 mol L⁻¹.

3.1.2.5. Análisis Espectro-electroquímico: Raman *in-situ*

La inmersión de la superficie electródica propicia la adsorción específica de iones hidroxilos y moléculas de agua. El espectro *in-situ* de NiF se caracteriza por una banda de dispersión Raman de gran intensidad en el rango de $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, asociada a los modos vibracionales O-H de las moléculas de agua adsorbidas en la interfaz electroquímica (Fig. 27a). Asimismo, se intensifican los modos vibracionales entre $1250 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al modo $O - H_{red,\alpha}$, lo cual, indica que se promueve, primordialmente, la inserción de grupos hidroxilo o adsorción de agua en la red cristalina antes que la hidratación por intercalación (Tabla 7).

Por su parte la superficie de NiF_A muestra que el proceso de adsorción superficial en la interfaz procede a través de la inserción de grupos hidroxilos en la red cristalina de Ni y mediante la intercalación de especies en solución (Figura 27b). Específicamente, la región que comprende desde los $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ de dispersión Raman en el electrodo NiF_A al OCP muestra una banda compleja en la cual, se puede destacar modos vibracionales $O - H_{H_2O,int,\beta}$, $M.V_{2nd,\alpha}$, $O - H_{red,\alpha}$, $2M_{NiO}$ y $Ni - O_{syn,st}$. lo cual, indica que la adsorción de especies en solución se realiza preferencial en la red cristalina de la fase α y mediante intercalación de $O - H_{H_2O,int,\beta}$ en la fase β , alterando la simetría de la red interna de óxido de NiO ($2M_{NiO}$ y $Ni - O_{syn,st}$) (Tabla 8).

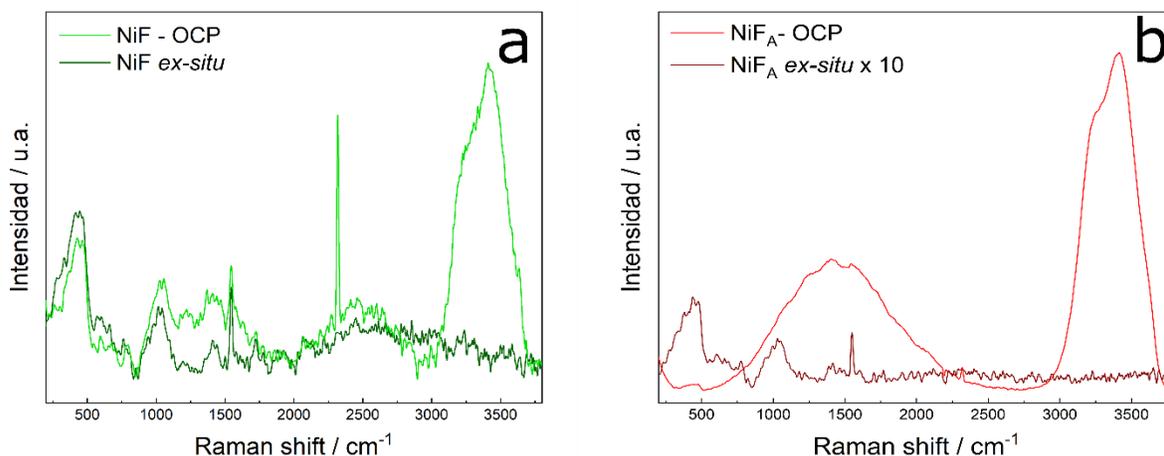


Figura 27: Espectro Raman ex-situ e in-situ del electrodo (a) NiF y (b) NiF_A al OCP en NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Al exponer ambas superficies electródicas un potencial variable se observa que las características superficiales del electrodo NiF, restringe la etapa de adsorción de grupos hidronios en su superficie. Por ende, podemos afirmar que la área electroactiva disponible está limitada por la presencia de una capa de doble de NiO/Ni(OH)₂. En este sentido, el espectro Raman in-situ no se altera con el incremento del potencial de reducción y las corrientes de HER alcanza un máximo de 140 μ A (Fig. 28).

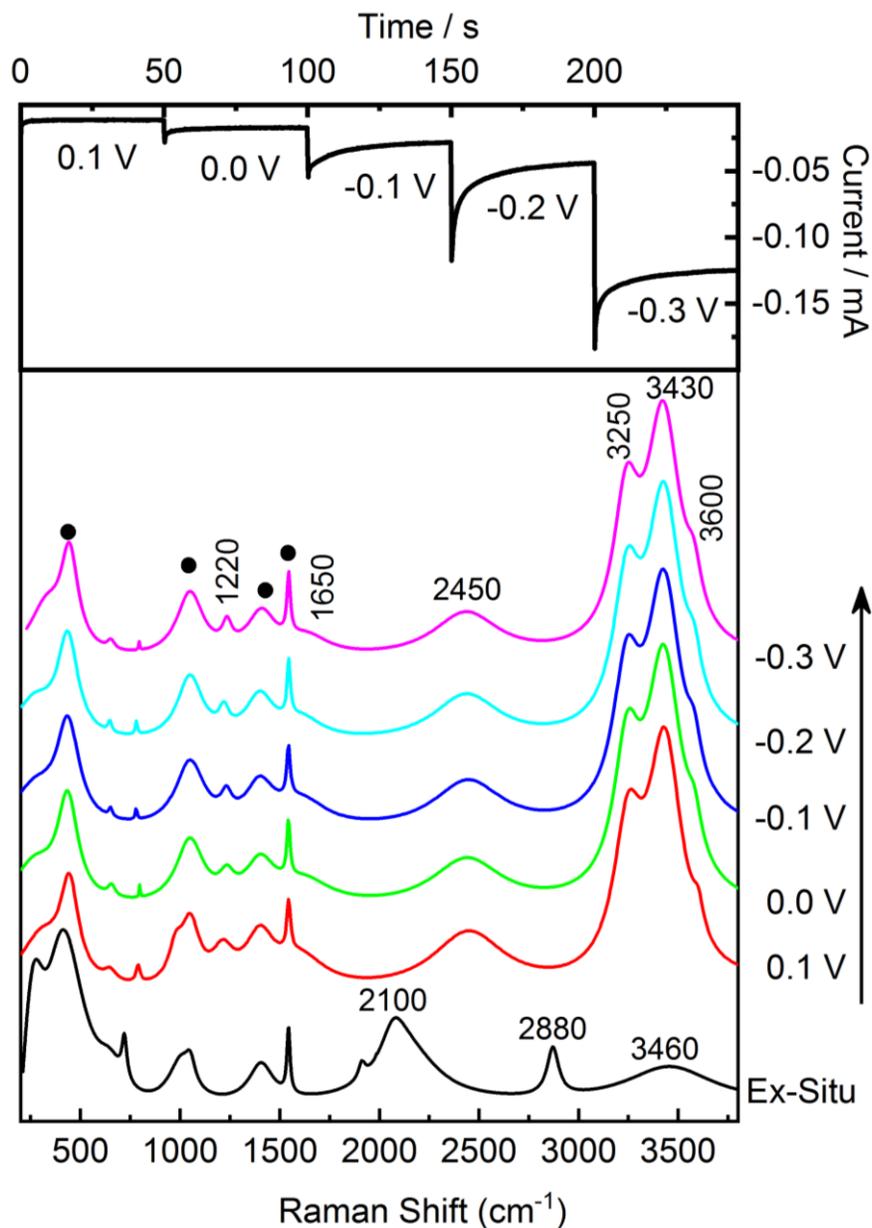


Figura 28: (Sup.) Registro de las corrientes transitorias. (Inf.) Espectro Raman de NiF en aire (línea negra) e in-situ (líneas a colores) de 0,1 a -0.3 V en NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Tabla 7: Main Raman-active bands from deconvolved in-situ Raman spectra of NiF electrode at open circuit potential (OCP).

Picos experimentales			Reportados	
Frecuencia / cm^{-1}	Asignación		Frecuencia / cm^{-1}	Ref.
303	$\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$	$E_{g, \text{network}, \beta}$	306 - 319	165,168
445	$\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$	SERS-active mode $A_{1g, \text{lattice}, \beta} / A_{2u}(\text{LO}) /$ $A_{2u}(\text{LO})$	~445, 445 - 453	165,168
650	NiO	$2P(2TO)_{\text{NiO}}$	650, 600-700	173,178,179
789	$\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$	2nd order lattice mode $(V.M._{2nd, \alpha})$	~790	165,168
978	NiO	$\text{Ni} - \text{O}_{\text{sy}, \text{st.}}$	969	180
1051	$\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$	2nd order lattice mode $(V.M._{2nd, \alpha})$	1050 - 1080	165,168
1216	$\gamma - \text{NiOOH}$	NiOO^-	1000 - 1250	183,184
1402	$\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{O} - H_{\text{lattice}, \alpha}$ bending	~1400	165,168
1545	NiO	$2M_{\text{NiO}}$	1556, 1500	168,173,174
1606	$\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{O} - H_{\text{H}_2\text{O}, \text{int}, \beta}$	~1600	168
2449	NiO	$4M_{\text{NiO}}$	2640	173,174
3248	H_2O	$\text{O} - H_{\text{H}_2\text{O}, \text{asy}, \text{st.}}$	~3250	185-187
3434	H_2O	$\text{O} - H_{\text{H}_2\text{O}, \text{sy}, \text{st.}}$	~3420	185-187
3600	$\alpha/\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$	SERS-active mode $\text{O} -$ H_{lattice} / Stacking faults in β phase.	3580 - 3660 ~3601	165,168,170
	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	$\text{O} - H_{\text{st.}}$	~3605	185-187
4269	$\beta - \text{Ni}(\text{OH})_2$	3rd order combination $(V.M._{3rd, \text{IR}, \beta})$	~4270	165,168

En contraste, la superficie activada del electrodo NiF_A presenta un incremento en las corrientes de HER a -0,3 V de 380 μ A, junto a la presencia de una banda compuesta en el rango de formación de hidróxido de Ni-OH (α), previamente discutido (Fig. 29).

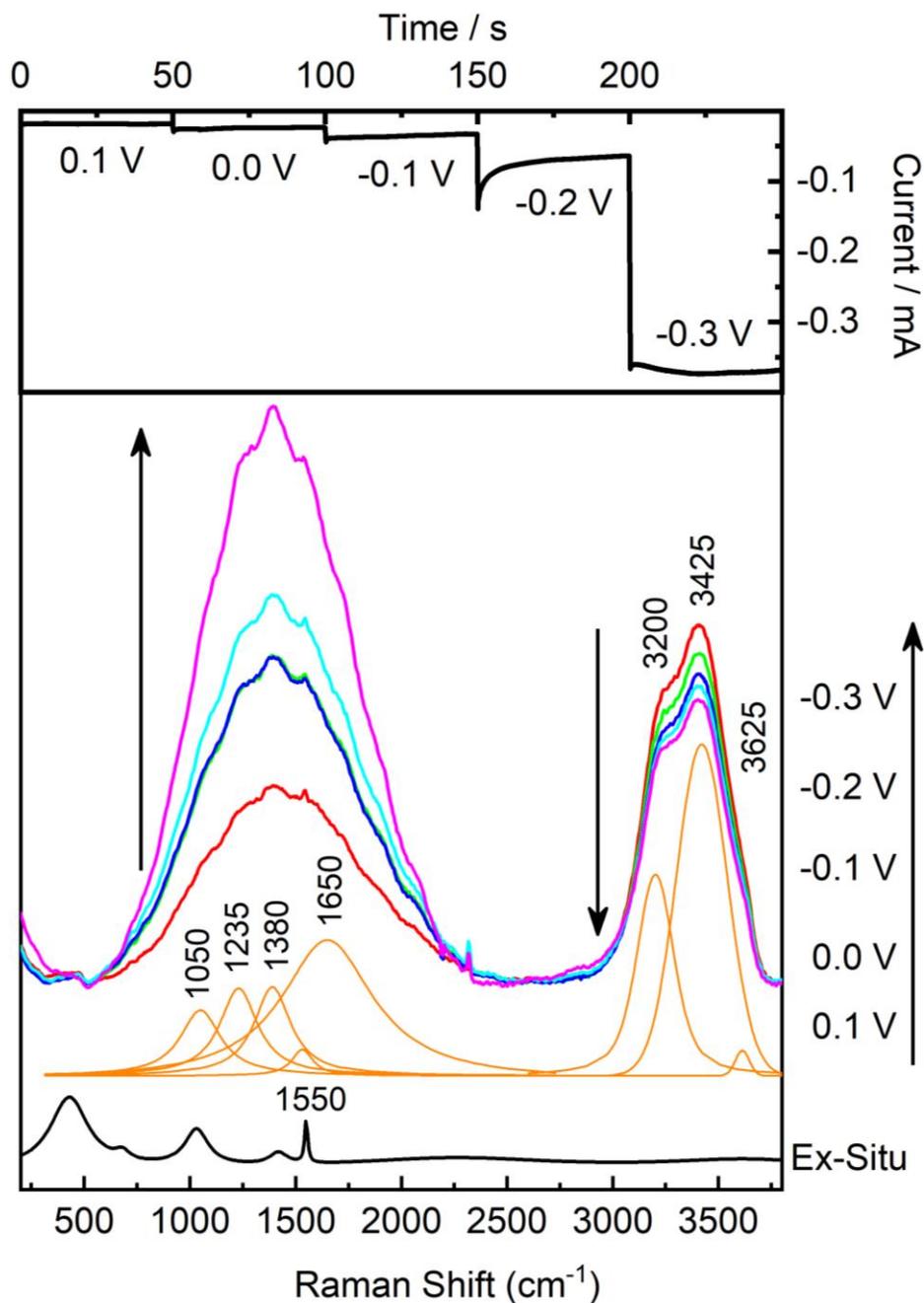


Figura 29: (Sup.) Registro de las corrientes transitorias. (Inf.) Espectro Raman de NiF_A en aire (línea negra x 10), espectros Raman-SEC in-situ (líneas a colores) desde 0,1 a -0,3 V en NaOH 0,1 mol L⁻¹, y bandas deconvolucionados (líneas naranjas) a 0,1 V.

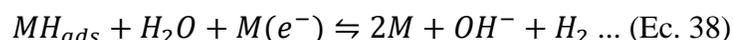
Tabla 8: Principales grupos químicos activos a la dispersión Raman y registrados tras la deconvolución de los espectros in-situ de NiF_A a circuito abierto (OCP)

Picos experimentales			Reportados	
Frecuencia / cm ⁻¹	Asignación		Frecuencia / cm ⁻¹	Ref.
374	$\alpha - Ni(OH)_2$	SERS-active mode	~375, 375 - 385	165,168
445	$\beta - Ni(OH)_2$	SERS-active mode $A_{1g,lattice,\beta}/A_{2u}(LO)/$ $A_{2u}(LO)$	~445, 445 - 453	165,168
478	$\alpha - Ni(OH)_2$	SERS-active lattice mode	460 - 480	165
723	NiO	$2P(2TO)_{NiO}$	650, 600-700	173,178,179
1051	$\alpha - Ni(OH)_2$	2nd order lattice mode $(V.M_{2nd,\alpha})$	1050 - 1080	165,168
1241	$\gamma - NiOOH$	$NiOO^-$	1000 - 1250	183,184
1401	$\alpha - Ni(OH)_2$	$O - H_{lattice,\alpha}$ bending	~1400	165,168
1546	NiO	$2M_{NiO}$	1556, 1500	168,173,174
1650	$\alpha - Ni(OH)_2$	$O - H_{free H_2O,\alpha}$	1590 - 1620, 1630, 1635	168
2100	$NaOH_{(aq)}$	$O - H_{electrolyte}$	2100 - 2155	187
3220	H_2O	$O - H_{H_2O,asy.st.}$	~3250	185-187
3300	H_2O	$H_2O_{layer,\alpha}$	3300 - 3340	170
3432	H_2O	$O - H_{H_2O,sy.st.}$	~3420	185-187
3620	$\alpha/\beta - Ni(OH)_2$	SERS-active mode $O -$ $H_{lattice}$ / Stacking faults in β phase.	3580 - 3660, 3610 - 3640	165,168,170
4280	$\alpha/\beta - Ni(OH)_2$	3rd order combination $(V.M_{3rd,IR,\alpha/\beta})$	~4270	165,168

3.1.2.6. Análisis Espectro-electroquímico: DEMS

Al revelar que la superficie del electrodo NiF_A promueve la adsorción de protones en mayor medida que la superficie de NiF, debido a que presenta una superficie de Ni metálica expuesta se registra que las corrientes iónicas asociadas a la formación de H₂ se reducen considerablemente en contraste con las expuestas por NiF. El potencial *onset* registrado para NiF es igual a 45,7 mV, mientras que NiF_A reporta un valor de 6,2 mV, lo cual, representa una reducción del 86 % de la demanda de energía externa requerida para la HER (Fig. 30a).

En ambos casos las corrientes iónicas son específicas a la formación de la fracción $m/Z = 2$, por lo cual, solo puede ser asociada a la generación de H₂. De acuerdo con la Fig. 30b, ambas superficies exponen una cinética de reacción controlada por la etapa de electro-desorción de H₂ (etapa de Heyrovsky) debido a que registran una pendiente de Tafel igual a 40 mV dec⁻¹ e implica la siguiente semirreacción:



Esta etapa se desarrolla inmediatamente después que la fracción de la monocapa de [Ni-H] adsorbida alcanza un valor cercano a uno, y teóricamente depende de la movilidad de los iones adsorbidos en la interfaz electroquímica para su acoplamiento y la formación del gas H₂.

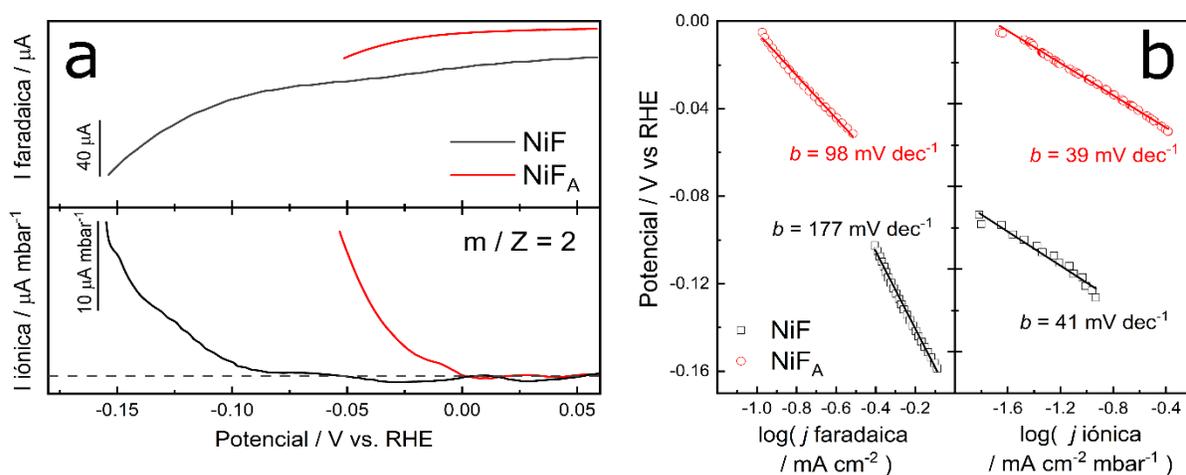


Figura 30: (a) MS-CVs ($m/Z = 2$) en un rango de potencial de -0,16 a 0,05 V a 1 mV s⁻¹ en NaOH 0,1 mol L⁻¹, y (b) pendientes de Tafel de los electrodos NiF y NiF_A.

Es posible postular que la ausencia de una superficie pasivada como la observada en el NiFA propicie el rápido anclaje de los protones en solución, pero el valor de la energía de adsorción [Ni-H] limite, en cierto modo, la movilidad de las mismas especies de los iones hidronios adsorbidos. Con lo cual, la etapa de desorción se vuelve lenta y requiere de la adición de potencial externo pequeño.

3.2. Electrocatalizadores tipo espuma de Ni/NiF_A y NiMo/NiF_A

Develadas las características superficiales y electroquímicas de los electrodos NiF y NiF_A se plantea el desarrollo de un sistema electródico catalíticamente activo a la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Para lo cual, el electrodo NiF_A es empleado como soporte eléctrico, al demostrar propiedades estructurales, superficiales y electroquímicas destacables.

Considerando un enfoque que integre el uso de metales de transición de fácil obtención que promuevan la adsorción de aniones de OH^- y una fácil difusión del gas generado, se decide incrementar el área electroactiva del electrodo NiF_A mediante la inserción de nano y/o microestructuras de Ni o NiMo. Para lo cual, se promueve la reducción química de los iones precursores en presencia del soporte NiF_A. El proceso de reducción conlleva un control de la temperatura, la cual, propicia la inserción en la superficie laminar del soporte NiF_A, a medida que el agente reductor provee la energía requerida para iniciar la nucleación en fase heterogénea.

Termodinámicamente, esta etapa se beneficia de la energía externa provista durante la reacción, por lo cual, la velocidad de nucleación es superior a mayores temperaturas^{99,188,189}. En este sentido, el gradiente en la temperatura de reacción fue de 10 °C, tomando como punto de partida 60 °C, y considerando, que una nucleación controlada a presión atmosférica no debe superar los 90 °C, se considera como temperatura final 80 °C^{99,111}. De esta manera, es posible un control cinético de la formación de núcleos metálicos.

Un incremento de la temperatura reduce la solubilidad del oxígeno en la disolución acuosa precursora, aunque, puede acelerar la agregación de los núcleos formados e insertados en el soporte NiF_A¹⁸⁸⁻¹⁹⁰. Por este motivo, la disolución precursora es preparada en presencia de citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) el cual es capaz de actuar como un agente de recubrimiento y un agente reductor moderado^{188,191}. Adicionalmente, se le provee de un medio alcalino (pH ~ 11) a los núcleos metálicos o bimetálicos con lo cual, se garantiza su estabilidad en disolución y/o en la superficie del soporte NiF_A durante el proceso de síntesis^{188,189}.

En relación con lo anterior, se indaga en la influencia de dos variables fisicoquímicas sobre el comportamiento catalítico de los electrodos sintetizados, (i) la composición de los sitios activos insertados en el soporte NiF_A, los cuales son nano y/o microestructuras de Ni o NiMo y (ii) la temperatura de síntesis, la cual es igual a 60, 70 u 80 °C. Por ende, los electrocatalizadores provenientes de la solución precursora de Ni²⁺ y sintetizadas a 60, 70 y 80 °C son etiquetados

como Ni60/NiF_A, Ni70/NiF_A y Ni80/NiF_A (serie Ni), respectivamente. Análogamente, los electrocatalizadores obtenidos a partir de la solución precursora de Ni²⁺ y [MoO₄]²⁻ y a las mismas condiciones de síntesis son rotulados como, NiMo60/NiF_A, NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A (serie NiMo).

3.2.1. Análisis Morfológico

3.2.1.1. Electrocatalizadores Ni/NiF_A

En primera instancia, se muestran las imágenes SEM del soporte NiF_A (Fig. 31a). La cual, conforme a lo mencionado presenta una morfología similar a la observada en el electrodo NiF, sin embargo, su imagen ampliada muestra que los granos están internamente fracturados. El incremento en la rugosidad superficial del soporte provee de una superficie adecuada para la inserción de nano y/o microestructuras metálicas. A macro escala el electrocatalizador Ni60/NiF_A presenta una morfología similar a la presentada por soporte NiF_A, por ende, la red macroporosa e interconectada no se altera (Fig. 31b). En contraste, se observa que la reducción del precursor de Ni²⁺ a 60 °C genera un recubrimiento microestructurado de níquel sobre la superficie del soporte NiF_A. Por su parte, el electrodo Ni70/NiF_A y Ni80/NiF_A presentan una morfología macroporosa, lo cual, indica que etapa de reducción no altera la red interconectada. Sin embargo, Ni70/NiF_A presenta un recubrimiento microestructurado de menor densidad, al igual que el electrodo Ni80/NiF_A (Fig. 31c, 31d).

La reducción en la densidad del recubrimiento microestructurado de Ni puede ser asociado al fenómeno de nucleación secundaria autocatalizada que se origina en la superficie de los núcleos metálicos bajo condiciones de reducción lenta y a bajas temperaturas.^{66,126} Este fenómeno es asociado a una cinética de reducción lenta de los iones precursores y, por ende, a la formación de núcleos y semillas. De acuerdo al mecanismo de Turkevich, cuando se garantiza la estabilidad de núcleos, las dimensiones de las partículas formadas se relacionan directamente con la cinética de reducción, determinando el incremento en la concentración de núcleos y/o semillas, y la cantidad de agente precursor remanente^{99,103,111,188}. Por lo tanto, al incrementar la temperatura de síntesis se promueve la cinética de reducción, incrementando la velocidad de formación de núcleos/semillas y de nanoestructuras de menor tamaño como nanopartículas, nanoalambres, entre otros.

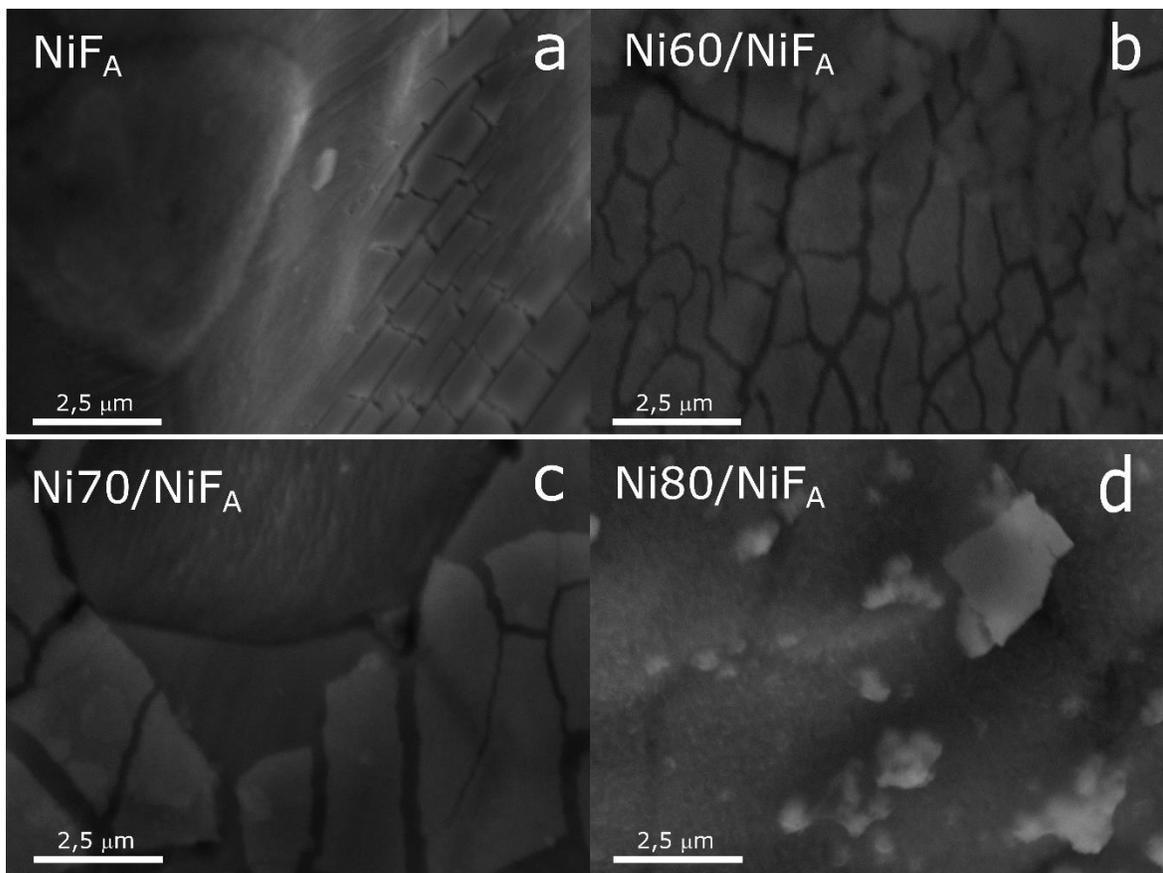


Figura 31: Imágenes SEM de las características superficiales de (a) NiF_A, (b) Ni60/NiF_A, (c) Ni70/NiF_A y (d) Ni80/NiF_A.

En este sentido, la reducción en la densidad del recubrimiento observado es atribuido a la formación de nano y/o microestructuras de Ni de menor tamaño a medida que la temperatura de síntesis se incrementa de 60 a 80 °C, y se insertan en la superficie del soporte NiF_A. Debido a la escala de amplificación reportadas es difícil estimar el diámetro promedio de las partículas soportadas a 80 °C (Fig. 31d). Por ende, se realizó un procesamiento de imagen mediante el paquete computacional ImageJ® para amplificar el contraste de la señal correspondiente a las partículas mostradas en el electrodo Ni80/NiF_A y calcular la distribución de diámetro promedio (Fig. 32).

Las partículas muestran una distribución aleatoria, como agregados de dimensiones micrométricas (Fig. 32a). Al amplificar computacionalmente la señal de las partículas y considerar que estas presentan una morfología esférica y/o elíptica, se estima su distribución de

diámetros promedio. La gráfica de distribución indica la prevalencia de micropartículas de Ni de 390 nm de diámetro promedio (Fig. 32b).

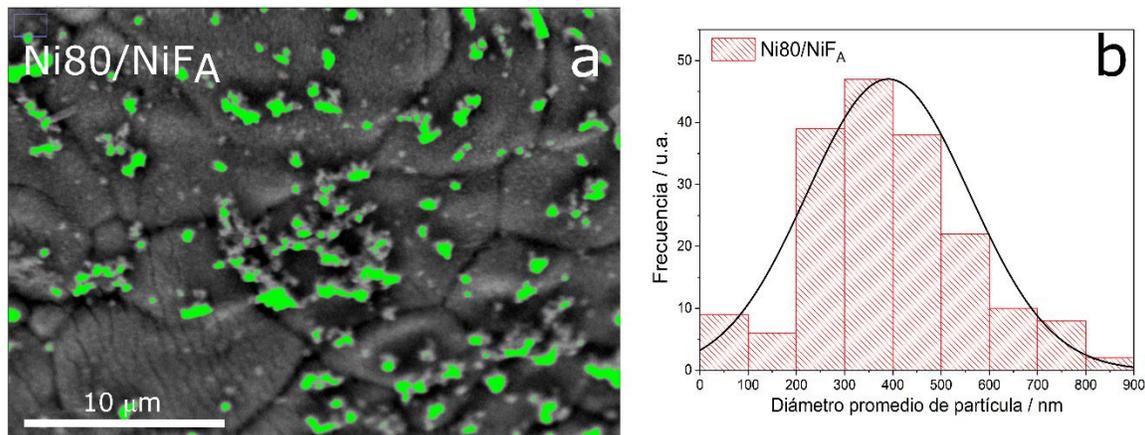


Figura 32: a) Conteo de partículas mediante procesamiento de la imagen SEM de Ni80/NiF_A y (b) distribución de diámetro promedio de las nanopartículas de Ni soportadas en la matriz NiF_A.

3.2.1.2. Electrocatalizadores NiMo/NiF_A

Al observar las imágenes SEM de los electrodos desarrollados a partir de las soluciones precursoras de Ni²⁺ y [MoO₄]²⁻ es posible afirmar que el tamaño de partículas soportadas en la superficie del electrodo NiF_A disminuye a medida que la temperatura de síntesis incrementa, análogamente, a lo expuesto previamente (Fig. 33a). Específicamente, la superficie del soporte eléctrico NiF_A, se recubre a 60 °C por una capa metálica parcialmente compacta y conformada por granos de dimensiones micrométricas (NiMo60/NiF_A) (Fig. 33b). Al incrementar la temperatura en 10 °C, el recubrimiento presenta un menor espesor, observándose que el soporte NiF_A es decorado por agregados metálicos micrométricos y de menor dimensión (NiMo70/NiF_A) a los expuestos por el electrodo NiMo60/NiF_A (Fig. 33c).

Por otra parte, a una temperatura de reducción de 80 °C no se observa, aparentemente, presencia de partículas soportadas en la superficie del electrodo NiF_A (NiMo80/NiF_A) (Fig. 33d). Esta superficie presenta granos similares a los mostrados por el soporte, sin embargo, es posible apreciar surcos o líneas sobre la región limitada por los granos, por otra parte, estos últimos no muestran la apariencia fragmentada propia del soporte NiF_A. Por ende, es posible aducir la existencia de un recubrimiento de espesor nanométrico.

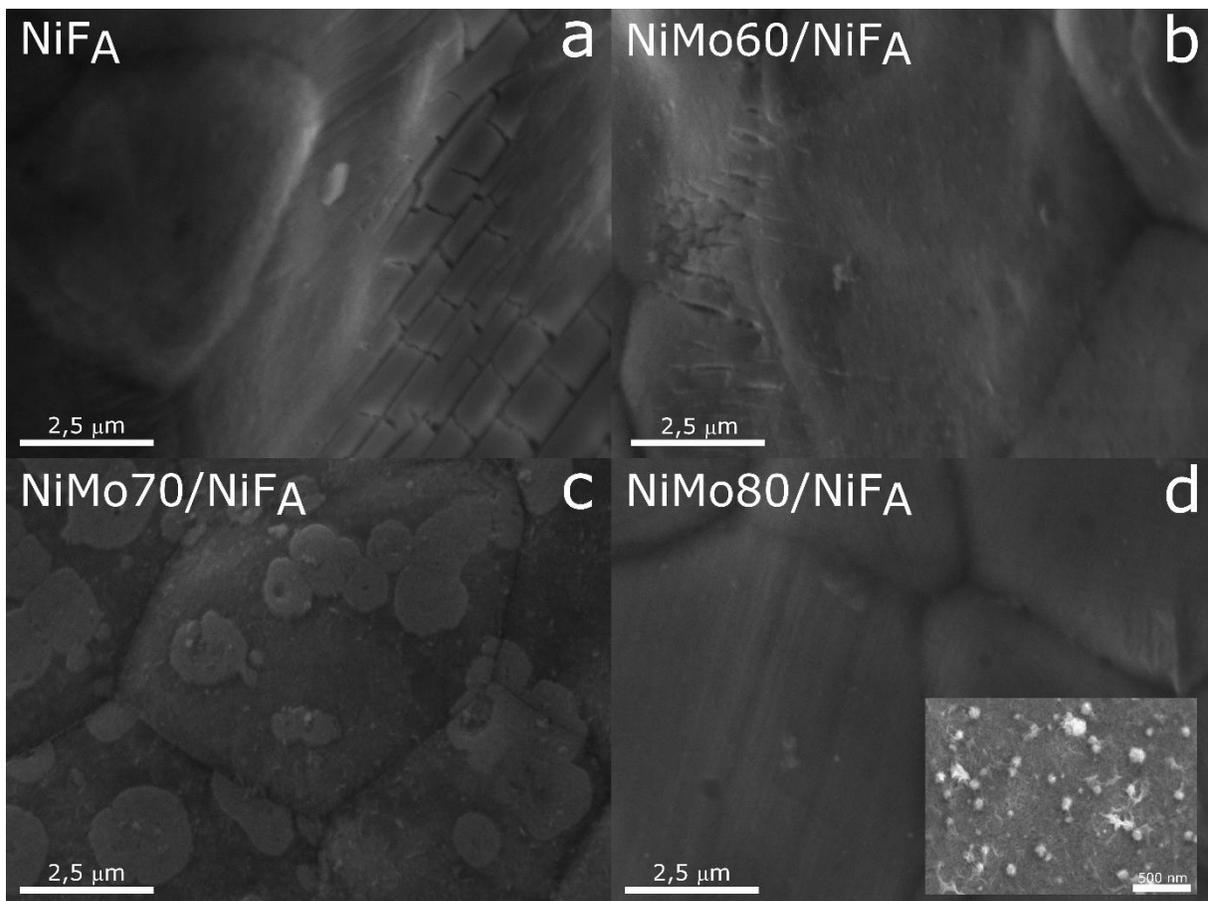


Figura 33: Imágenes SEM de electrodos (a) NiF_A, (b) NiMo60/NiF_A, (c) NiMo70/NiF_A y (d) NiMo80/NiF_A.

Para resolver el mínimo diámetro promedio de las partículas insertadas en el soporte NiF_A se reportan las imágenes FE-SEM de la superficie del electrodo NiMo80/NiF_A (Fig. 34). Estas imágenes muestran una mayor resolución y contraste, en comparación a las obtenidas por los electrodos NiMo60/NiF_A y NiMo70/NiF_A, por lo cual, fueron usadas en cálculo estadístico de distribución (Fig. 34a). Considerando partículas con una morfología esférica y/o elíptica, se realizó el conteo de estas en función a la diferencia en el contraste de imagen que muestran con respecto a la superficie del soporte (fondo de imagen), seguidamente, el cálculo estadístico de distribución de diámetro promedio fue determinado mediante el paquete computacional ImageJ® (Fig. 34a).

El gráfico de distribución presenta una elevada población de nanopartículas soportadas con un diámetro promedio igual a 70 nm en el electrodo NiMo80/NiF_A (Fig. 34b). Este valor

confirma la relación inversa que existe entre el tamaño de las partículas soportadas y la temperatura de síntesis. Sin embargo, no explica la diferencia en el tamaño de las partículas de Ni y de NiMo sintetizadas a una misma temperatura, y cuya principal diferencia es la composición de las soluciones precursoras.

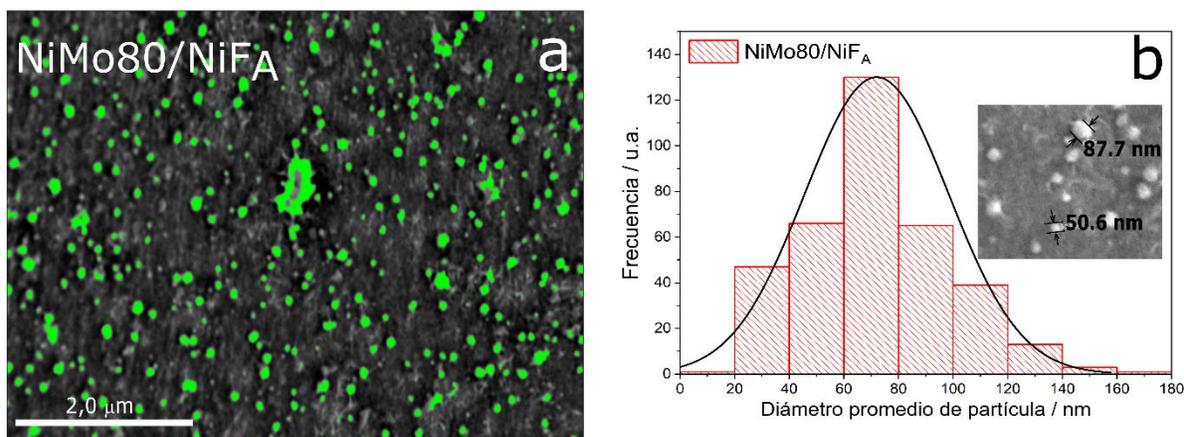


Figura 34: (a) Conteo de partículas mediante procesamiento de la imagen SEM de NiMo80/NiF_A y (b) distribución de diámetro promedio de las nanopartículas de NiMo soportadas en la matriz NiF_A.

3.2.2. Análisis de composición por Espectroscopia de Dispersión de rayos X

Conforme a lo expuesto, la nucleación de los iones reducidos, su coalescencia y la formación de semillas metálicas durante el proceso de reducción química es dependiente de la temperatura de reacción, debido a que esta influye en su cinética^{99,188}. Por ende, es posible afirmar que a 80 °C la cinética de reducción promueve la formación de nanopartículas de menor diámetro a las observadas a 60 °C, así como, una menor agregación entre estas. Sin embargo, al comparar el diámetro promedio de las partículas soportadas a las mismas condiciones de temperatura, por ej., Ni80/NiF_A vs. NiMo80/NiF_A, se observa que este valor y el grado de agregación de las partículas formadas, es superior en la serie de electrocatalizadores de Ni.

La diferencia en las dimensiones de las partículas soportadas este asociado con su composición. Para lo cual se determinó el porcentaje atómico (at. %) y en peso (% ± σ %) de los elementos presentes en la superficie y al interior de la matriz en estudio, aplicando la

espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) (profundidad máx. $\sim 1,0 \mu\text{m}$ a 20 keV de energía) ^{192,193}.

Los electrodos NiF y NiF_A presentan una composición relativa similar con un porcentaje atómico (at. %) de Ni igual a 72,2 y 72,1 %, respectivamente. Además, ambos electrodos presentan un at. % de C de ~ 25 %, proveniente de la matriz polimérica usada como molde en la producción comercial de las espumas de Ni ¹⁹⁴⁻¹⁹⁶. Mientras que el at. % de O se reduce ligeramente de 2,96 a 2,72 %. Este resultado concuerda con lo discutido previamente, debido a que el proceso de activación representa el decapado de la bicapa nanométrica externa de NiO/Ni(OH)₂. Por otra parte, los electrodos Ni60/NiF_A, Ni70/NiF_A y Ni80/NiF_A, presentan un incremento considerable en el at. % de C, lo cual es atribuido a la componente de carbono presente en el agente de recubrimiento ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durante la etapa de reducción. En este mismo sentido, existe un incremento en el at. % de O de 2,72 % a 7,47, 5,16 y 6,72 %, para el electrodo Ni60/NiF_A, Ni70/NiF_A y Ni80/NiF_A, respectivamente. Adicionalmente, se observa un pequeño porcentaje de cloro, proveniente de la sal precursora de Ni, cuya at. % se reduce desde 0,26 % (Ni60/NiF_A) a cero (Ni80/NiF_A), esto indica que un incremento de la temperatura de síntesis reduce la intercalación de contraiones en solución sobre la superficie de las partículas y/o el soporte. En este sentido, la at. % de Ni se reduce considerablemente, sin embargo, este valor es relativo e indica la presencia de un recubrimiento carbonoso, cuya at. % de C incrementa con la temperatura; lo cual, puede ser asociado a un proceso de sobresaturación de la sal de citrato de sodio en solución al incrementarse la temperatura.

Por su parte, los electrodos NiMo60/NiF_A, NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A presentan una menor reducción en el at. % de Ni, en contraste, al observado por la serie de electrocatalizadores de Ni. Específicamente, el NiMo60/NiF_A presenta un at. % de Ni igual a 54,04 % superior al registrado por su similar Ni60/NiF_A, así mismo, el electrodo NiMo70/NiF_A muestran un at. % de Ni de 33,35 %; mientras que el electrodo NiMo80/NiF_A presenta un at. % de Ni de 17,47 %. Esta reducción relativa en el at. % de Ni representa un incremento en el at. % de C, proveniente del $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, análogamente a lo observado en la serie de electrocatalizadores de Ni (Tabla 9).

En contraste, el porcentaje atómica (at. %) de Mo en el electrodo NiMo60/NiF_A y NiMo70/NiF_A no pudo ser detectado, y solo se registró un 0,04 % de Mo en el electrodo NiMo80/NiF_A (Fig. 35). Por ende, fue necesario utilizar la técnica de espectrometría de masas

con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), para corroborar su presencia en la serie de electrocatalizadores de NiMo.

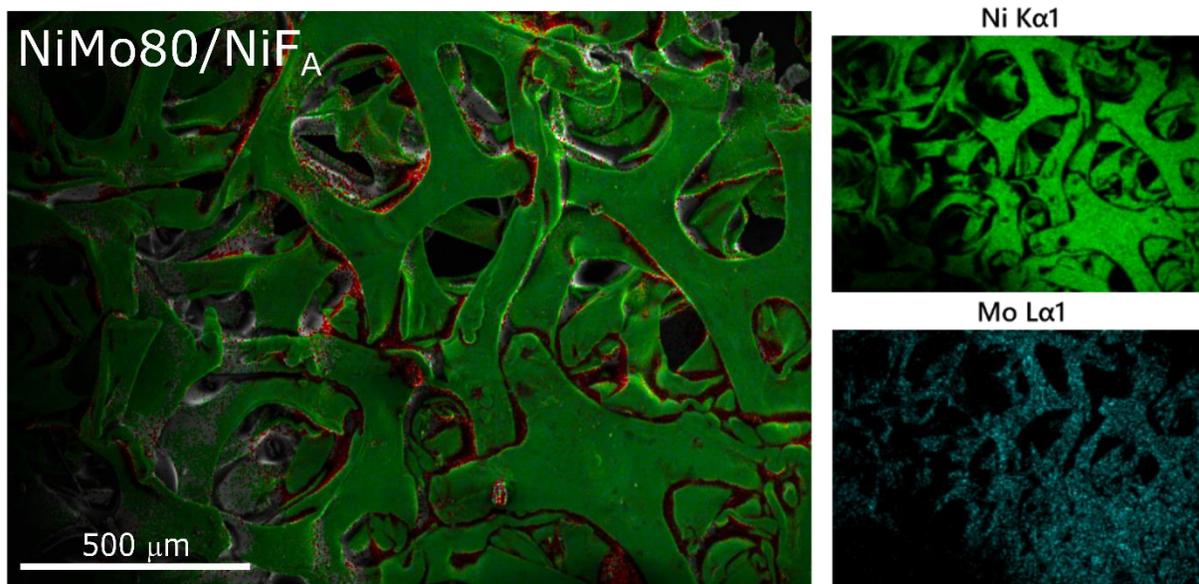


Figura 35: (a) Análisis semicuantitativo elemental por EDX del electrocatalizador NiMo80/NiF_A. Distribución elemental de (b) Ni, (c) C y (d) Mo presentes en la superficie de NiMo80/NiF_A.

3.2.3. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

Debido a que el porcentaje atómico (at. %) de Mo en la superficie de los electrodos NiMo/NiF_A es muy pequeño, la detección por EDX no es precisa y reproducible. Por ende, se reevaluó la determinación del at. % de Mo mediante el uso de la Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) debido a que la técnica la detección de especies metálicas en el rango de partes por billón (ppb) y por trillón (ppt).

De esta manera, la concentración de Ni, asociado al soporte NiF_A y a las nanoestructuras de NiMo soportadas son cercanas a este valor. Este mismo, se reduce al aumentar la temperatura de síntesis y la concentración de Mo, desde 39,23 a 33,32 ppm. Este resultado indica que la inserción de átomos de Mo se promueve al incrementar la temperatura de síntesis, presentando un incremento en su concentración de 0,9 a 1,5 ppb. (Tabla 10) En relación, a esta concentración podemos afirmar que prevalece como parte de la red cristalina de Ni como un agente dopante o un soluto en solución sólida NiMo.

Tabla 9: Análisis semicuantitativo elemental por EDX. Porcentaje atómico (at. %) y porcentaje en peso (% $\pm\sigma$ %) de los principales elementos encontrados en la superficie de los electrodos NiF, NiF_A, Ni60-80/NiF_A y NiMo60-80/NiF_A.

	Elemento	NiF	NiF _A	Ni60/NiF _A	Ni70/NiF _A	Ni80/NiF _A	NiMo60/NiF _A	NiMo70/NiF _A	NiMo80/NiF _A
Porcentaje atómico (at. %)	Ni	72.20	72.09	35.21	12.91	25.18	54.04	33.35	17.47
	Mo	--	--	--	--	--	N.D.	N.D.	0.04
	C	24.84	25.20	57.05	81.88	68.11	32.06	54.52	82.49
	O	2.96	2.72	7.47	5.16	6.72	13.90	12.13	--
	Cl	--	--	0.26	0.04	--	--	--	--
Porcentaje en peso (% $\pm\sigma$ %)	Ni	92.46 (± 0.30)	92.44 (± 0.23)	71.75 (± 0.37)	41.52 (± 0.25)	61.49 (± 0.34)	83.93 (± 0.37)	69.75 (± 0.36)	50.76 (± 0.29)
	Mo	--	--	--	--	--	N.D.*	N.D.*	0.20 (± 0.06)
	C	6.51 (± 0.29)	6.61 (± 0.23)	23.78 (± 0.38)	53.87 (± 0.27)	34.03 (± 0.35)	10.19 (± 0.37)	23.33 (± 0.36)	49.04 (± 0.29)
	O	1.03 (± 0.08)	0.95 (± 0.05)	4.15 (± 0.12)	4.53 (± 0.13)	4.47 (± 0.12)	5.88 (± 0.14)	6.92 (± 0.15)	--
	Cl	--	---	0.32 (± 0.03)	0.09 (± 0.02)	--	--	--	--

* N.D.: no detectado

Tabla 10: Análisis elemental por ICP-MS. Concentración de Ni y Mo en la primera dilución de los electrocatalizadores NiMo60/NiF_A, NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A.

Muestra	NiMo60/NiF _A		NiMo70/NiF _A		NiMo80/NiF _A	
	Ni (mg L ⁻¹)	Mo (μg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	Mo (μg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	Mo (μg L ⁻¹)
Concentración	39.28	0.90	32.24	0.30	33.32	1.50

Por lo tanto, en cada litro de solución de HNO₃ al 2 % v/v existirán 57,2 ppb de NiMo. Si la proporción teórica en masa, considerada en la etapa de síntesis, es igual a 5:95 (Mo:Ni). Se espera encontrar una concentración de 2,86 ppb de Mo y 54,72 ppb de Ni después de la segunda dilución. Las diluciones fueron preparadas por duplicados y etiquetadas como NiMo60 – Ni (para la detección de Ni) y NiMo60 – Mo (para la detección de Mo), proveniente del tratamiento ácido de 1,0 mg del electrocatalizador NiMo60/NiF_A; de igual manera, se realizó con los electrocatalizadores NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A (Tabla 11). En contraste al at % teórico de Mo de 5 %, se determina que el electrodo NiMo60/NiF_A presenta un at % de Mo igual a 0,3 %, mientras que el electrodo NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A, muestras un valor de 0,1 y 0,2 %, respectivamente.

Tabla 11: Análisis elemental por ICP-MS. Concentración (μg/L) de Ni y Mo en los electrocatalizadores NiMo60/NiF_A, NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A.

Muestra	NiMo60/NiF _A		NiMo70/NiF _A		NiMo80/NiF _A	
	Ni	Mo	Ni	Mo	Ni	Mo
Concentración (μg/L o ppb)	69.95	0.20	70.9	0.10	83.8	0.20
at. % metálico	99,7	0,3	99,9	0,1	99,8	0,2

En relación a esta disparidad entre el valor teórico y el experimental en el at % de Mo, se señala que las concentraciones registradas suelen ser inferiores a las proporciones precursoras de Ni:Mo obteniéndose que valores de at.% de Mo igual a 1,60, 2,63 y 2,85 % para relaciones

de Ni:Mo de 5:95, 10:90 y 20:80, respectivamente.⁶⁶ Lo cual representa un 68, 74 y 85 % de disolución precursora que no participa de la formación de las nanoestructuras y/o no está presente en la superficie del electrodo. Por lo tanto, es factible el registro de valores at.% de Mo menores a los propuestos en la preparación de los electrodos de NiMo. Considerando estos valores, es posible concluir que las nanoestructuras de NiMo conforman una solución sólida en la cual, los átomos de Mo están inmersos en la red cristalina de Ni.

3.2.4. Análisis cristalográfico

Preliminarmente, el análisis cristalográfico se realizó sobre los planos cristalográficos de Ni (111) y Ni (200), debido a que presentan la menor distorsión del perfil de difracción por la incidencia de radiación X proveniente de la transición Cu-K_{α2} (1,5444 Å), conforme a lo discutido previamente. La serie de electrodos de Ni, no registra picos de difracción adicionales a la reportadas por la red cristalina de Ni metálico. Lo cual implica, la ausencia de microestructuras de NiO de diámetros considerables y la presencia de un recubrimiento carbonoso amorfo sobre las micropartículas soportadas (Fig. 36a). A macro escala, el perfil de la serie de electrocatalizadores NiMo se asemeja al reportado por el Ni, por la ausencia de difracción por parte de las nanopartículas de NiMo soportadas (Fig. 36a). En ambos casos la difracción por parte del agente de recubrimiento es invisible al difractorómetro y no genera distorsión aparente sobre la señal de difracción.

Al observar detalladamente la señal del plano (111) en el grupo de electrocatalizadores de Ni se registra un ligero desplazamiento de su posición a mayores ángulos de difracción (Fig. 36b). Este desplazamiento representa una reducción de la distancia interplanar entre dos grupos laminares de átomos de Ni ubicados en este plano. Asimismo, su valor se incrementa con la temperatura, y puede ser asociado a la sustitución de la bicapa nanométrica de NiO por agregados de Ni metálico, los cuales contraen la red cristalina reduciendo el valor del tamaño de cristalita desde 60,39 (NiF_A) a 53,90 nm (Ni80/NiF_A) (Tabla 12).

En contraste, la serie de electrocatalizadores NiMo presenta un primer desplazamiento a mayores ángulos de difracción ($2\theta_{\text{NiFA}} < 2\theta_{\text{NiMo60/NiFA}}$), junto a una reducción en el valor del ancho medio del pico máximo (FWHM) (Fig. 36c). El desplazamiento en el valor del ángulo de difracción implica una contracción de la distancia interatómica en la red cristalina, mientras que

la reducción en valor de FWHM representa un incremento en el tamaño de cristalita desde 60,39 (NiF_A) a ~ 66,0 nm (NiMo80/NiF_A) (Fig. 36d).

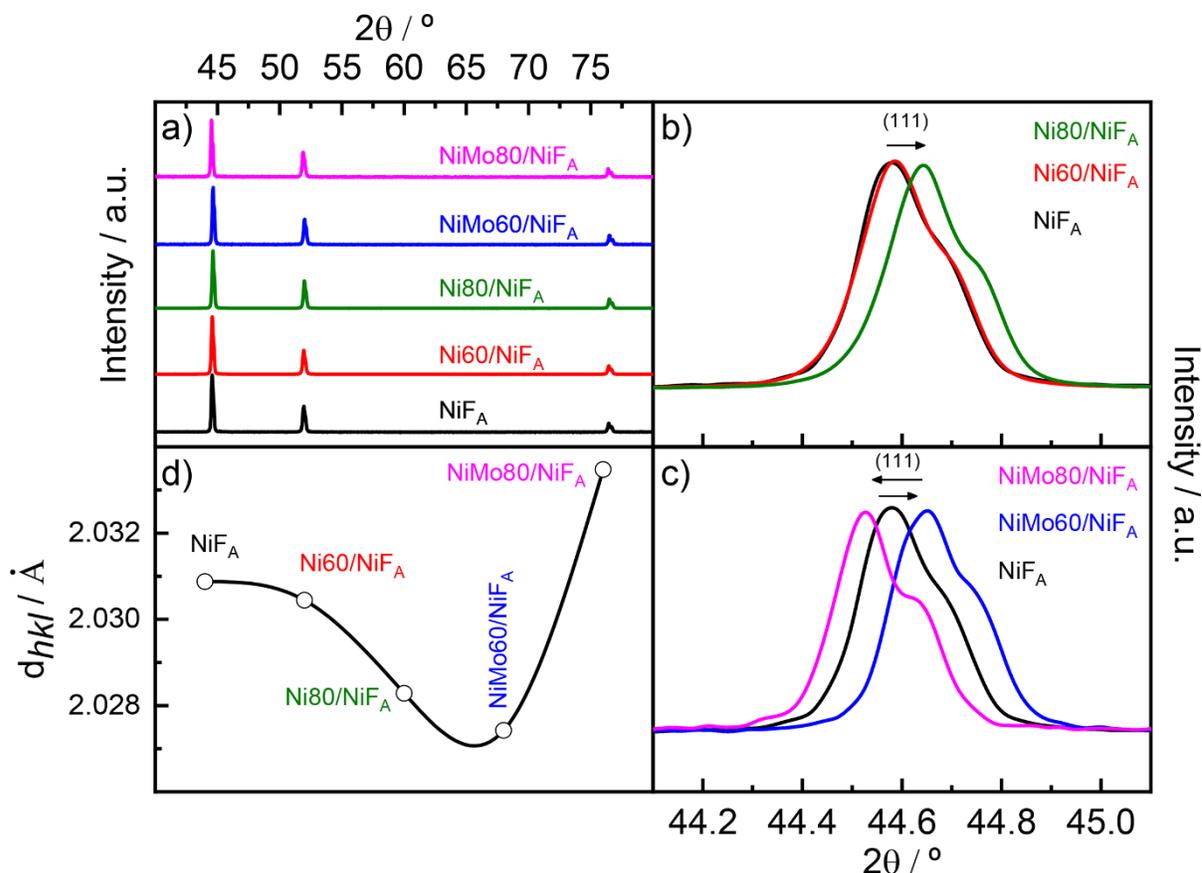


Figura 36: Análisis cristalográfico de los electrodos de Ni60-80/NiF_A y NiMo60-80/NiF_A.

Ambas variantes son atribuidas a la inserción de átomos de Mo en la red cristalina de Ni, la cual, se incrementa con la temperatura y expande la distancia interatómica del plano (111) de Ni, virando el desplazamiento a menores ángulos de difracción ($2\theta_{\text{NiMo60/NiFA}} > 2\theta_{\text{NiMo70/NiFA}} > 2\theta_{\text{NiMo80/NiFA}}$) (Fig. 36c). Esta tendencia en el desplazamiento del ángulo de difracción y la variación en el valor de FWHM se corrobora en el plano (200) para ambas series de electrocatalizadores.

Otra de las especies reportadas al aplicar métodos de síntesis de NiMo a baja temperatura es su forma oxidada NiMoO₄, la cual presenta picos de difracción (2θ) en ángulos de 14,5 // 23,5 // 25,8 // 29,3 // 32,9 // 39,2 // 41,3 // 44,1 // 47,7 // 53,5 // 56,4 (JCPDS 09-0175) asociado a un sistema tetragonal. Este óxido puede presentarse en tres fases distintas α , β e hidratada, en las cuales los iones Ni²⁺ ocupan sitios octaédricos y los iones Mo⁶⁺ sitios tetraédricos (fase α) u

octaédricos (fase β)¹⁹⁷. Además, se menciona que la presencia de nano-cristales de NiMo genera una ligera reducción en los ángulos de difracción del Ni, lo que es atribuido a la expansión de la red de Ni por la inserción de átomos de Mo (Tabla 12).

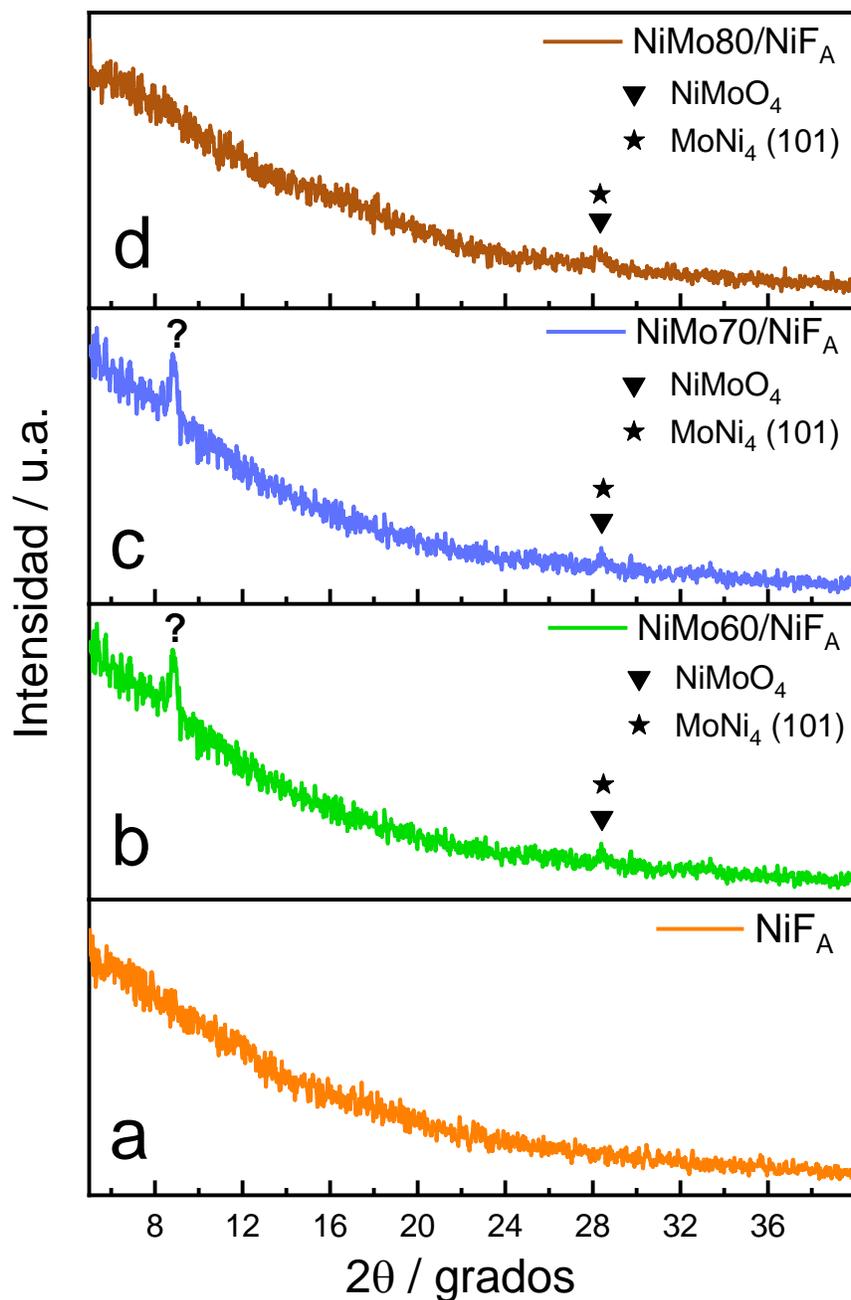


Figura 37: Difractograma de los electrodos (a) NiF_A, (b) NiMo60/NiF_A, (c) NiMo70/NiF_A y (d) NiMo80/NiF_A.

Cabe resaltar, la presencia de un pico de difracción a bajos ángulos de difracción ($2\theta < 10^\circ$) en los electrodos NiMo60/NiF_A y NiMo70/NiF_A, el cual, no se encuentra reportado en la base de datos asociada a las aleaciones de NiMo, Ni o NiO, por lo que, será requerido extender el análisis. Por otra parte, se reporta que a bajas temperaturas de síntesis es posible encontrar nanoestructuras bimetalicas que presenten un plano el difracción a $43,513^\circ$ (121) correspondiente al Ni₄Mo (JCPDS 65-5480)⁹⁹. En este sentido, el efecto de inserción de Mo y la formación de defectos en la red cristalina de Ni es promovida a temperaturas de síntesis superiores a 60 °C, lo cual puede promover la presencia de sitios activos.

En relación a este punto, se tiene referencia que el patrón de difracción de microtubos de NiMo obtenidos por electrodeposición a 38 °C registra la formación de la fase Ni₁₀Mo, la cual, es determinada por la presencia de tres picos anchos de difracción a $43,9^\circ$, $51,3^\circ$ y $75,3^\circ$ asociados a los planos (111), (200) y (220) de la aleación y/o de la matriz de Ni (JCPDS 152-2538), y demuestra la sustitución de átomos de Mo en la red cristalina FCC de Ni (Tabla 10)⁹⁴. De la misma manera, se teoriza la posible formación de *nanodots* de NiMo sobre la red cristalina de Ni, y cuyo grado de desorden puede ser regulado mediante un control de la temperatura, lo cual contribuye a la actividad catalítica sobre la HER⁹⁹.

Tabla 12: Parámetros cristalográficos de los electrodos NiF, NiF_A, Ni60-80/NiF_A y NiMo60-80/NiF_A, en contraste con los patrones estándar JCPDS de Ni (04-0850), Mo (88-2331) y Ni₄Mo (65-5480).

	JCPDS	JCPDS	JCPDS	Matriz	Matriz activa	Serie Ni			Serie NiMo				
	04-0850	88-2331	65-5480			Ni	Mo	Ni ₄ Mo	NiF	NiF _A	Ni60/NiF _A	Ni70/NiF _A	Ni80/NiF _A
20 (°)	--	--	21,96	--	--	--	--	--	--	8,81	17,08	17,95	
	--	38,67	29,51	--	--	--	--	--	--	28,37	26,75	28,35	
	44,51	44,95	43,51	44,63	44,58	44,59	44,60	44,64	44,66	44,58	44,52		
	51,84	65,45	50,41	51,98	51,93	51,93	51,97	51,99	52,01	51,93	51,89		
	76,37	78,68	74,72	76,43	76,44	76,45	76,48	76,48	76,48	76,44	76,40		
	92,94	82,93	90,01	93,00	93,00	93,00	93,02	93,05	93,03	92,98	92,95		
	98,44	--	91,27	98,54	98,52	98,48	98,51	98,54	98,54	98,52	98,44		
*d ₁ / nm				32,35	60,39	54,29	53,95	53,90	61,80	66,01	65,78		
**d ₂ / nm				29,32	47,72	46,60	44,33	42,96	56,76	59,31	58,18		

* d₁: tamaño de cristalita determinada a partir de los picos de difracción cercanos a 44.5°

** d₂: tamaño de cristalita determinada a partir de los picos de difracción cercanos a 51.8°

3.2.5. Electroquímica convencional

El perfil voltamperométrico del soporte NiF_A muestra un considerable incremento de las corrientes anódicas y se traduce en un incremento en la densidad de sitios electroactivos metálicos de Ni tras la etapa de activación. Sin embargo, conforme a lo expuesto, la formación de las capas de NiO y Ni (OH)₂ es espontánea y su pasivación es un proceso limitado solo por la cinética del crecimiento de ambas especies superficiales. De esta manera, la remoción de la doble capa de óxidos formada al OCP se inicia a potenciales catódicos inferiores al *onset* de evolución de hidrógeno. Por ello, su remoción requiere un potencial de reducción en el rango de los utilizados para la evolución de H₂¹⁶⁷. Además, la capa doble de óxidos e hidróxidos de Ni formados electroquímicamente no presentan un orden cristalino. Mientras que el espesor de la capa interna de NiO crece y solo está limitado por el tiempo de ciclado, conforme a lo señalado previamente.

Debido a que este proceso de pasivación espontáneo reduce la electroactividad de la superficie de los electrocatalizadores de Ni, se modificó la composición superficial de estos electrodos a través de la inserción de microestructuras de Ni (Ni60/NiF_A, Ni70/NiF_A y Ni80/NiF_A) o nanoestructuras de NiMo (NiMo60/NiF_A, NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A) (Figura 38). En el primer caso, se tiene como objetivo incrementar el área electroactiva del electrodo NiF_A, mediante estructuras de igual composición, pero de mayor estabilidad conforme a la observado (Figura 38a).

Por otra parte, el segundo enfoque busca incrementar el área electroactiva alterando las características cristalográficas de la red de Ni mediante la inserción de átomos de Mo, expandiendo la red y promoviendo la adsorción de iones hidroxilos, OH⁻. Sorprendentemente, esta mejora electrocatalítica solo requiere garantizar la inmersión de átomos de Mo en la matriz de Ni, y no grandes concentraciones del precursor metálico (Figura 38b).

Esta afirmación, puede ser atribuida a un re-arreglo cristalográfico interatómico, que incrementa la cantidad de sitios activos superficiales y de bordes, y los defectos superficiales para un % at. óptimo de Mo en la red cristalina de Ni. Estos átomos inducen una presión en la red cristalina y la distorsionan, optimizando la energía de adsorción de H_{ads} sobre los sitios activos Ni₄Mo presentes en la aleación NiMo. Por ende, la presencia de la fase Ni₄Mo en la red de Ni y la presencia de defectos sirven como sitios electroactivos⁹⁹.

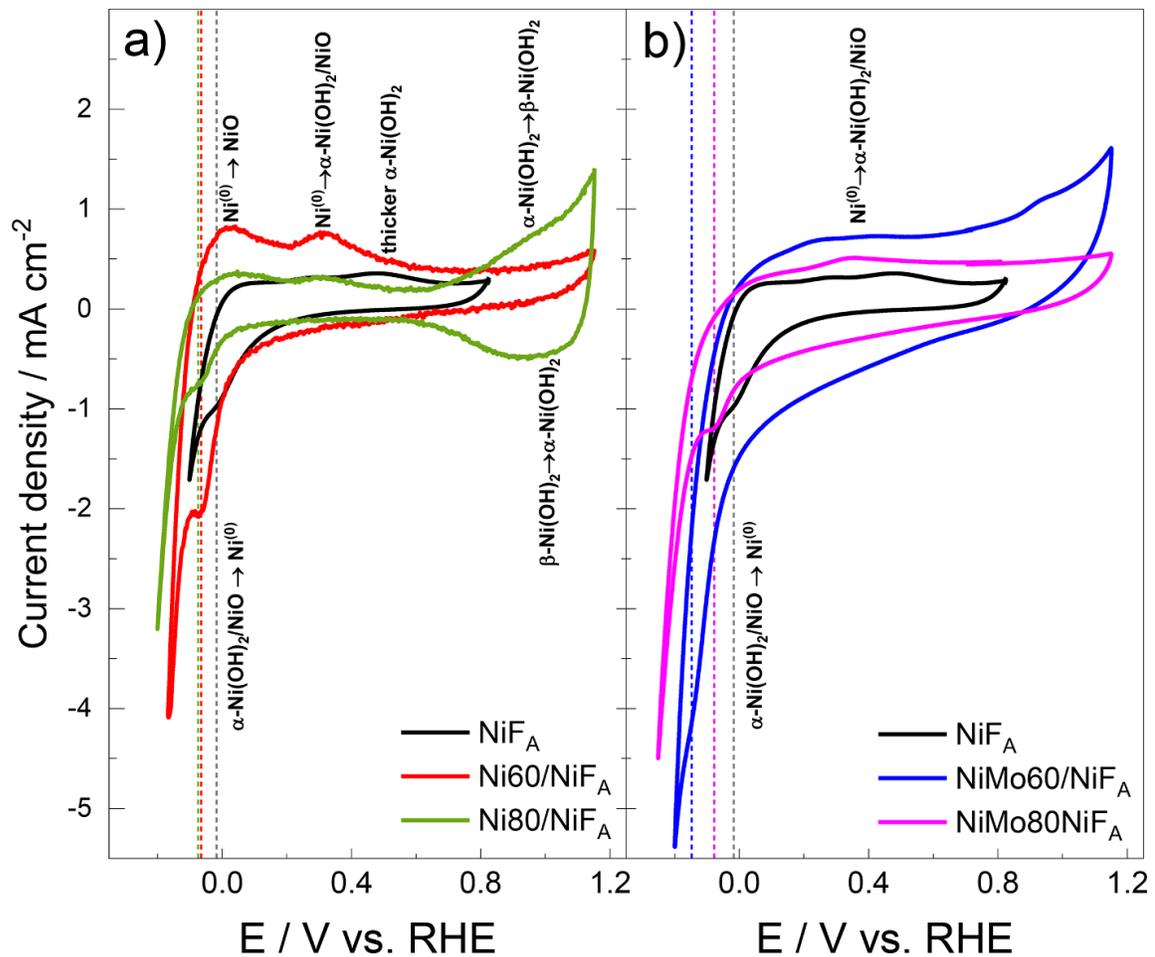


Figura 38: Difractograma de los electrodos (a) NiF_A, (b) NiMo60/NiF_A, (c) NiMo70/NiF_A y (d) NiMo80/NiF_A.

3.2.6. Análisis Espectro-electroquímico: Raman in-situ

La evolución del espectro Raman en el electrodo NiF_A al variar el potencial aplicado desde su valor al valor del OCP, indica que a 0,0 V pueden iniciarse dos procesos competitivos, la reducción de los iones Ni²⁺ presentes en la regiones de bordes del hidróxido α-Ni(OH)₂ superficial, a Ni⁽⁰⁾; y etapa de adsorción de protones en la superficie metálica para la formación del radical [Ni-H], de acuerdo, a lo enunciado por el mecanismo de Volmer. Conforme a la cronoamperometría a 0,0 V la corriente adquiere un valor de 25 μA, el cual se duplica a -0,1 V y se cuadruplica a -0,2 V (Fig. 39a, 39b).

Este incremento progresivo puede ser entendido como la formación de la monocapa de [Ni-H] y la saturación de la superficie electroactiva que puede dar paso a la desorción química (etapa de Tafel) o electroquímica (etapa de Heyrovsky). Es factible afirmar que la etapa de Volmer no es la más lenta o determinante en la HER debido a que se observa una reducción en la intensidad de los modos vibracionales asociados a los grupos hidroxilos y/o moléculas de agua presente en la interfaz electroquímica en el rango de $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. Esto se desarrolla a medida que las bandas de los modos vibracionales de los grupos Ni-O y Ni-OH(α) superficiales y de intercalación se incrementa generando una banda compuesta de amplio rango. Algo que puede indicar que la fase Ni-OH(β) se altera a medida que el potencial de reducción aumenta dando paso a la forma Ni-OH(α) que es más propensa a intercalar grupos hidroxilos y moléculas de agua (Fig. 39c, 39d).

Por otra parte, el electrocatalizador NiMo60/NiF_A muestra que la adsorción de protones hidratados en medio básico se promueve a un potencial más positivo que el registrado por el electrodo NiF_A. Si se considera que la carga eléctrica que propicia la adsorción de iones es $\sim 50 \mu\text{A}$, en esta superficie se alcanza ese valor a un potencial de 0,1 V. Adicionalmente, se observa a 0,0 V la corriente para NiMo60/NiF_A es el cuádruple de la corriente registrada por el electrodo NiF_A. (Fig. 39e, 39f) Si se asocia este valor con la capacidad de formación de una monocapa de especies intermedias [Ni-H], es posible comprender porque la intensidad de los modos vibracionales de las moléculas de agua en la interfaz electroquímica es muy superior a la reportada por el NiF_A. Esta característica estaría asociada a la presencia de átomos de Mo y/u óxidos de Mo formados en la red cristalina superficial de Ni, los cuales son capaces de promover la adsorción de grupos OH⁻, facilitando y potenciando la adsorción de protones sobre las fases cristalinas de Ni (111).

De acuerdo con lo discutido previamente, un aumento en la temperatura reduce el diámetro de las partículas soportadas en la superficie electroactiva de NiF_A. Otra de las características observadas es un proceso de expansión de red y un aumento en el tamaño de cristalita al aumentar la temperatura de síntesis de 60 a 66 nm para los electrodos NiF_A y NiMo70/NiF_A, respectivamente. Esto indica que la fracción de área electroactiva metálica con un bajo número de coordinación queda aún más expuesta para el anclaje de iones H⁺, sobre los planos preferenciales de Ni y/o de iones OH⁻, sobre los átomos de Mo.

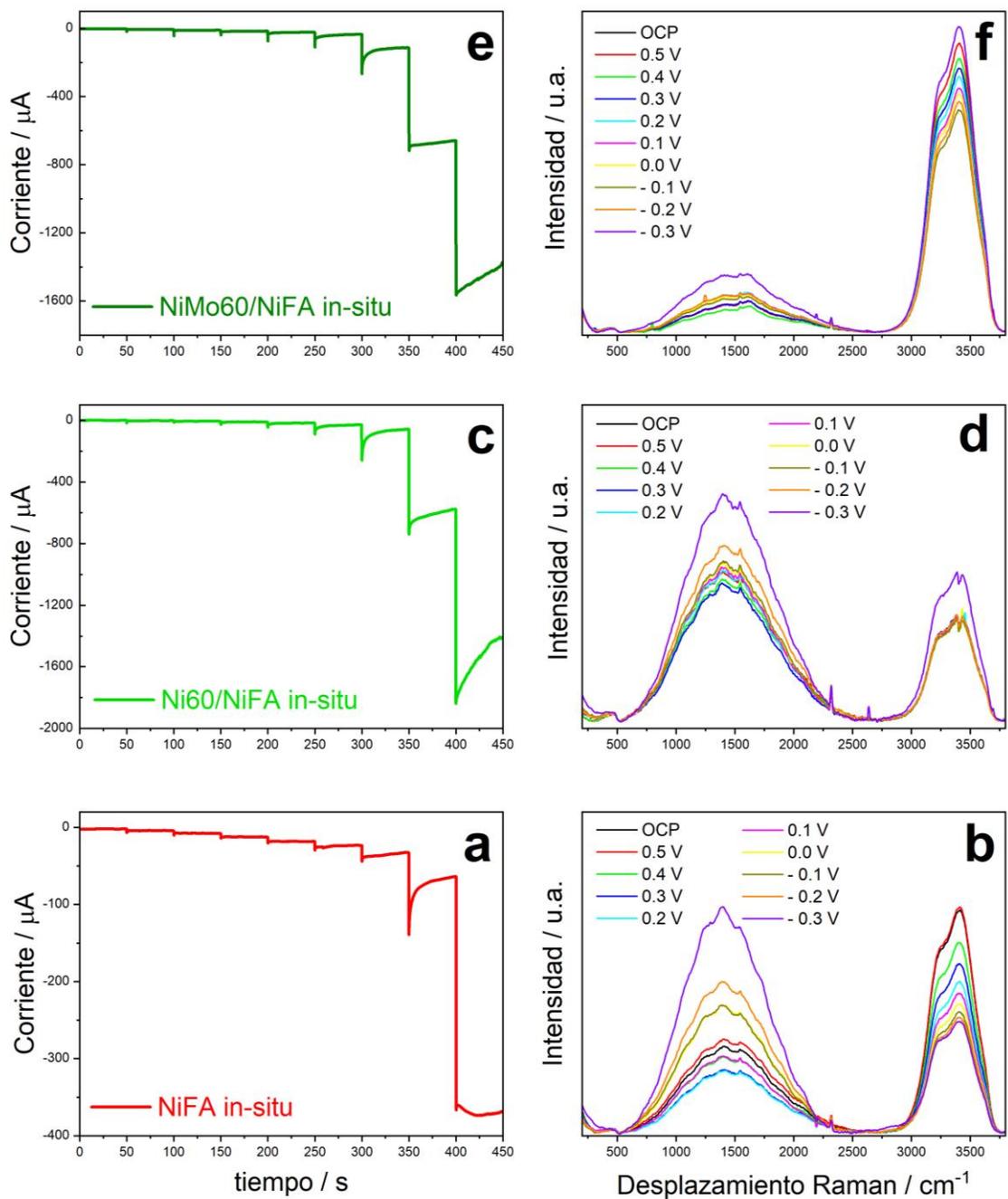


Figura 39: Cronoamperogramas y espectros Raman-SEC de los electrodos (a, b) NiF_A y (c, d) Ni60/NiF_A y (e, f) NiMo60/NiF_A desde el OCP a -0.3 V en NaOH 0,1 mol L⁻¹.

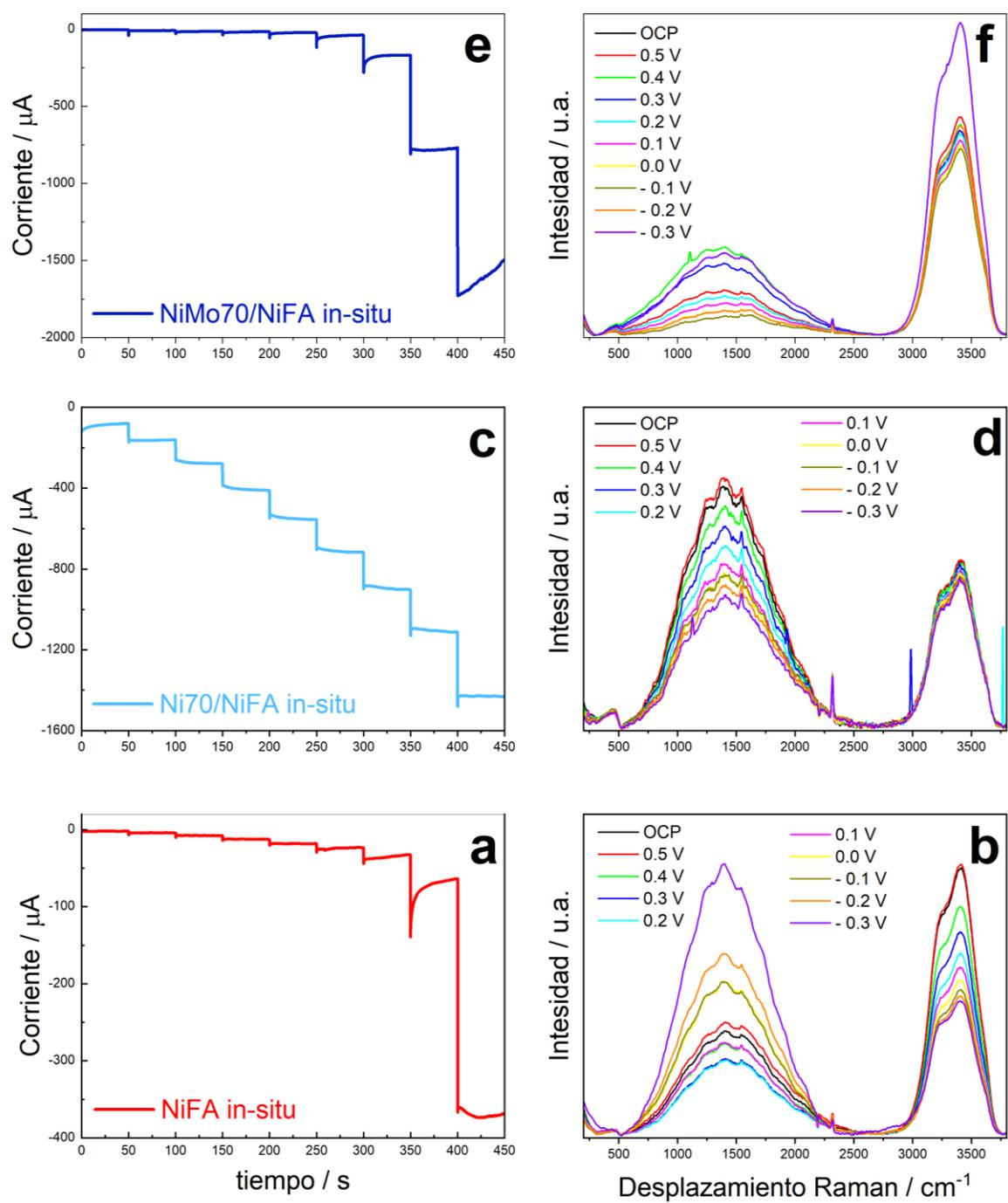


Figura 40: Cronoamperogramas y espectros Raman-SEC de los electrodos (a, b) NiFA y (c, d) Ni70/NiFA y (e, f) NiMo70/NiFA desde el OCP a -0.3 V en NaOH 0,1 mol L⁻¹.

De esta manera, es posible asociar el incremento en las corrientes de reducción de hidrógeno de 0,7 a 0,8 mA a -200 mV para los electrodos NiMo60/NiF_A y NiMo70/NiF_A, respectivamente (Fig. 40); con el aumento en la intensidad de los modos vibracionales de las moléculas de agua adsorbidas y asociados a la presencia de Ni-OH entre 800 – 2000 cm⁻¹ presentado por el espectro Raman in-situ del electrodo NiMo70/NiF_A.

Al alcanzar la temperatura de síntesis de 80 °C se observa que los procesos de adsorción de iones H⁺ y su propia reducción se desplazan a potenciales de reducción más negativos, contrariamente a lo observado por NiMo60/NiF_A y NiMo70/NiF_A. En coherencia con los análisis previos, el electrodo NiMo80/NiF_A está conformado por nanopartículas de 70 nm, las cuales deberían incrementar el carácter electroactivo en la interfaz electroquímica, sin embargo, se evidenció un aumento en la resistencia de transferencia de carga, en comparación con los electrodos NiMo60/NiF_A y NiMo70/NiF_A (Fig. 41). Asimismo, presenta un pico de difracción a 28° asociado a la presencia de NiMoO₄, mucho más pronunciado que los otros electrodos. Esta característica se corrobora mediante un incremento considerable en la intensidad de las bandas Raman in-situ asociadas a la formación de Ni-OH, las cuales, en gran medida son capaces de restringir el anclaje de los protones hidratados, algo observado previamente por electrodo NiF. Por ende, es posible afirmar que a la temperatura de 80 °C se promueve la formación de nanoestructuras de NiMo y NiMoO₄ lo cual, reduciría el carácter electrocatalítico de la superficie electródica sobre la HER. Comparativamente, a -300 mV la descarga de H₂ registra una corriente de 0,8 mA, en contraste con los 1,6 y 1,75 mA registrados por NiMo60/NiF_A y NiMo70/NiF_A, respectivamente.

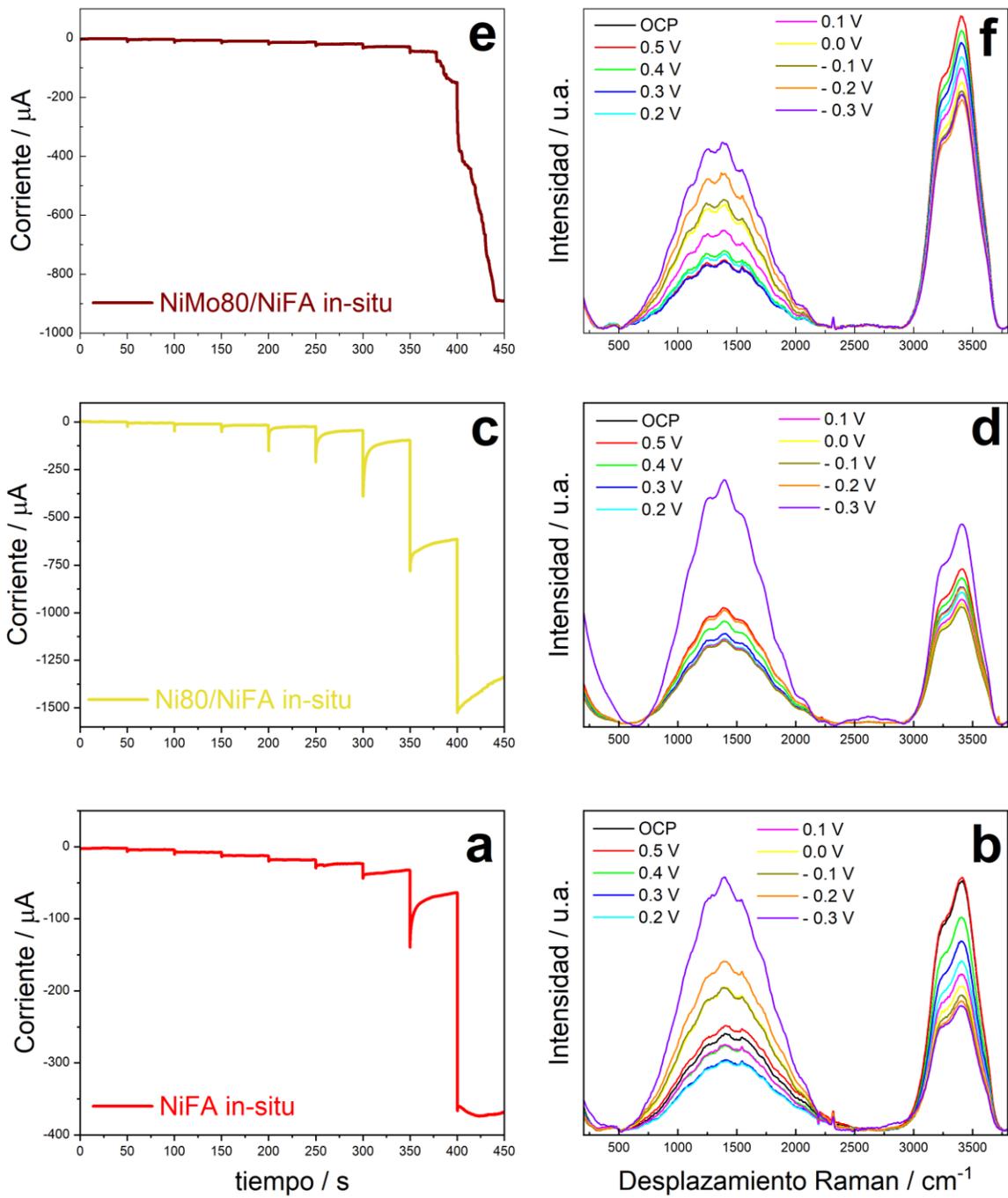


Figura 41: Cronoamperogramas y espectros Raman-SEC de los electrodos (a, b) NiF_A y (c, d) Ni80/NiF_A y (e, f) NiMo80/NiF_A desde el OCP a -0,3 V en NaOH 0,1 mol L⁻¹.

3.2.7. Análisis Espectro-electroquímico: DEMS

Reportes previos indican que la presencia de un %at de Mo igual 1,60 en la red de Ni promueve una efectiva quimisorción de H^+ en los sitios activos con una energía de enlace intermedia que permita la reducción y su desorción como H_2 ⁹⁹. Esto origina un sistema electrocatalítico con un *onset* ~ 3 mV, comparable a los electrocatalizadores de Pt. En contraste, el presente trabajo demuestra que tan solo la activación superficial del electrodo NiF, permite una reducción en el valor del *onset* de 45,7 a 6,2 mV, valor comparable a lo reportado por Nairan y col. (2019)⁹⁹. Adicionalmente, al reducir el %at de Mo por debajo del 1,0 % es más eficiente la reducción del valor de *onset* de HER (Fig. 42).

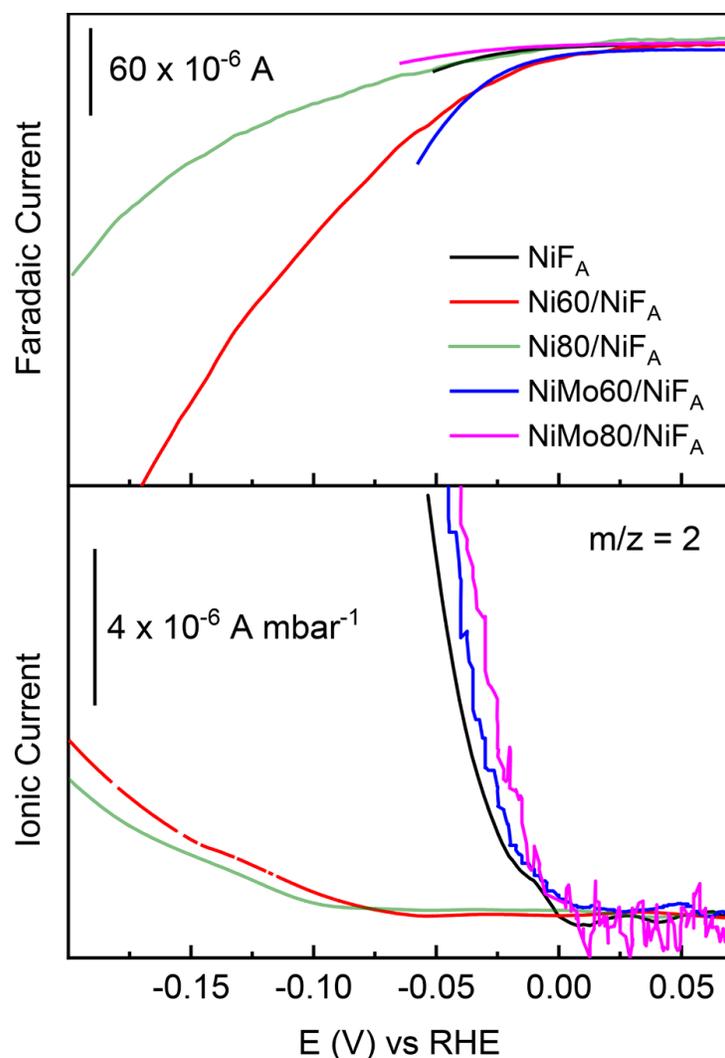


Figura 42: LSV y MS-CVs ($m/Z = 2$) de los electrodos NiF, NiF_A y NiMo60-80/NiF_A en un rango de potencial de -0,14 a 0,05 V a 1 mV s^{-1} en NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

La incorporación de átomos de Mo en la red de Ni, es capaz de incrementar la distancia interatómica Ni-Ni y reducir la interacción [Ni-Mo], reduciendo la energía de la banda “*d*” hacia el nivel de Fermi promoviendo la recombinación de H_{ads} en H_2 . Además, la abundante presencia de defectos superficiales provee mayor cantidad de sitios de adsorción de H^+ . El efecto sinérgico en la aleación de NiMo y la red de Ni se centra en que al regular los estados electrónicos de la red cristalina se mejora la transferencia electrónica y capacidad del *H-spillover* superficial⁹⁹. Sorpresivamente, la mayor reducción en el valor del potencial *onset* se correlaciona con el menor % at. de Mo e igual a 0,2 % y el mayor incremento en el tamaño de cristalita desde 60,4 a 66,0 nm. Esta mejora electrocatalítica es observada para los electrodos NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A, y sus valores del potencial *onset* son íntimamente cercanos e iguales a ~0,0 mV, lo cual, representa un proceso de desorción de muy baja energía de los iones OH^- , junto a una rápida recombinación de los H_{ads} como H_2 .

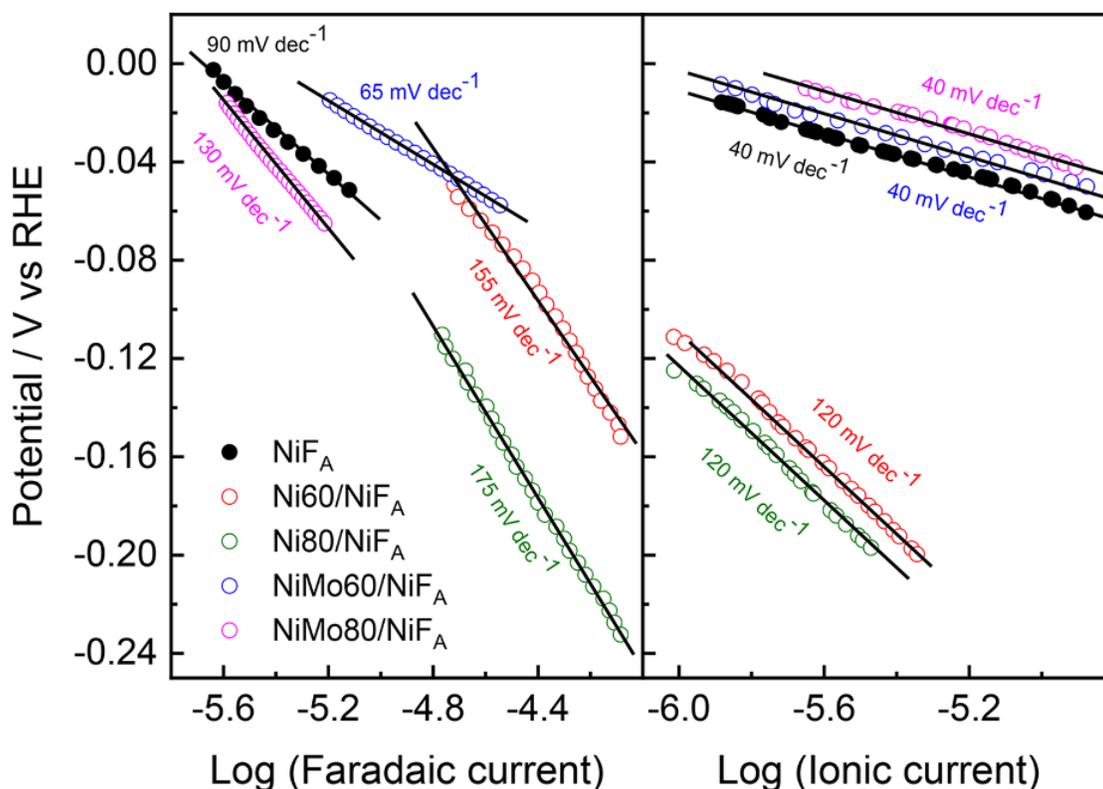


Figura 43: Pendientes de Tafel de los electrodos NiF, NiF_A y NiMo60-80/NiF_A de la HER.

Por este motivo, la etapa de desorción está determinada por el mecanismo Volmer – Heyrovsky (Mecanismo de electro-desorción, $MH_{ads} + H_2O + e \rightleftharpoons M + OH^- + H_2$) (Fig. 43). En base a lo mencionado, se observa que la etapa de recombinación de H_{ads} presenta una reducción en el valor del potencial *onset* desde 6,2 a 4,4 mV para el electrodo NiMo60/NiF_A cuyo % at. de Mo es igual a 0,3 %, y presenta una primera contracción de la red cristalina de Ni. Por ende, los valores de sobrepotenciales son cercanos entre ambos electrodos. En contraste, al incrementar la temperatura de síntesis en 70 y 80 °C, se registra una expansión considerable de la distancia interplanar y un incremento de la regularidad cristalográfica, a pesar de la reducción en el valor del % at. de Mo (Tabla 13).

Tabla 13: Parámetros termodinámicos y electrocinéticos de los electrodos NiF, NiF_A y NiMo60-80/NiF_A sobre la HER.

Electrocatalizadores	NiF	NiF _A	NiMo60/NiF _A	NiMo70/NiF _A	NiMo80/NiF _A
<i>onset</i> (mV)	45,7	6,2	4,4	0,1	0,3
Pendiente de Tafel (<i>b</i> , mV dec ⁻¹)	39	40	40	42	41
Etapa determinante	Volmer - Heyrovsky				
Mecanismo de electro-desorción	$MH_{ads} + H_2O + e \rightleftharpoons M + OH^- + H_2$				

3.2.8. Eficiencia electrocatalítica en la generación de H₂ verde

Previamente, se registró el valor de OCP antes de aplicar la corriente externa, y se revela que el electrodo NiF presenta un OCP igual a 232 mV, mientras que su forma activada registra un valor igual a 701 mV. Por su parte, los electrodos NiMo60/NiF_A, NiMo70/NiF_A y NiMo80/NiF_A, presentan un OCP igual a 545, 733 y 675 mV, respectivamente. Confirmando que el electrodo NiMo70/NiF_A es menos propenso a la corrosión y adquiere un comportamiento más cercano al de un metal noble. Para corroborar la afirmación previa se determinó el potencial de descarga de H₂, para lo cual, se aplica una densidad de corriente de -10 mA cm⁻² durante 3600 s (Figura 44). Se observa que el soporte NiF_A muestra un potencial de descarga de H₂

iguala a -400 mV, un valor inferior al registrado por el NiF. Además de evidenciar una mayor estabilidad durante el proceso de generación del gas H₂.

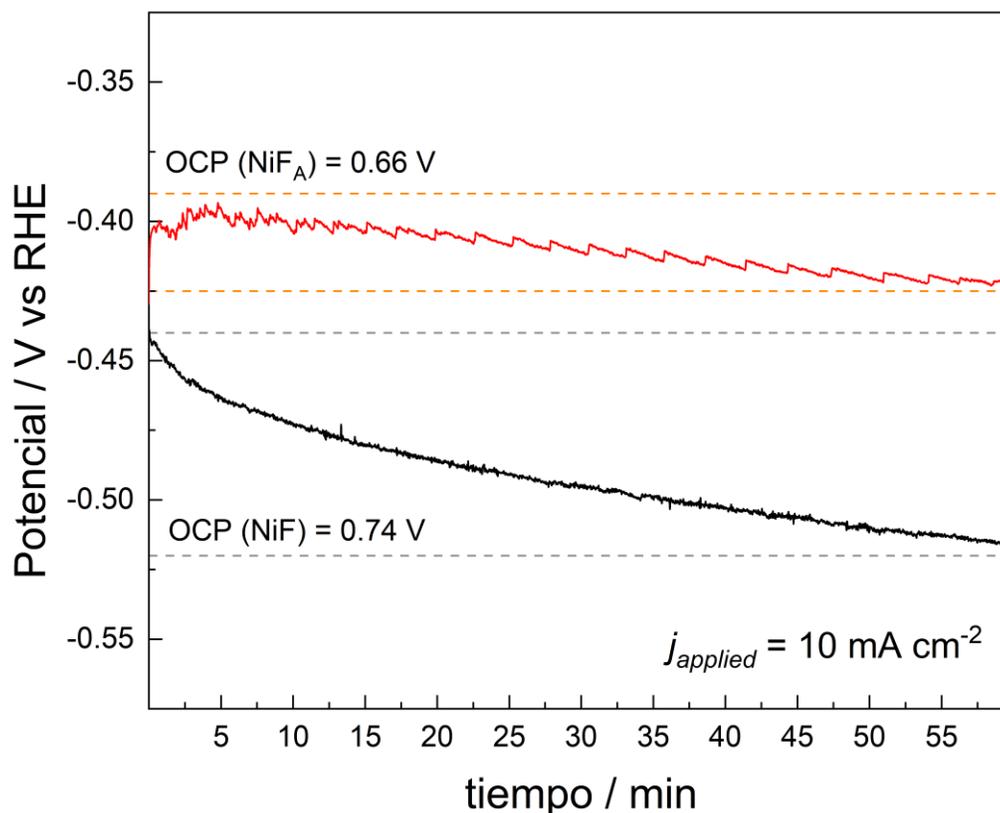


Figura 44: Potencial transitorio registrado a 10 mA cm^{-2} para el NiF (línea negra) y el NiFA (línea roja) en NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Debido al efecto de corrosión registrado a -10 mA cm^{-2} , se consideró una segunda evaluación de estabilidad a una densidad de corriente menor. Los electrodos NiMo60/NiFA, NiMo70/NiFA y NiMo80/NiFA reportan un valor de 86,3; 14,1 y 176,2 mV a -10 mA cm^{-2} , respectivamente (Fig. 45). Estos resultados se traducen en una mejora considerable en el valor del potencial mínimo requerido para promover la reacción de evolución de H₂ (HER), con respecto al electrodo NiFA, y superior al registrado por electrodos comerciales de Pt/C (45 mV).⁶⁶ Adicionalmente, estos valores son contrastados con los reportados en la literatura, y resumidos en la Tabla 14.

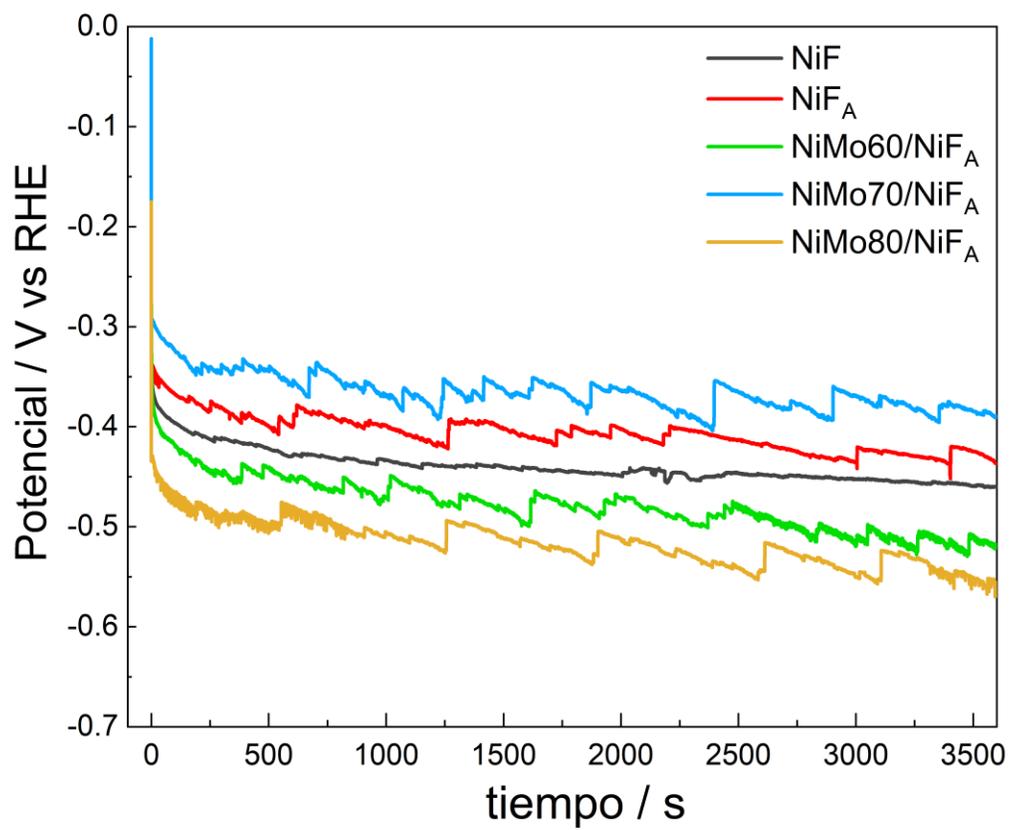


Figura 45: Test de estabilidad a una densidad de corriente igual a -10 mA cm^{-2} durante 3600 s en NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabla 14: Cuadro comparativo de estabilidad electroquímica entre los electrocatalizadores estudiados y los reportados por la literatura.

Sitio activo	Soporte	electrolito	E_{ap} / mV	t/ h	i_E / mA cm ⁻²	Ref.
NiF _A	--	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	159	1,0	5,0	Este trabajo
NiMo60/NiF _A	Espuma de Ni	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	86	1,0	5,0	Este trabajo
NiMo70/NiF _A	Espuma de Ni	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	14	1,0	5,0	Este trabajo
NiMo80/NiF _A	Espuma de Ni	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	176	1,0	5,0	Este trabajo
NPs de NiMo	GC	KOH 1,0 M	350	100	10,8	Wei Gao y col. (2019). ⁶⁵
Nps de NiMo-EDA	GC	KOH 1,0 M	300	100	70,0	Wei Gao y col. (2019). ⁶⁵
Nano-hilos de NiMo	Lamina de Ti	KOH 1,0 M	50	24	23	A. Nairan y col. (2019). ⁶⁶
Microtubos de Ni ₁₀ Mo	Espuma de Ni	KOH 1,0 M	200	10	15	Jun Cao y col. (2019). ⁴⁸

CAPITULO IV

4.1. Conclusiones

4.1.1. Matrices de espuma de Ni

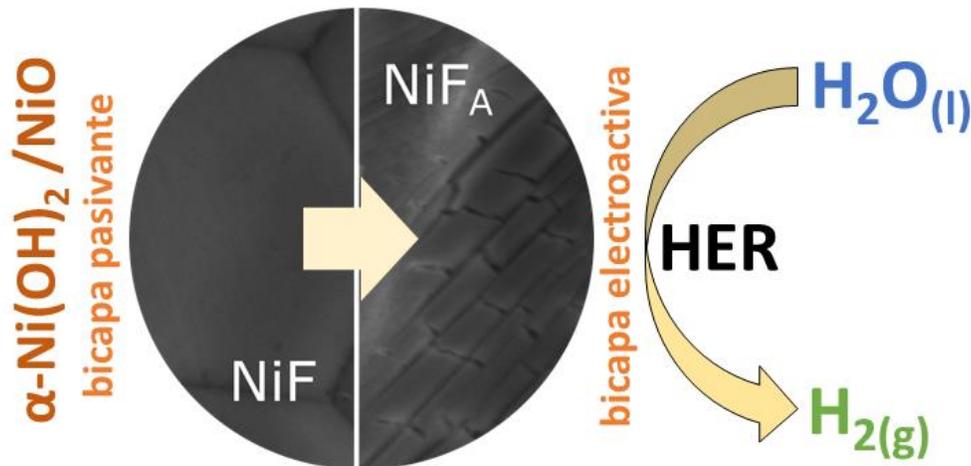
El proceso de decapado anhidro (PDA) propuesto conlleva a la activación controlada de la superficie de las matrices de NiF. Este proceso limita la re-oxidación de la superficie metálica interna de Ni existente en las matrices tipo-espuma sin afectar su estabilidad mecánica. Es posible concluir que el efecto de las ondas de ultrasonido sobre la activación química de la superficie NiF conlleva a una modificación superficial localizada, lo cual, expone regiones activas a la HER.

Es relevante acotar que tras el PDA de la capa externa de oxohidróxidos de Ni (α/β -Ni(OH)₂/NiO) en NiF se evidencia la presencia de grupos químicos de α -Ni(OH)₂/NiO en la superficie de NiF_A. Lo cual implica que la reformación de hidróxido α -Ni(OH)₂ es preferencial o espontánea y que su presencia realza las propiedades electrocatalíticas de las espumas metálicas en estudio.

En relación a este punto, la técnica acoplada DEMS permite concluir que el PDA reduce considerablemente la energía externa demandada por la HER, es decir, promueve una reacción redox termodinámicamente favorable. Además, la electrocinética de la HER en la superficie de NiF y NiF_A conlleva un proceso mecanístico de dos etapas determinada por la electro-desorción de H₂ proveniente de $[H^+ \cdots H^-(M)]$, siendo M el sitio activo metálico.

Por su parte, la técnica Raman-SEC evidenció la conformación la interfaz electrodo-electrolito mediante el registro de los modos vibracionales asociados a moléculas de agua espontáneamente adsorbidas en la superficie de NiF o NiF_A. Particularmente, los modos de flexión (*bending*) y tensión (*stretching*) del H₂O sirven de guía para evaluar el comportamiento de las superficies a medida que se reduce el potencial aplicado.

Las conclusiones planteadas en este apartado pueden ser resumidas a través, del siguiente esquema.



Proceso de Decapado Anhidro

Resumen gráfico del proceso de decapado anhidro para elevar la actividad catalítica de los electrodos de espumas de Ni.

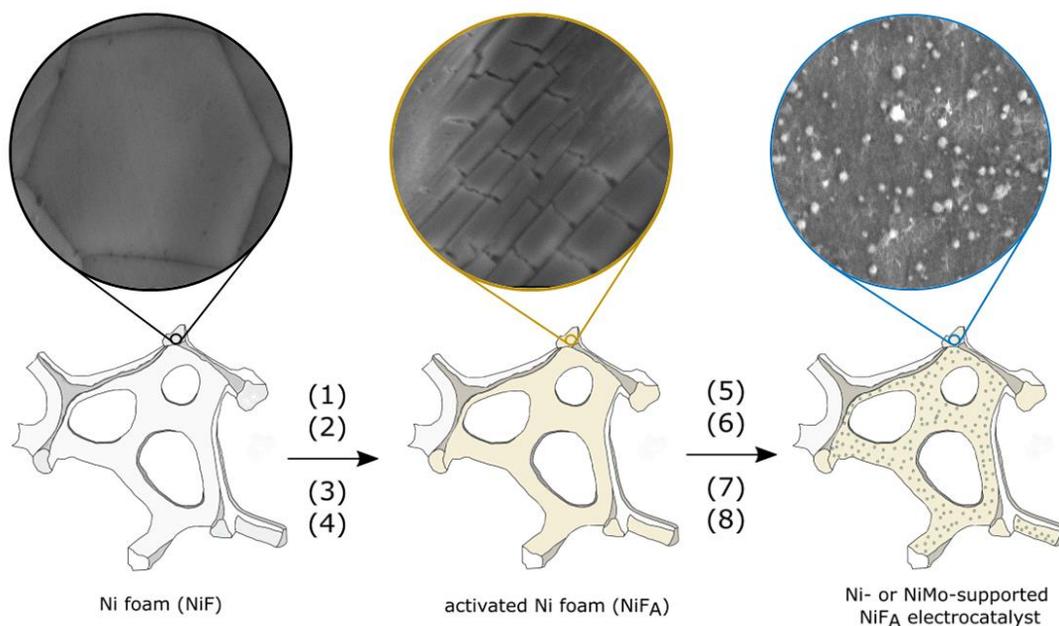
4.1.2. Electrocatalizadores tipo-espuma decorados con nanoestructuras de Ni y NiMo

Se observa que dependiendo del método de síntesis se puede funcionalizar las fibras de las espumas de Ni con microestructuras de Ni o por nanoestructuras cuasi-esféricas de NiMo. Cada sistema electrocatalítico fue evaluado para acelerar la reacción de evolución de H₂ mediante técnicas espectro-electroquímicas.

La evaluación de la cristalografía de los soportes previamente a su funcionalización química permitió registrar una línea base o una referencia catalítica frente a los estudios posteriores. Además, el análisis cristalográfico permitió asociar las características superficiales con el comportamiento electrocatalíticos de los materiales sintetizados. Particularmente, la serie de electrocatalizadores NiMo sintetizados por vía química. Se observó que el patrón base de los soportes NiF y NiF_A se desplazó a menores ángulos de difracción en correlación con la temperatura de síntesis desde 60 a 80 ° C. Específicamente, el análisis se centró en el plano cristalográfico Ni (111) entre 44 – 46°, y el fenómeno fue atribuido a la expansión de la red cristalina de la red de Ni por inserción de átomos de Mo. Lo cual representó un incremento en

el tamaño de cristalita y puede ser asociado al comportamiento electrocatalítico sobre la reacción de evolución de hidrógeno (H_2).

La activación del soporte de NiF a NiF_A muestra un incremento de la corriente capacitiva. Por otro parte, la funcionalización de NiF_A con nanoestructuras de NiMo restituye el perfil conductor, además reporta una considerable reducción del *onset* de evolución de H_2 y un mecanismo determinante cuya cinética de HER es superior a la registrada para el soporte NiF_A. Esta última afirmación se basa en el análisis espectroelectroquímico de la región de interés asociada a la reacción de evolución de H_2 , y específicamente, a las corrientes iónicas ($m/Z = 2$) asociadas a esta reacción. El comportamiento electrocatalítico es determinado mediante la determinación de la pendiente de Tafel de cada electrocatalizador la cual nos indica que proceso químico y/o electroquímico que determina la velocidad de reacción. De esta manera, se especifica la etapa determinante que controla cinética de evolución de H_2 .



Resumen gráfico del proceso de decorado de los electrodos de NiF_A con nanoestructuras de NiMo

4.2. Recomendaciones

- Ahondar en el desarrollo y evaluación de nuevos métodos de activación controlada permitirá potenciar la electroactividad de diversas matrices metálicas tipo-espuma sobre reacciones de interés energético, tales como la reacción de evolución de oxígeno (OER), de reducción de O_2 (ORR) u oxidación de H_2 (HRR).
- Evaluar la bifuncionalidad de los electrocatalizadores elaborados sobre la reacción de evolución de oxígeno (OER). Esta es la reacción complementaria a la HER y su estudio se plantea como una estrategia alterna en la optimización del proceso de generación de H_2 verde a partir de la división de agua en medio alcalino.
- A partir del notable carácter electrocatalítico de los materiales desarrollados es posible implementar estos electrodos en el diseño y construcción de un electrolizador alcalino para la generación de H_2 verde.
- Extender el análisis alcanzado a través de la aplicación de técnicas acopladas espectroelectroquímicas. Particularmente, la información brindada por la técnica Raman-SEC a nivel fundamental puede ser ampliada mediante la implementación de un procedimiento normalizado de deconvolución; el cual, puede ser aplicado al estudio de la química de interfaz en otros materiales.
- Asimismo, se recomienda la posibilidad de extender el estudio de los procesos termodinámicos y cinéticos en materiales similares mediante la espectrometría DEMS.

GLOSARIO

HER	Reacción de evolución de hidrógeno (<i>Hydrogen evolution reaction</i>)
NiF	Electrodo de espuma de Ni
NiF _A	Electrodo de espuma de Ni activada
Ni60/NiF _A	Electrodo de espuma de Ni activada decorado con micropartículas de Ni metálicas por nucleación heterogénea a 60 °C.
Ni70/NiF _A	Electrodo de espuma de Ni activada decorado con micropartículas de Ni metálicas por nucleación heterogénea a 70 °C.
Ni80/NiF _A	Electrodo de espuma de Ni activada decorado con micropartículas de Ni metálicas por nucleación heterogénea a 80 °C.
NiMo60/NiF _A	Electrodo de espuma de Ni activada decorado con nanopartículas de Ni _x Mo _y bimetálicas por nucleación heterogénea a 60 °C.
NiMo70/NiF _A	Electrodo de espuma de Ni activada decorado con nanopartículas de Ni _x Mo _y bimetálicas por nucleación heterogénea a 70 °C.
NiMo80/NiF _A	Electrodo de espuma de Ni activada decorado con nanopartículas de Ni _x Mo _y bimetálicas por nucleación heterogénea a 80 °C.
LOWESS	Ajuste de dispersión localmente ponderado
$E_u(LO)$	Modo óptico longitudinal
$E_u(TO)$	Modo óptico transversal
$A_{2u}(LO)$	Modo de elongación óptico longitudinal
ALS	Método <i>asymmetric least squares</i>
D.L. $\lambda_{532,5\text{ nm}}$	Retrodispersión laser
$2M_{NiO}$	Transición <i>two-magnon</i>
$4M_{NiO}$	Transición <i>four-magnon</i>
$O - H_{st,H_2O,int/sup,\beta,\alpha}$	Modo vibración de estiramiento O-H en la red de α -Ni(OH) ₂
$M.C_{3rd,IR,\beta}$	Modo vibracional combinado de tercer orden en la red β -Ni(OH) ₂
$M.V_{2nd,\alpha}$	Modo vibracional de la red cristalina de segundo orden
$O - H_{red,\alpha}$	Modo de flexión del enlace O-H en la red cristalina

$O - H_{H_2O, sup, \alpha}$	Modo de flexión del enlace O-H presente en moléculas de agua superficiales
$O - H_{st, H_2O, sup, \alpha}$	Modo de estiramiento del enlace O-H en moléculas de agua libres
$2P(2TO)_{NiO}$	Fonón óptico transversal
$Ni - O_{syn, st.}$	Modo de estiramiento simétrico del enlace Ni-O
$O - H_{H_2O, int, \beta}$	Modo de flexión O-H en moléculas de agua intercaladas en β -Ni(OH) ₂
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
NiF – Voigt	Ajuste no-lineal mediante la función de Voigt para NiF
NiFA-Voigt	Ajuste no-lineal mediante la función de Voigt para NiFA

REFERENCIAS

- (1) Framing and Context. In *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*; (IPCC), I. P. on C. C., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2022; pp 49–92. <https://doi.org/DOI: 10.1017/9781009157940.003>.
- (2) (IPCC), I. P. on C. C. *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-Industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*; Cambridge University Press: Cambridge, 2022. <https://doi.org/DOI: 10.1017/9781009157940>.
- (3) Impacts of 1.5°C Global Warming on Natural and Human Systems. In *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*; (IPCC), I. P. on C. C., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2022; pp 175–312. <https://doi.org/DOI: 10.1017/9781009157940.005>.
- (4) Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development. In *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*; (IPCC), I. P. on C. C., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2022; pp 93–174. <https://doi.org/DOI: 10.1017/9781009157940.004>.
- (5) Summary for Policymakers. In *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*; IPCC, Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2022; pp 1–24. <https://doi.org/DOI: 10.1017/9781009157940.001>.
- (6) World Meteorological Organization. The Global Climate in 2015 - 2019. *Cent. Res. Epidemiol. Disasters Natl. Inst. Sp. Res.* **2019**, 24.
- (7) IRENA. *Decarbonising Hard-to-Abate Sectors with Renewables: Perspectives for the G7*; Abu Dhabi, 2024.
- (8) IRENA. *Classifications for the Energy Transition*; Abu Dhabi, 2024.
- (9) David, M.; Ocampo-Martínez, C.; Sánchez-Peña, R. Advances in Alkaline Water Electrolyzers: A Review. *J. Energy Storage* **2019**, 23 (March 2019), 392–403. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.001>.
- (10) Maio;, P.; Gonzalez;, J.; Lopez, C. A. *Hydrogen: A Revolution to Boost the Sustainable Energy and Transportation Sectors in Latin America.*; Bogota, 2020.

- (11) Pehlivan, İ. B.; Oscarsson, J.; Qiu, Z.; Stolt, L.; Edoff, M.; Edvinsson, T. NiMoV and NiO-Based Catalysts for Efficient Solar-Driven Water Splitting Using Thermally Integrated Photovoltaics in a Scalable Approach. *iScience* **2021**, *24* (1). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101910>.
- (12) Chen, X.; Chen, Y.; Song, C.; Ji, P.; Wang, N.; Wang, W.; Cui, L. Recent Advances in Supported Metal Catalysts and Oxide Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction. *Front. Chem.* **2020**, *8* (August), 1–21. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00709>.
- (13) Abbas, M. A.; Bang, J. H. Rising Again: Opportunities and Challenges for Platinum-Free Electrocatalysts. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (21), 7218–7235. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03331>.
- (14) Zubi, G.; Dufo-López, R.; Carvalho, M.; Pasaoglu, G. The Lithium-Ion Battery: State of the Art and Future Perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *89* (June), 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>.
- (15) Han, X.; Lu, L.; Zheng, Y.; Feng, X.; Li, Z.; Li, J.; Ouyang, M. A Review on the Key Issues of the Lithium Ion Battery Degradation among the Whole Life Cycle. *eTransportation* **2019**, *1*, 100005. <https://doi.org/10.1016/J.ETTRAN.2019.100005>.
- (16) Maksoud, M. I. A. A.; Fahim, R. A.; Shalan, A. E.; Abd Elkodous, M.; Olojede, S. O.; Osman, A. I.; Farrell, C.; Ala'a, H.; Awed, A. S.; Ashour, A. H. Advanced Materials and Technologies for Supercapacitors Used in Energy Conversion and Storage: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, 1–65.
- (17) Shao, H.; Wu, Y. C.; Lin, Z.; Taberna, P. L.; Simon, P. Nanoporous Carbon for Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (10), 3005–3039. <https://doi.org/10.1039/d0cs00059k>.
- (18) Yadav, N.; Ritu, R.; Promila, P.; Hashmi, S. A. Hierarchical Porous Carbon Derived from Eucalyptus-Bark as a Sustainable Electrode for High-Performance Solid-State Supercapacitors. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, 7–35. <https://doi.org/10.1039/c9se00812h>.
- (19) Gogotsi, Y.; Penner, R. M. Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-Like? *ACS Nano* **2018**, *12* (3), 2081–2083. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914>.
- (20) Muzaffar, A.; Ahamed, M. B.; Deshmukh, K.; Thirumalai, J. A Review on Recent Advances in Hybrid Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *101* (October 2018), 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>.
- (21) Guilbert, D.; Vitale, G. Hydrogen as a Clean and Sustainable Energy Vector for Global Transition from Fossil-Based to Zero-Carbon. *Clean Technologies*. 2021, pp 881–909. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol3040051>.
- (22) VTT Technical Research Centre of Finland Ltd. Review of Electrolysis Technologies and Their Integration Alternatives. **2018**, 35.

- (23) Dubouis, N.; Grimaud, A. The Hydrogen Evolution Reaction: From Material to Interfacial Descriptors. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (40), 9165–9181. <https://doi.org/10.1039/c9sc03831k>.
- (24) The Future of Hydrogen. *Futur. Hydrog.* **2019**, 1–13. <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>.
- (25) Delgado, S.; Arévalo, M. D. C.; Pastor, E.; García, G. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Graphene-Based Catalysts. *Molecules* **2021**, *26* (3). <https://doi.org/10.3390/molecules26030572>.
- (26) You, H.; Yuan, Y.; Li, J.; Sandoval, L. R. A Multi-Scale Model for CO₂ Capture: A Nickel-Based Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. **2018**, *51* (18), 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2018.09.264>.
- (27) Isihak, S.; Akpan, U.; Bhattacharyya, S. Evolution of GIS-Based Rural Electrification Planning Models and an Application of OnSSET in Nigeria. *Renew. Sustain. Energy Transit.* **2022**, *2* (February), 100019. <https://doi.org/10.1016/j.rset.2022.100019>.
- (28) Liu, C. F.; Liu, Y. C.; Yi, T. Y.; Hu, C. C. Carbon Materials for High-Voltage Supercapacitors. *Carbon N. Y.* **2019**, *145*, 529–548. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.009>.
- (29) Jiang, X.; Elouarzaki, K.; Tang, Y.; Zhou, J.; Fu, G.; Lee, J. M. Embedded PdFe@N-Carbon Nanoframes for Oxygen Reduction in Acidic Fuel Cells. *Carbon N. Y.* **2020**, *164*, 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.013>.
- (30) Renau, J.; Verdejo, P.; Real, A.; Domenech, L.; García, V.; Giménez, A.; Sánchez, F. An Energy Management Strategy for a Combined Heat and Power Micro- Installation Design Based on a High Temperature PEM Fuel Cell with on- Site Renewable Hydrogen Production . **2017**, 6–7.
- (31) Pushkarev, A. S.; Pushkareva, I. V.; Grigoriev, S. A.; Akelkina, S. V.; Fateev, V. N. Hybrid Catalyst Carrier for PEM Fuel Cells. **2017**, 6–7.
- (32) Baldinelli, A.; Barelli, L.; Bidini, G. On-Farm Biogas-to-Electricity Conversion through Solid Oxide Fuel Cells : A Matter of Durability and Profitability . **2017**, 5–6.
- (33) Eslick, J.; Noring, A.; Susarla, N.; Okoli, C.; Allan, D.; Wang, M.; Ma, J.; Zamarripa-Perez, M. A.; Iyengar, A.; Burgard, A. *Technoeconomic Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell Hydrogen-Electricity Co-Generation Concepts*; United States, 2023. <https://doi.org/10.2172/1960782>.
- (34) Baena-Moncada, A. M.; Coneo-Rodríguez, R.; La Rosa-Toro, A.; Pastor, E.; Barbero, C.; Planes, G. Á. PtFe Catalysts Supported on Hierarchical Porous Carbon toward Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23* (9), 2683–2693. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04367-6>.
- (35) García, G.; Rizo, R.; Morales, J. C.; Pastor, E. New Insights on the Methane Formation during the Ethanol Oxidation Reaction. **2017**, *29* (Cv), 22–23.
- (36) Osmieri, L.; Escudero-Cid, R.; Armandi, M.; Monteverde Videla, A. H. A.; García Fierro, J. L.; Ocón, P.; Specchia, S. Fe-N/C Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

- Supported on Different Carbonaceous Materials. Performance in Acidic and Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *205*, 637–653.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.01.003>.
- (37) Li, B.; Liu, Y.; Zhang, X.; He, P.; Zhou, H. Hybrid Polymer Electrolyte for Li–O₂ Batteries. *Green Energy Environ.* **2019**, *4* (1), 3–19.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.08.002>.
- (38) Diao, J.; Qiu, Y.; Liu, S.; Wang, W.; Chen, K.; Li, H.; Yuan, W.; Qu, Y.; Guo, X. Interfacial Engineering of W₂N/WC Heterostructures Derived from Solid-State Synthesis: A Highly Efficient Trifunctional Electrocatalyst for ORR, OER, and HER. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (7). <https://doi.org/10.1002/adma.201905679>.
- (39) Yang, C.; Chen, J.; Qing, T.; Fan, X.; Sun, W.; von Cresce, A.; Ding, M. S.; Borodin, O.; Vatamanu, J.; Schroeder, M. A.; et al. 4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries. *Joule* **2017**, *1* (1), 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.009>.
- (40) Soares, D. M.; Ren, Z.; Mujib, S. Bin; Mukherjee, S.; Martins Real, C. G.; Anstine, M.; Zanin, H.; Singh, G. Additive Manufacturing of Electrochemical Energy Storage Systems Electrodes. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2021**, *2* (5), 2000111.
<https://doi.org/10.1002/aesr.202000111>.
- (41) Li, X.; Zhao, L.; Yu, J.; Liu, X.; Zhang, X.; Liu, H.; Zhou, W. Water Splitting: From Electrode to Green Energy System. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12* (1).
<https://doi.org/10.1007/s40820-020-00469-3>.
- (42) Santoro, C.; Lavacchi, A.; Mustarelli, P.; Di Noto, V.; Elbaz, L.; Dekel, D. R.; Jaouen, F. What Is Next in Anion-Exchange Membrane Water Electrolyzers? Bottlenecks, Benefits, and Future. *ChemSusChem* **2022**, *15* (8), e202200027.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.202200027>.
- (43) Tashie-Lewis, B. C.; Nnabuiife, S. G. Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy - A Technology Review. *Chem. Eng. J. Adv.* **2021**, *8*, 100172. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100172>.
- (44) IRENA. *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal*; Abu Dhabi, 2020.
- (45) David, M.; Ocampo-Martínez, C.; Sánchez-Peña, R. Advances in Alkaline Water Electrolyzers: A Review. *J. Energy Storage* **2019**, *23*, 392–403.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.001>.
- (46) ANCAP. *Uruguay – The Ideal Partner for Green Hydrogen Demonstration Projects*; Montevideo, 2020.
- (47) Morante, J. R.; Torrell, M. *Hidrógeno Como Vector Energético Para La Descarbonización*; Barcelona, 2019.
- (48) Bayrak Pehlivan; Malm, U.; Neretnieks, P.; Glüsen, A.; Müller, M.; Welter, K.; Haas, S.; Calnan, S.; Canino, A.; Milazzo, R. G.; et al. The Climatic Response of Thermally Integrated Photovoltaic-Electrolysis Water Splitting Using Si and CIGS Combined with Acidic and Alkaline Electrolysis. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4* (12), 6011–6022.

- <https://doi.org/10.1039/d0se01207f>.
- (49) IRENA. *Innovation Trends in Electrolysers for Hydrogen Production*; Abu Dhabi, 2022.
- (50) Devendra, B. K.; Praveen, B. M.; Tripathi, V. S.; Nagaraju, D. H.; Nayana, K. O. Hydrogen Evolution Reaction by Platinum Coating. *Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci.* **2021**, *45* (6), 1993–2000. <https://doi.org/10.1007/s40995-021-01220-2>.
- (51) Luba, M.; Mikolajczyk, T.; Pierozynski, B. Hydrogen Evolution Reaction on Iridium-Modified Nickel Foam Surfaces. *Electrocatalysis* **2020**, *11* (3), 347–353. <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00593-z>.
- (52) Zhao, C.; Tang, Y.; Yu, C.; Tan, X.; Banis, M. N.; Li, S.; Wan, G.; Huang, H.; Zhang, L.; Yang, H.; et al. Insights into the Electronic Origin of Enhancing the Catalytic Activity of Co₃O₄ for Oxygen Evolution by Single Atom Ruthenium. *Nano Today* **2020**, *34*, 100955. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100955>.
- (53) Santos, H. L. S.; Corradini, P. G.; Medina, M.; Dias, J. A.; Mascaro, L. H. NiMo-NiCu Inexpensive Composite with High Activity for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (15), 17492–17501. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00262>.
- (54) Liang, C.; Cao, W.; Zhou, L.; Yang, P.; Zhao, X.; Zhao, P.; Qiu, R.; Yang, L.; Huang, Q.; Astruc, D. Design, Synthesis and High HER Performances of 3D Ni/Mo Sulfide on Ni Foam. *ChemCatChem* **2020**, *12* (6), 1647–1652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201902278>.
- (55) Faid, A. Y.; Barnett, A. O.; Seland, F.; Sunde, S. Ni/NiO Nanosheets for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction: In Situ Electrochemical-Raman Study. *Electrochim. Acta* **2020**, *361*, 137040. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137040>.
- (56) Lai, W.; Ge, L.; Li, H.; Deng, Y.; Xu, B.; Ouyang, B.; Kan, E. In Situ Raman Spectroscopic Study towards the Growth and Excellent HER Catalysis of Ni/Ni(OH)₂ Heterostructure. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (53), 26861–26872. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.158>.
- (57) Hoang, V. C.; Dinh, K. N.; Gomes, V. G. Hybrid Ni/NiO Composite with N-Doped Activated Carbon from Waste Cauliflower Leaves: A Sustainable Bifunctional Electrocatalyst for Efficient Water Splitting. *Carbon N. Y.* **2020**, *157*, 515–524. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.080>.
- (58) Mishra, R. K.; Kumar, V.; Choi, G. J.; Ryu, J. W.; Mane, S. M.; Shin, J. C.; Gwag, J. S. Hexagonal NiO Nanosheets on Ni-Foam as an Electrocatalyst for High-Performance Water Splitting Application. *Mater. Lett.* **2022**, *324*, 132740. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132740>.
- (59) Sun, T.; Cao, J.; Dong, J.; Du, H.; Zhang, H.; Chen, J.; Xu, L. Ordered Mesoporous Ni[Sbnd]Co Alloys for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (10), 6637–6645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.071>.

- (60) Parvin, S.; Kumar, A.; Ghosh, A.; Bhattacharyya, S. An Earth-Abundant Bimetallic Catalyst Coated Metallic Nanowire Grown Electrode with Platinum-like PH-Universal Hydrogen Evolution Activity at High Current Density. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (15), 3893–3902. <https://doi.org/10.1039/d0sc00754d>.
- (61) Gebremariam, T. T.; Chen, F.; Jin, Y.; Wang, Q.; Wang, J.; Wang, J. Bimetallic NiCo/CNF Encapsulated in a N-Doped Carbon Shell as an Electrocatalyst for Zn–Air Batteries and Water Splitting. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (10), 2532–2542. <https://doi.org/10.1039/C9CY00266A>.
- (62) Bazan, A.; García, G.; Baena-Moncada, A. M.; Pastor, E. Ni Foam-Supported NiMo Catalysts for the HER. *ECS Meet. Abstr.* **2022**, *MA2022-01* (34), 1390. <https://doi.org/10.1149/ma2022-01341390mtgabs>.
- (63) Salarvand, V.; Saghafi, M.; Noghani, M. T. Hydrogen Evolution Activity of NiMo-MoO₂ Produced by Mechanical Milling. **2019**, *52* (2), 164–174. <https://doi.org/10.22059/jufgns.2019.02.05>.
- (64) Zhang, L. N.; Ma, Y. Y.; Lang, Z. L.; Wang, Y. H.; Khan, S. U.; Yan, G.; Tan, H. Q.; Zang, H. Y.; Li, Y. G. Ultrafine Cable-like WC/W₂C Heterojunction Nanowires Covered by Graphitic Carbon towards Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (31), 15395–15403. <https://doi.org/10.1039/c8ta05007d>.
- (65) Sun, S. C.; Ma, F. X.; Jiang, H.; Chen, M. X.; Xu, P.; Zhen, L.; Song, B.; Xu, C. Y. Encapsulating Dual-Phase WC-W₂C Nanoparticles into Hollow Carbon Dodecahedrons for All-PH Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Chem. Eng. J.* **2023**, *462* (February), 142132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142132>.
- (66) Jiang, W. J.; Tang, T.; Tang, T.; Zhang, Y.; Hu, J. S.; Hu, J. S. Synergistic Modulation of Non-Precious-Metal Electrocatalysts for Advanced Water Splitting. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (6), 1111–1123. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00127>.
- (67) Gao, Y.; Wu, Y.; He, H.; Tan, W. Potentiostatic Electrodeposition of Ni–Se–Cu on Nickel Foam as an Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *578*, 555–564. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.041>.
- (68) Deng, X. C.; Chang, H. Q.; Zhang, G. H. N-Doped Graphene Supported W₂C/WC as Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (2), 902–916. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.054>.
- (69) Yan, P.; Wu, Y.; Wei, X.; Zhu, X.; Su, W. Preparation of Robust Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst WC/C by Molten Salt. *Nanomaterials* **2020**, *10* (9), 1–11. <https://doi.org/10.3390/nano10091621>.
- (70) Ďurovič, M.; Hnát, J.; Bouzek, K. Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline and Neutral Media. A Comparative Review. *J. Power Sources* **2021**, *493* (March). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>.
- (71) Plevová, M.; Hnát, J.; Bouzek, K. Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction

- in Alkaline and Neutral Media. A Comparative Review. *J. Power Sources* **2021**, *507* (December 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230072>.
- (72) Gultom, N. S.; Abdullah, H.; Hsu, C. N.; Kuo, D. H. Activating Nickel Iron Layer Double Hydroxide for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction and Overall Water Splitting by Electrodepositing Nickel Hydroxide. *Chem. Eng. J.* **2021**, *419* (April), 129608. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129608>.
- (73) Díaz-Coello, S.; Palenzuela, J. A.; Afonso, M. M.; Pastor, E.; García, G. WC Modified with Ionic Liquids for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution. *J. Electroanal. Chem.* **2021**, *880*, 114878. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114878>.
- (74) Lasia, A. Mechanism and Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (36), 19484–19518. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.183>.
- (75) Li, J.; Hu, J.; Zhang, M.; Gou, W.; Zhang, S.; Chen, Z.; Qu, Y.; Ma, Y. A Fundamental Viewpoint on the Hydrogen Spillover Phenomenon of Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23750-4>.
- (76) Jin, H.; Liu, X.; Chen, S.; Vasileff, A.; Li, L.; Jiao, Y.; Song, L.; Zheng, Y.; Qiao, S. Z. Heteroatom-Doped Transition Metal Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (4), 805–810. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00348>.
- (77) Chen, G.; Wang, T.; Zhang, J.; Liu, P.; Sun, H.; Zhuang, X.; Chen, M.; Feng, X. Accelerated Hydrogen Evolution Kinetics on NiFe-Layered Double Hydroxide Electrocatalysts by Tailoring Water Dissociation Active Sites. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (10), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201706279>.
- (78) Yu, X.; Zhao, J.; Zheng, L. R.; Tong, Y.; Zhang, M.; Xu, G.; Li, C.; Ma, J.; Shi, G. Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media: Alpha- or Beta-Nickel Hydroxide on the Surface of Platinum? *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (1), 237–244. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01103>.
- (79) Hu, K.; Wu, M.; Hinokuma, S.; Ohto, T.; Wakisaka, M.; Fujita, J. I.; Ito, Y. Boosting Electrochemical Water Splitting: Via Ternary NiMoCo Hybrid Nanowire Arrays. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (5), 2156–2164. <https://doi.org/10.1039/c8ta11250a>.
- (80) Liu, Y.; Wang, F.; Shifa, T. A.; Li, J.; Tai, J.; Zhang, Y.; Chu, J.; Zhan, X.; Shan, C.; He, J. Hierarchically Heterostructured Metal Hydr(Oxy)Oxides for Efficient Overall Water Splitting. *Nanoscale* **2019**, *11* (24), 11736–11743. <https://doi.org/10.1039/c9nr02988e>.
- (81) Zhang, J.; Guo, S.; Xiao, B.; Lin, Z.; Yan, L.; Du, D.; Shen, S. Ni-Mo Based Mixed-Phase Polyionic Compounds Nanorod Arrays on Nickel Foam as Advanced Bifunctional Electrocatalysts for Water Splitting. *Chem. Eng. J.* **2021**, *416*, 129127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129127>.
- (82) Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A

- Review. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2* (3), 442–454.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- (83) Mahmood, N.; Yao, Y.; Zhang, J. W.; Pan, L.; Zhang, X.; Zou, J. J. *Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions*; 2018. <https://doi.org/10.1002/advs.201700464>.
- (84) Naimi, Y.; Antar, A. Hydrogen Generation by Water Electrolysis. *Adv. Hydrog. Gener. Technol.* **2018**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76814>.
- (85) Yu, X.; Zhao, J.; Johnsson, M. Interfacial Engineering of Nickel Hydroxide on Cobalt Phosphide for Alkaline Water Electrocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (25). <https://doi.org/10.1002/adfm.202101578>.
- (86) Lee, K.; Lee, J.; Kwon, K. W.; Park, M. S.; Hwang, J. H.; Kim, K. J. 3D Graphene-Ni Foam as an Advanced Electrode for High-Performance Nonaqueous Redox Flow Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (27), 22502–22508. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04777>.
- (87) Chavan, U. S.; Lokhande, P. E.; Bhosale, S. Nickel Hydroxide Nanosheets Grown on Nickel Foam for High Performance Supercapacitor Applications. *Mater. Technol.* **2021**, *00* (00), 1–7. <https://doi.org/10.1080/10667857.2021.1873636>.
- (88) Li, Y.; Wei, X.; Chen, L.; Shi, J.; He, M. Nickel-Molybdenum Nitride Nanoplate Electrocatalysts for Concurrent Electrolytic Hydrogen and Formate Productions. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13375-z>.
- (89) López-Fernández, E.; Gil-Rostra, J.; Espinós, J. P.; González-Elipe, A. R.; De Lucas Consuegra, A.; Yubero, F. Chemistry and Electrocatalytic Activity of Nanostructured Nickel Electrodes for Water Electrolysis. *ACS Catal.* **2020**, *10* (11), 6159–6170. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00856>.
- (90) Eftekhari, A. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction ScienceDirect Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (16), 11053–11077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.125>.
- (91) Ďurovič, M.; Hnát, J.; Bouzek, K. Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline and Neutral Media. A Comparative Review. *J. Power Sources* **2021**, *493*, 229708. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>.
- (92) Li, C.; Hou, J.; Wu, Z.; Guo, K.; Wang, D.; Zhai, T.; Li, H. Acid Promoted Ni/NiO Monolithic Electrode for Overall Water Splitting in Alkaline Medium. *Sci. China Mater.* **2017**, *60* (10), 918–928. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9089-y>.
- (93) Zhang, W.; Li, D.; Zhang, L.; She, X.; Yang, D. NiFe-Based Nanostructures on Nickel Foam as Highly Efficiently Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions. *J. Energy Chem.* **2019**, *39*, 39–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.017>.
- (94) Cao, J.; Li, H.; Pu, J.; Zeng, S.; Liu, L.; Zhang, L.; Luo, F.; Ma, L.; Zhou, K.; Wei, Q. Hierarchical NiMo Alloy Microtubes on Nickel Foam as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (45), 24712–24718.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.229>.
- (95) Zhang, Q.; Li, P.; Zhou, D.; Chang, Z.; Kuang, Y.; Sun, X. Superaerophobic Ultrathin Ni–Mo Alloy Nanosheet Array from In Situ Topotactic Reduction for Hydrogen Evolution Reaction. *Small* **2017**, *13* (41). <https://doi.org/10.1002/sml.201701648>.
- (96) Gao, W.; Gou, W.; Zhou, X.; Ho, J. C.; Ma, Y.; Qu, Y. Amine-Modulated/Engineered Interfaces of NiMo Electrocatalysts for Improved Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solutions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (2), 1728–1733. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16125>.
- (97) Pehlivan, İ. B.; Arvizu, M. A.; Qiu, Z.; Niklasson, G. A.; Edvinsson, T. Impedance Spectroscopy Modeling of Nickel-Molybdenum Alloys on Porous and Flat Substrates for Applications in Water Splitting. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (39), 23890–23897. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02714>.
- (98) Huang, C.; Zhang, B.; Wu, Y.; Ruan, Q.; Liu, L.; Su, J.; Tang, Y.; Liu, R.; Chu, P. K. Experimental and Theoretical Investigation of Reconstruction and Active Phases on Honeycombed Ni₃N-Co₃N/C in Water Splitting. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *297*, 120461. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120461>.
- (99) Nairan, A.; Zou, P.; Liang, C.; Liu, J.; Wu, D.; Liu, P.; Yang, C. NiMo Solid Solution Nanowire Array Electrodes for Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (44), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903747>.
- (100) Ma, Y. Y.; Lang, Z. L.; Yan, L. K.; Wang, Y. H.; Tan, H. Q.; Feng, K.; Xia, Y. J.; Zhong, J.; Liu, Y.; Kang, Z. H.; et al. Highly Efficient Hydrogen Evolution Triggered by a Multi-Interfacial Ni/WC Hybrid Electrocatalyst. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (8), 2114–2123. <https://doi.org/10.1039/c8ee01129j>.
- (101) You, B.; Qiao, S. Z. Destabilizing Alkaline Water with 3d-Metal (Oxy)(Hydr)Oxides for Improved Hydrogen Evolution. *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27* (2), 553–564. <https://doi.org/10.1002/chem.202002503>.
- (102) Sadeghi, E.; Chamani, S.; Erdem, E.; Peighambaroust, N. S.; Aydemir, U. NiMo/CoMoO₄ Heterostructure with Confined Oxygen Vacancy for Active and Durable Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6* (14), 7658–7671. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01146>.
- (103) Li, Y.; Wei, X.; Chen, L.; Shi, J.; He, M. Nickel-Molybdenum Nitride Nanoplate Electrocatalysts for Concurrent Electrolytic Hydrogen and Formate Productions. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13375-z>.
- (104) Chen, G.; Wang, T.; Zhang, J.; Liu, P.; Sun, H.; Zhuang, X.; Chen, M.; Feng, X. Accelerated Hydrogen Evolution Kinetics on NiFe-Layered Double Hydroxide Electrocatalysts by Tailoring Water Dissociation Active Sites. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (10). <https://doi.org/10.1002/adma.201706279>.
- (105) Kumar, A.; Bui, V. Q.; Lee, J.; Jadhav, A. R.; Hwang, Y.; Kim, M. G.; Kawazoe, Y.; Lee, H. Modulating Interfacial Charge Density of NiP₂-FeP₂ via Coupling with Metallic Cu for Accelerating Alkaline Hydrogen Evolution. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (2), 354–

363. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.0c02498>.
- (106) Jakšić, J. M.; Vojnović, M. V.; Krstajić, N. V. Kinetic Analysis of Hydrogen Evolution at Ni-Mo Alloy Electrodes. *Electrochim. Acta* **2000**, *45* (25–26), 4151–4158. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00549-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00549-1).
- (107) Sun, T.; Xu, L.; Yan, Y.; Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Chen, J. Ordered Mesoporous Nickel Sphere Arrays for Highly Efficient Electrocatalytic Water Oxidation. *ACS Catal.* **2016**, *6* (3), 1446–1450. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02571>.
- (108) Bae, S. Y.; Jeon, I. Y.; Mahmood, J.; Baek, J. B. Molybdenum-Based Carbon Hybrid Materials to Enhance the Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (69), 18158–18179. <https://doi.org/10.1002/chem.201804140>.
- (109) Zhang, Q.; Li, P.; Zhou, D.; Chang, Z.; Kuang, Y.; Sun, X. Superaerophobic Ultrathin Ni–Mo Alloy Nanosheet Array from In Situ Topotactic Reduction for Hydrogen Evolution Reaction. *Small* **2017**, *13* (41), 1701648. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201701648>.
- (110) Wang, Z.; Ge, X.; Li, Z.; Wu, J.; Liang, Z.; Wang, S. Mo-Doped NiCu as an Efficient and Stable Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *New J. Chem.* **2019**, *43* (24), 9652–9657. <https://doi.org/10.1039/c9nj01263j>.
- (111) Huang, D.; Li, S.; Luo, Y.; Liao, L.; Ye, J.; Chen, H. Selflated Construction of 1D NiMo Nanowires: Via a Li Electrochemical Tuning Method for the Hydrogen Evolution Reaction. *Nanoscale* **2019**, *11* (41), 19429–19436. <https://doi.org/10.1039/c9nr05311e>.
- (112) International Renewable Energy Agency IRENA. Renewable Energy Market Analysis: Latin America. *Irena* **2016**, 1–110.
- (113) Zhang, H.; Ma, Z.; Liu, G.; Shi, L.; Tang, J.; Pang, H.; Wu, K.; Takei, T.; Zhang, J.; Yamauchi, Y.; et al. Highly Active Nonprecious Metal Hydrogen Evolution Electrocatalyst: Ultrafine Molybdenum Carbide Nanoparticles Embedded into a 3D Nitrogen-Implanted Carbon Matrix. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8* (7), e293–e293. <https://doi.org/10.1038/am.2016.102>.
- (114) Neto, S. A.; Moreira, T. F. M.; Olivi, P. Preparation and Characterization of Active and Cost-Effective Nickel/Platinum Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (16), 8079–8088. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.083>.
- (115) Acevedo, S. G.; Achata, M. J. V.; Révolo, J. W.; Chacón, C. *Balance Nacional de Energía 2018*; Dirección General de Eficiencia Energética, Ed.; Lima, 2018.
- (116) Ashton, S. J. *Design, Construction and Research Application of a Differential Electrochemical Mass Spectrometer (DEMS)*; 2012; Vol. 8. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30550-4>.
- (117) Ashton, S. J. Methanol Oxidation on HSAC Supported Pt and PtRu Catalysts. In *Design, Construction and Research Application of a Differential Electrochemical Mass*

- Spectrometer (DEMS)*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Munich, 2012; pp 113–151. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30550-4>.
- (118) Pérez-Rodríguez, S.; Corengia, M.; García, G.; Zinola, C. F.; Lázaro, M. J.; Pastor, E. Gas Diffusion Electrodes for Methanol Electrooxidation Studied by a New DEMS Configuration: Influence of the Diffusion Layer. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37* (8), 7141–7151. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.090>.
- (119) Guillén-Villafuerte, O.; García, G.; Arévalo, M. C.; Rodríguez, J. L.; Pastor, E. New Insights on the Electrochemical Oxidation of Ethanol on Carbon-Supported Pt Electrode by a Novel Electrochemical Mass Spectrometry Configuration. *Electrochem. commun.* **2016**, *63*, 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.12.007>.
- (120) Ashton, S. J.; Sean James Ashton; Ashton, S. J. *Design, Construction and Research Application of a Differential Electrochemical Mass Spectrometer (DEMS)*, 1st ed.; Theses, S., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012; Vol. 8. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30550-4>.
- (121) Cuesta, A.; Escudero, M.; Lanova, B.; Baltruschat, H. Cyclic Voltammetry, FTIRS, and DEMS Study of the Electrooxidation of Carbon Monoxide, Formic Acid, and Methanol on Cyanide-Modified Pt(111) Electrodes. *Langmuir* **2009**, *25* (11), 6500–6507. <https://doi.org/10.1021/la8041154>.
- (122) Baltruschat, H. Differential Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15* (12), 1693–1706. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2004.09.011>.
- (123) Petrii, O. A. The Progress in Understanding the Mechanisms of Methanol and Formic Acid Electrooxidation on Platinum Group Metals (a Review). *Russ. J. Electrochem.* **2019**, *55* (1), 1–33. <https://doi.org/10.1134/s1023193519010129>.
- (124) Baena-Moncada, A. M.; Bazan-Aguilar, A.; Pastor, E.; Planes, G. Á. Methanol Conversion Efficiency to CO₂ on PtRu Nanoparticles Supported Catalysts, a DEMS Study. *J. Power Sources* **2019**, *437*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226915>.
- (125) Calderón, J. C.; García, G.; Calvillo, L.; Rodríguez, J. L.; Lázaro, M. J.; Pastor, E. Electrochemical Oxidation of CO and Methanol on Pt-Ru Catalysts Supported on Carbon Nanofibers: The Influence of Synthesis Method. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 676–686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.077>.
- (126) Flórez-Montañó, J.; García, G.; Rodríguez, J. L.; Pastor, E.; Cappellari, P.; Planes, G. A. On the Design of Pt Based Catalysts. Combining Porous Architecture with Surface Modification by Sn for Electrocatalytic Activity Enhancement. *J. Power Sources* **2015**, *282*, 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.018>.
- (127) Castro-Castillo, C.; Nanda, K. K.; Mardones-Herrera, E.; Gazzano, V.; Ruiz-León, D.; Aguirre, M. J.; García, G.; Armijo, F.; Isaacs, M. Growth Direction and Exposed Facets of Cu/Cu₂O Nanostructures Affect Product Selectivity in CO₂ Electroreduction. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *278* (December 2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125650>.

- (128) Ibañez, D.; Garoz-Ruiz, J.; Heras, A.; Colina, A. Simultaneous UV-Visible Absorption and Raman Spectroelectrochemistry. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (16), 8210–8217. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02008>.
- (129) Garoz-Ruiz, J.; Guillen-Posteguillo, C.; Heras, A.; Colina, A. Simplifying the Assessment of Parameters of Electron-Transfer Reactions by Using Easy-to-Use Thin-Layer Spectroelectrochemistry Devices. *Electrochem. commun.* **2018**, *86* (September 2017), 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.11.001>.
- (130) Garoz-Ruiz, J.; Heras, A.; Colina, A. Simultaneous Study of Different Regions of an Electrode Surface with a Novel Spectroelectrochemistry Platform. *Electrochem. commun.* **2018**, *90*, 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.04.006>.
- (131) Martín-Yerga, D.; Pérez-Junquera, A.; González-García, M. B.; Perales-Rondon, J. V.; Heras, A.; Colina, A.; Hernández-Santos, D.; Fanjul-Bolado, P. Quantitative Raman Spectroelectrochemistry Using Silver Screen-Printed Electrodes. *Electrochim. Acta* **2018**, *264* (February), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.060>.
- (132) Frank, O.; Dresselhaus, M. S.; Kalbac, M. Raman Spectroscopy and in Situ Raman Spectroelectrochemistry of Isotopically Engineered Graphene Systems. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 111–118. <https://doi.org/10.1021/ar500384p>.
- (133) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; York, N.; @bullet, C.; Brisbane, W.; Toronto, S. E. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*; 1944. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>.
- (134) Bard, A. J.; Inzelt, G.; Scholz, F. Dictionary, Electrochemical. **2008**.
- (135) Ferna, L.; Walsh, D. A.; Bard, A. J. Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy . M - Co (M : Pd , Ag , Au). **2005**, No. 7, 357–365.
- (136) Bard, A. J. Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (22), 7559–7567. <https://doi.org/10.1021/ja101578m>.
- (137) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- (138) Cannes, C.; Kanoufi, F.; Bard, A. J. Cyclic Voltammetry and Scanning Electrochemical Microscopy of Ferrocenemethanol at Monolayer and Bilayer-Modified Gold Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *547* (1), 83–91. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00192-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00192-X).
- (139) Srinivasan, R.; Fasmin, F. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy. *An Introd. to Electrochem. Impedance Spectrosc.* **2021**. <https://doi.org/10.1201/9781003127932>.
- (140) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; 2005. <https://doi.org/10.1002/0471716243>.
- (141) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using

- the Mott–Schottky Equation. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (4), 685.
<https://doi.org/10.1021/ed084p685>.
- (142) Kang, J.; Wen, J.; Jayaram, S. H.; Yu, A.; Wang, X. Development of an Equivalent Circuit Model for Electrochemical Double Layer Capacitors (EDLCs) with Distinct Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 587–598.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.002>.
- (143) Klink, S. In-Depth Analysis of Irreversible Processes in Lithium Ion Batteries, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsbibliothek, 2013.
- (144) Lazanas, A. C.; Prodromidis, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Meas. Sci. Au* **2022**. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- (145) Gamry Instruments Inc. Use of Transmission Lines for Electrochemical Impedance Spectroscopy - Theory and Application of Transmission Line Models to High Surface Area Electrodes. **2014**, 7.
- (146) Lasia, A. The Origin of the Constant Phase Element. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13* (2), 580–589. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03782>.
- (147) Córdoba-Torres, P.; Mesquita, T. J.; Nogueira, R. P. Relationship between the Origin of Constant-Phase Element Behavior in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrode Surface Structure. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (8), 4136–4147.
<https://doi.org/10.1021/jp512063f>.
- (148) Hasyim, M. R.; Ma, D.; Rajagopalan, R.; Randall, C. Prediction of Charge-Discharge and Impedance Characteristics of Electric Double-Layer Capacitors Using Porous Electrode Theory. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (13), A2899–A2913.
<https://doi.org/10.1149/2.0051713jes>.
- (149) Metrohm. Fundamental EIS Data Fitting – How to Obtain Good Starting Values of Equivalent Circuit Elements. **2019**, 1–16.
- (150) ZIVE-Lab. *ZMAN 2.3.2 User's Manual*; ZIVE-Lab, W., Ed.; WonATech Co., Ltd: Seoul, Korea, Korea, 2014.
- (151) Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. gabriela; Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2015**, *45* (4), 289–299.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- (152) Santos, M. The Scherrer Equation and the Dynamical Theory of X-Ray Diffraction The Scherrer Equation and the Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. **2016**, No. May.
<https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>.
- (153) Speakman, S. A.; Ph, D. Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis. *Mater. Sci.* **2013**, 20.
- (154) Speakman, S.; Perkel, M. S.; Moore, C.; Hersh, T.; Davidson, E. D. Estimating Crystallite Size Using XRD. *MIT Cent. Mater. Sci. Eng.* **2015**.
- (155) Hafner, B. Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. *Charact. Facil. Univ. Minnesota* **2006**, 7–10.
- (156) Grez, P.; Herrera, F.; Riveros, G.; Ramírez, A.; Henríquez, R.; Dalchiele, E.; Schrebler,

- R. Morphological, Structural, and Photoelectrochemical Characterization of n-Type Cu₂O Thin Films Obtained by Electrodeposition. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2012**, *209* (12), 2470–2475. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228286>.
- (157) Shanmuga Priya, M.; Divya, P.; Rajalakshmi, R. A Review Status on Characterization and Electrochemical Behaviour of Biomass Derived Carbon Materials for Energy Storage Supercapacitors. *Sustain. Chem. Pharm.* **2020**, *16* (February), 100243. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100243>.
- (158) Mikolajczyk, T.; Pierozynski, B. Influence of Electrodeposited Ni-Mo Alloy on Hydrogen Evolution Reaction at Nickel Foam Cathode. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, *13* (1), 621–630. <https://doi.org/10.20964/2018.01.68>.
- (159) Kovalenko, V.; Kotok, V.; Kovalenko, I. Activation of the Nickel Foam as a Current Collector for Application in Supercapacitors. *Eastern-European J. Enterp. Technol.* **2018**, *3* (12), 56–62. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133472>.
- (160) He, B.; Kuang, Y.; Hou, Z.; Zhou, M.; Chen, X. Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Activity of Nickel Foam by Low-Temperature-Oxidation. *J. Mater. Res.* **2018**, *33* (2), 213–224. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.446>.
- (161) Rivera-Gavidia, L. M.; Luis-Sunga, M.; Bousa, M.; Vales, V.; Kalbac, M.; Arévalo, M. C.; Pastor, E.; García, G. S- and N-Doped Graphene-Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Electrochim. Acta* **2020**, *340*, 135975. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135975>.
- (162) Guillén-Villafuerte, O.; García, G.; Arévalo, M. C.; Rodríguez, J. L.; Pastor, E. New Insights on the Electrochemical Oxidation of Ethanol on Carbon-Supported Pt Electrode by a Novel Electrochemical Mass Spectrometry Configuration. *Electrochem. commun.* **2016**, *63*, 48–51.
- (163) Grdeń, M.; Alsabet, M.; Jerkiewicz, G. Surface Science and Electrochemical Analysis of Nickel Foams. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (6), 3012–3021. <https://doi.org/10.1021/am300380m>.
- (164) Yu, M.; Wang, W.; Li, C.; Zhai, T.; Lu, X.; Tong, Y. Scalable Self-Growth of Ni@NiO Core-Shell Electrode with Ultrahigh Capacitance and Super-Long Cyclic Stability for Supercapacitors. *NPG Asia Mater.* **2014**, *6* (9), e129. <https://doi.org/10.1038/am.2014.78>.
- (165) Hall, D. S.; Lockwood, D. J.; Bock, C.; MacDougall, B. R. Nickel Hydroxides and Related Materials: A Review of Their Structures, Synthesis and Properties. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, *471* (2174). <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>.
- (166) Hayat, A. A.; Mane, S. K. B.; Shaishta, N.; Khan, J.; Hayat, A. A.; Keyum, G.; Uddin, I.; Raziq, F.; Khan, M.; Manjunatha, G. Nickel Oxide Nano-Particles on 3D Nickel Foam Substrate as a Non-Enzymatic Glucose Sensor. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (15), B1602–B1611. <https://doi.org/10.1149/2.0491915jes>.
- (167) Medway, S. L.; Lucas, C. A.; Kowal, A.; Nichols, R. J.; Johnson, D. In Situ Studies of the Oxidation of Nickel Electrodes in Alkaline Solution. *J. Electroanal. Chem.* **2006**,

- 587 (1), 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.11.013>.
- (168) Hall, D. S.; Lockwood, D. J.; Poirier, S.; Bock, C.; MacDougall, B. R. Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel. *Journal of Physical Chemistry A*. 2012, pp 6771–6784. <https://doi.org/10.1021/jp303546r>.
- (169) Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Fereshteh, Z. Synthesis of Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles via Heat-Treatment of Simple Octanoate Precursor. *J. Alloys Compd.* **2010**, 494 (1–2), 410–414. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.063>.
- (170) Hall, D. S.; Lockwood, D. J.; Poirier, S.; Bock, C.; MacDougall, B. R. Applications of in Situ Raman Spectroscopy for Identifying Nickel Hydroxide Materials and Surface Layers during Chemical Aging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (5), 3141–3149. <https://doi.org/10.1021/am405419k>.
- (171) He, S.; Zhang, W.; Liu, L.; Huang, Y.; He, J.; Xie, W.; Wu, P.; Du, C. Baseline Correction for Raman Spectra Using an Improved Asymmetric Least Squares Method. *Anal. Methods* **2014**. <https://doi.org/10.1039/c4ay00068d>.
- (172) Gautam, R.; Vanga, S.; Ariese, F.; Umapathy, S. Review of Multidimensional Data Processing Approaches for Raman and Infrared Spectroscopy. *EPJ Tech. Instrum.* **2015**, 2 (1). <https://doi.org/10.1140/epjti/s40485-015-0018-6>.
- (173) Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Sildos, I.; Pärs, M. Polarisation Dependent Raman Study of Single-Crystal Nickel Oxide. *Cent. Eur. J. Phys.* **2011**, 9 (4), 1096–1099. <https://doi.org/10.2478/s11534-010-0130-9>.
- (174) Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Sildos, I.; Puust, L.; Grabis, J. Magnon and Phonon Excitations in Nanosized NiO. *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* **2019**, 56 (2), 61–72. <https://doi.org/10.2478/lpts-2019-0014>.
- (175) Bradley, M. S. Lineshapes in IR and Raman Spectroscopy: A Primer. *Spectrosc. (Santa Monica)* **2015**, 30 (11), 42–46.
- (176) Bradley, M. *Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy: Basic Theory of Line Shapes and Applications*; Madison, Wisconsin, 2007.
- (177) Gołabczak, M.; Konstantynowicz, a. Raman Spectra Evaluation of the Carbon Layers with Voigt Profile. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2009**, 37 (2), 270–276.
- (178) Burmistrov, I.; Agarkov, D.; Tartakovskii, I.; Kharton, V.; Bredikhin, S. Performance Optimization of Cermet SOFC Anodes: An Evaluation of Nanostructured NiO. *ECS Trans.* **2015**, 68 (1), 1265–1274. <https://doi.org/10.1149/06801.1265ecst>.
- (179) Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Steins, I.; Grabis, J.; Sildos, I.; Pärs, M. Raman Scattering in Nanosized Nickel Oxide NiO. *J. Phys. Conf. Ser.* **2007**, 93 (1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/93/1/012039>.
- (180) Karuppasamy, K.; Jothi, V. R.; Vikraman, D.; Prasanna, K.; Maiyalagan, T.; Sang, B. I.; Yi, S. C.; Kim, H. S. Metal-Organic Framework Derived NiMo Polyhedron as an Efficient Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 478 (December 2018), 916–923. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.042>.

- (181) Intikhab, S.; Snyder, J. D.; Tang, M. H. Adsorbed Hydroxide Does Not Participate in the Volmer Step of Alkaline Hydrogen Electrocatalysis. *ACS Catal.* **2017**, *7* (12), 8314–8319. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02787>.
- (182) Speakman, S. A. *Basics of X-Ray Powder Diffraction*; Massachusetts, US, 2012.
- (183) Johnston, C.; Graves, P. R. In Situ Raman Spectroscopy Study of the Nickel Oxyhydroxide Electrode (NOE) System. *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44* (1), 105–115. <https://doi.org/10.1366/0003702904085769>.
- (184) Wan, K.; Luo, J.; Zhang, X.; Subramanian, P.; Fransaer, J. In-Situ Formation of Ni (Oxy)Hydroxide on Ni Foam as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45* (15), 8490–8496. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.043>.
- (185) Shaffer, C. D. Quantification of Hydroxide in Aqueous Solutions by Raman Spectroscopy. *Univ. North Texas Libr.* **1997**, *1*, 1–24.
- (186) Stefanski, J.; Schmidt, C.; Jahn, S. Aqueous Sodium Hydroxide (NaOH) Solutions at High Pressure and Temperature: Insights from: In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (33), 21629–21639. <https://doi.org/10.1039/c8cp00376a>.
- (187) Busing, W. R.; Hornig, D. F. The Effect of Dissolved KBr, KOH or HCl on the Raman Spectrum of Water. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65* (2), 284–292. <https://doi.org/10.1021/j100820a024>.
- (188) Gao, Y.; Torrente-Murciano, L. Mechanistic Insights of the Reduction of Gold Salts in the Turkevich Protocol. *Nanoscale* **2020**, *12* (4), 2740–2751. <https://doi.org/10.1039/c9nr08877f>.
- (189) Wuithschick, M.; Birnbaum, A.; Witte, S.; Sztucki, M.; Vainio, U.; Pinna, N.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R.; Polte, J. Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano* **2015**, *9* (7), 7052–7071. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01579>.
- (190) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
- (191) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The Evolution of “sol-Gel” Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Mater. Horizons* **2016**, *3* (2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- (192) Vaughan, D. Energy Dispersive X-ray Microanalysis <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D17000~.pdf>.
- (193) Lu, P.; Zhou, L.; Kramer, M. J.; Smith, D. J. Atomic-Scale Chemical Imaging and Quantification of Metallic Alloy Structures by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy. *Sci. Rep.* **2014**, *4* (1), 3945. <https://doi.org/10.1038/srep03945>.
- (194) Babjak, J.; Ettl, V. A.; Paserin, V. Method of Forming Nickel Foam. 4,957,543, 1990.
- (195) Erri, B. P.; Nader, J.; Varma, A. Controlling Combustion Wave Propagation for

Transition Metal / Alloy / Cermet Foam Synthesis. **2008**, 47907, 1243–1245.
<https://doi.org/10.1002/adma.200701365>.

- (196) Liang, J.; Wang, Y. Z.; Wang, C. C.; Lu, S. Y. In Situ Formation of NiO on Ni Foam Prepared with a Novel Leaven Dough Method as an Outstanding Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reactions. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (25), 9797–9806.
<https://doi.org/10.1039/c6ta03729a>.
- (197) Morteza Gholizadeh, E.; Ghiaci, M. Room Temperature Synthesis and Characterization of Hybrid Nanoparticles of NiMo over the Surface of Mixed Oxides (Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-ZrO₂) Using Ultrasound Radiation. *Catal. Letters* **2015**, 145 (2), 679–688.
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1410-6>.
- (198) Zhang, Q.; Li, P.; Zhou, D.; Chang, Z.; Kuang, Y.; Sun, X. Superaerophobic Ultrathin Ni–Mo Alloy Nanosheet Array from In Situ Topotactic Reduction for Hydrogen Evolution Reaction. *Small* **2017**, 13 (41), 1–7. <https://doi.org/10.1002/sml.201701648>.

ANEXOS

Producción científica

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6745-6481>

Google Scholar: <https://scholar.google.com/citations?user=3FajLIMAAAAJ&hl=es>

Artículos científicos derivados de la Tesis Doctoral

- **Bazan-Aguilar, A.**; García, G.; Pastor, E.; Baena-Moncada, A. M. Highly Active NiMo Foam-Based Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Electrochim. Acta* **2024**, *479*, 143881. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143881>.
- **Bazan-Aguilar, A.**; García, G.; Pastor, E.; Rodríguez, J. L.; Baena-Moncada, A. M. In-Situ Spectroelectrochemical Study of Highly Active Ni-Based Foam Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2023**, *336*, 122930. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122930>
- **Bazan, A.**; García, G.; Baena-Moncada, A. M.; Pastor, E. Ni Foam-Supported NiMo Catalysts for the HER. *ECS Meet. Abstr.* **2022**, *MA2022-01* (34), 1390. <https://doi.org/10.1149/ma2022-01341390mtgabs>

Artículos científicos en colaboración durante el Programa Doctoral

- Arias-Pinedo, O. M.; López, E. O.; Monje, I. E.; Soria-Martínez, R.; **Bazan-Aguilar, A.**; Luyo Caycho, C. A.; Planes, G. Á.; Baena-Moncada, A. M. Cotton Pads-Derived Carbon Materials/Reduced Graphene Oxide Modified with Polypyrrole for Electrode of Supercapacitors. *J. Energy Chem.* **2024**, *94*, 41–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.02.025>
- López, E. O.; Arias-Pinedo, O. M.; Soria-Martínez, R.; **Bazan-Aguilar, A.**; García, G.; Bernardo, P. L.; Checca, N. R.; Mello, A.; Baena-Moncada, A. M. New Approach to Produce Cubic-WC at Low Temperature for Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *62*, 1018–1029. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.107>

- Biomass-Based Carbon Electrodes in the Design of Supercapacitors: An Electrochemical Point of View. **Antony Bazan-Aguilar**, Elvis O López, Miguel Ponce-Vargas, Angélica M Baena-Moncada. Supercapacitors. IntechOpen **2021**. ISBN 978-1-83968-323-7. DOI: [10.5772/intechopen.97649](https://doi.org/10.5772/intechopen.97649)
- Advances in the design and application of transition metal oxide-based supercapacitors. Vanessa Quispe-Garrido, Gabriel Antonio Cerron-Calle, **Antony Bazan-Aguilar**, José G Ruiz-Montoya, Elvis O López, Angélica M Baena-Moncada. Open Chemistry **2021**, 19, 709-725. DOI: [10.1515/chem-2021-0059](https://doi.org/10.1515/chem-2021-0059)

CONGRESOS INTERNACIONALES

7/3/22, 18:15

Ni Foam-Supported NiMo Catalysts for the HER



102-1390 - Ni Foam-Supported NiMo Catalysts for the HER

 Wednesday, 1 June 2022

 20:00 - 22:00

 Vancouver Convention Center - West Ballroom B/C/D

Abstract

In the last years, "green hydrogen" fuel had gained a strong relevance due to its potential as friendly-environment energy source to replace fossil fuels. "Green hydrogen" fuel is obtained from water splitting by electrolysis, which can be powered by renewable energy sources, avoiding the emission of CO₂ gas as by-product [1]. Particularly, alkaline water splitting has been, extensively, reported as the most sustainable and low-cost route for "green hydrogen" production. However, either oxygen (OER) or hydrogen evolution (HER) half-reaction can be limited by low-relative abundance of noble metals used as commercial electrocatalysts, such as, the benchmarking IrO₂||Pt two-electrode couple of 1.57 V at 10 mA cm⁻² [2].

Hence the design of non-noble electrocatalysts has gained relevance due to their remarkable electroactivity and high abundance. Mainly, Ni, Fe, Co and/or Mo - based electrocatalysts showed outstanding performance toward the HER. Indeed, theoretical studies indicated that their metallic surfaces promote the hydrogen electro-adsorption as like-metal hydride [M-H], hydroxide [M-OH] and or oxyhydroxide [MOOH] species [3-5]. Consequently, a controlled charge transfer in a two-step mechanism allows a fast electroreduction of water to the desired "green hydrogen" gas.

Herein, we report the synthesis of bimetallic nanostructures, which are produced by thermal-controlled chemical reduction of their precursor salts (NiCl₂, Na₂MoO₄) on the activated nickel foam (NiF_A) surface at different highest temperatures (60, 70 and 80 °C) [4,6]. Therefore, electrocatalysts were labeled as NiMo60/NiF_A (60°C), NiMo70/NiF_A (70 °C) and NiMo80/NiF_A (80 °C). Materials were physicochemical characterized by XRD, SEM, ICP-MS, infrared and Raman spectroscopy, and the HER on the synthesized catalysts in alkaline media was monitored by Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) and *in-situ* Raman spectroscopy (Fig. a-d).

Main results reveal outstanding electrochemical performance toward the HER on the novel nanomaterials, which is mainly influenced by the highest temperature reached at the synthesis procedure. Furthermore, DEMS indicate similar reaction mechanism for the HER at all catalysts and an increment of the catalytic activity rising the temperature at the synthesis stage.

References

1. Germscheidt RL, Moreira DEB, Yoshimura RG, Gasbarro NP, Datti E, dos Santos PL, et al. Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. *Adv Energy Sustain Res.* 2021;2(10):2100093(1-20).
2. Li X, Zhao L, Yu J, Liu X, Zhang X, Liu H, et al. Water Splitting: From Electrode to Green

<https://ecs.confex.com/ecs/241/meetingapp.cgi/Paper/160143>

1/4

Electrocatalizadores 3D de Ni aplicados a promover la reacción de evolución de hidrógeno (HER)

Antony Bazan-Aguilar^{1,2*}, Gonzalo García³, Elena Pastor Tejera³, Angélica M. Baena-Moncada^{1,2}

¹Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

²Centro para el desarrollo de materiales avanzados y Nanotecnología, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

³Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna (ULL), PO Box 456, 38200, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España.

* abazana@uni.pe

Resumen

El hidrógeno (H₂), como vector energético, representa una alternativa eficiente y sostenible, capaz de reemplazar a las fuentes fósiles de energía. [1] Sin embargo, su obtención está limitada por el uso de electrocatalizadores nobles de escasa abundancia y altos costos de adquisición. [2] En este sentido, desarrollar electrodos de materiales no-nobles de gran carácter catalítico a la reacción de evolución de hidrógeno (HER), representa una alternativa prometedora. [3] Por ende, la presente investigación describe el estudio electrocinético de electrodos de espuma de Ni (NiF) y espumas de Ni activadas (NiFA) sobre la HER (Imagen 1a). Brevemente, los electrodos NiF fueron tratados químicamente en una disolución ácida de HCl 3,0 mol L⁻¹ en ultrasonido durante 15 min, lavados y secados a 90 °C. [4] Tras esta etapa, el electrodo NiFA registra una superficie fragmentada, lo cual, implica un incremento del área superficial. Asimismo, se observa un sobrepotencial de 6,2 y 45,7 mV para la HER en los electrodos de NiFA y NiF, respectivamente (Imagen 1b). Por otra parte, la cinética de evolución no se altera tras la activación de NiF a NiFA registrando pendientes de Tafel similares de ~ 40 mV dec⁻¹ (mecanismo de Heyrovsky). Lo cual representa una mejora electrocatalítica prometedora.

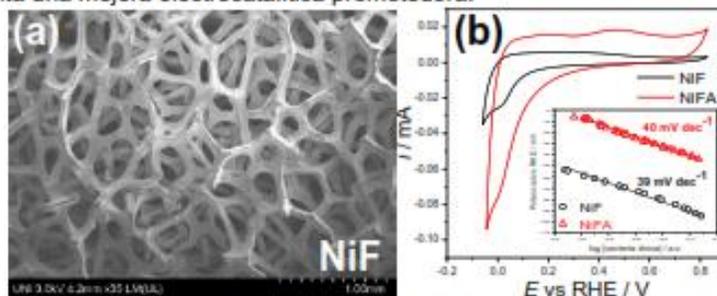


Imagen 1: (a) Imagen SEM del electrodo NiF de morfología 3D interconectada. (b) Voltamperograma de los electrodos NiF y NiFA desde -0,1 a 0,8 V a 20 mV s⁻¹ en NaOH 0,1 mol L⁻¹. (Insertada) Pendientes de Tafel de los electrocatalizadores NiF y NiFA.

Agradecimientos

Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) por el soporte financiero a través de su programa de Movilización en Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica – Pasantías 2019 (Contrato 298-2019-FONDECYT) y su Programa Doctoral (Convenio 237-2015-FONDECYT). Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN, ENE2017-83976-C2-2-R) y al SEGAI—ULL. G.G. agradece al programa "Viera y Clavijo" (ACIISI & ULL), NANotec, INTech y al Cabildo de Tenerife.

Referencias

- [1] M. David, C. Ocampo-Martínez, R. Sánchez-Peña, J. Energy Stor. 23 (2019) 392–403.
- [2] M.A. Abbas, J.H. Bang, Chem. Mater. 27 (2015) 7218–7235.
- [3] A. Eftekhari, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 11053–11077.
- [4] V. Kovalenko, V. Kotok, I. Kovalenko, Eastern-European J. Entp. Tech. 3 (2018) 56–62.



Se certifica que el trabajo

Electrocatalizadores 3D De Ni Aplicados A Promover La Reacción De Evolución De Hidrógeno (HER)

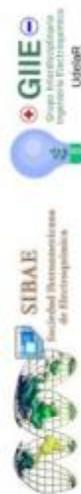
cuyos autores son: *Antony Bazan Aguilar, Gonzalo García, Elena Pastor Tejera, Angélica M. Baena-Moncada,*

fue presentado en formato **póster**

en el marco del **XXIV CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA**

7 al 10 de diciembre de 2020

Fernando Zinola
Presidente
Comité Organizador



EVEN TO VIRTUAL

EVEN TO VIRTUAL



XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

ELECTRODOS 3D DE Ni APLICADOS A LA ELECTROREDUCCIÓN DEL AGUA

Antony Bazan-Aguilar^{1,2}, Gonzalo Garcia³, Elena Pastor Tejera³, Angélica M. Baena-Moncada^{1,2}*

¹Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

²Centro para el desarrollo de materiales avanzados y Nanotecnología, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

³Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna (ULL), PO Box 456, 38200, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España.

* abazana@uni.pe

Hoy en día, el H₂ es catalogado como el principal sustituto de los combustibles fósiles.¹ Sin embargo, la producción de H₂ a través de la electrolisis alcalina del agua se encuentra limitada por el alto costo de los electrocatalizadores comerciales.² Por ende, es imperativo el desarrollo de electrocatalizadores no-nobles.³ En esta línea, se indaga en el carácter electrocatalítico de los electrodos 3D de espuma de Ni (NiF) y de su forma activada (NiFA), obtenida por tratamiento ácido en ultrasonido. Mediante el estudio espectroscópico y electroquímico de sus superficies se determina que el proceso de activación remueve la bicapa primigenia de NiO/Ni(OH)₂ en el NiF, lo cual, expone sitios activos de Ni y/o Ni/NiO (Figura 1a, 1b). Esto reduce el sobrepotencial de evolución de H₂ (*m/z* = 2) de 45,7 (NiF) a 6,2 mV (NiFA) en NaOH 0,1 mol L⁻¹, sin alterar su cinética (mecanismo de Heyrovsky, *b* ~ 40 mV dec⁻¹), y acelera la desorción del H₂ tras aplicarse una corriente de -5 mA cm⁻² durante 1 h (Figura 1c). Lo cual representa una mejora electrocatalítica prometedora.

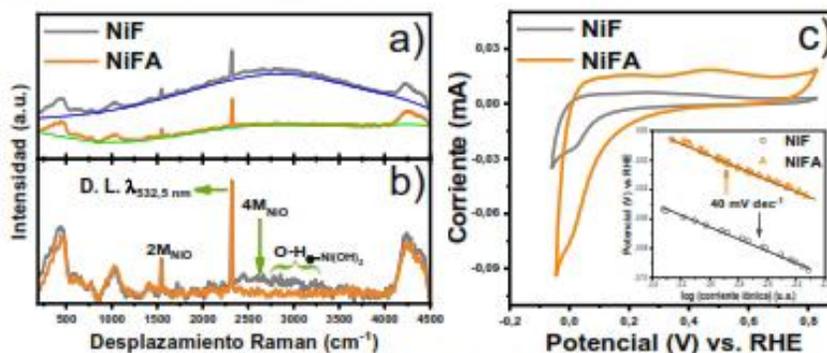


Figura 1: Espectros Raman de los electrodos NiF y NiFA (a) antes y (b) después de eliminar la señal base por fluorescencia (D.L. $\lambda_{532.5}$ nm, dispersión Raman de la fuente de excitación laser de 532,5 nm). (c) Voltamperometría cíclica de los electrodos NiF y NiFA desde -0,1 a 0,8 V a 20 mV s⁻¹ en NaOH 0,1 mol L⁻¹. (Insertada) Pendientes de Tafel de los electrodos NiF y NiFA.

Referencias

1. Müller, K.; Arit, W.; *Energy Technol.* **2013**, *1*, 501.
2. Naimi, Y.; Antar, A.; *Adv. Hydrog. Gener. Technol.* **2018**.
3. Mahmood, N.; Yao, Y.; Zhang, J. W.; Pan, L.; Zhang, X.; Zou, J. J. *Adv. Sci.* **2018**.

CERTIFICADO DE PARTICIPACIÓN

Certificamos que,

Antony Bazan-Aguilar, Gonzalo García, Elena Pastor Tejera, Angélica M.
Baena-Moncada

han presentado el trabajo titulado

"ELECTRODOS 3D DE Ni APLICADOS A LA ELECTROREDUCCIÓN DEL AGUA"

en el XXII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica (XXII
CAFQI), celebrado en forma virtual los días 19, 21, 23, 27 y 29 de abril de 2021



Ing. Liliana M. Gassa

Presidente del Comité Organizador



Dr. Claudio D. Borsarelli

Presidente de la aaiFQ

SÍNTESIS ASISTIDA POR LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS DE ELECTROCATALIZADORES DE Ni Y NiCo PARA LA OBTENCIÓN DE H₂

Antony Bazan-Aguilar,^{1*} Sergio Díaz Coello,² Luis M. Rivera Gavidia,² Elena Pastor Tejera,² Angélica María Baena-Moncada^{1*}

¹ Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

² Área de Química Física, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de La Laguna (ULL), Instituto de Materiales y Nanotecnología (IMN), 38200 La Laguna, Tenerife, Spain.

*e-mail: abenam@uni.edu.pe, abazana@uni.pe

Resumen

Las tecnologías a base de hidrógeno son consideradas como pilares en la transición energética renovable, sin embargo, su principal limitación es el uso de electrocatalizadores nobles. Por ende, el desarrollo de sistemas catalíticos no-nobles se presenta como el principal reto a dilucidar [1,2]. En este sentido, se reporta la síntesis de electrocatalizadores no-nobles de Ni y NiCo soportados en fibras de carbón, y en presencia de un molde blando de líquido liotrópico compuesto por una mezcla de Polioxietileno (20) cetyl eter (Brij 58)/H₂O [3]. Físicoquímicamente, se revela una alta carga metálica y gran cristalinidad superficial (Fig.1a). Electroquímicamente, bajo una proporción en masa (m%) igual a 60 (Ni60 y NiCo60) y 70 (Ni70 y NiCo70) se reporta un gran comportamiento electrocatalítico sobre la HER. Ni60 y NiCo70 se destacan por registrar un *onset* de 0,19 y 0,15 V, y una cinética de evolución de 35 y 32 mV dec⁻¹, respectivamente (Fig.1b). En conclusión, el arreglo liotrópico puede mejorar el rendimiento electrocatalítico de los sistemas obtenidos.

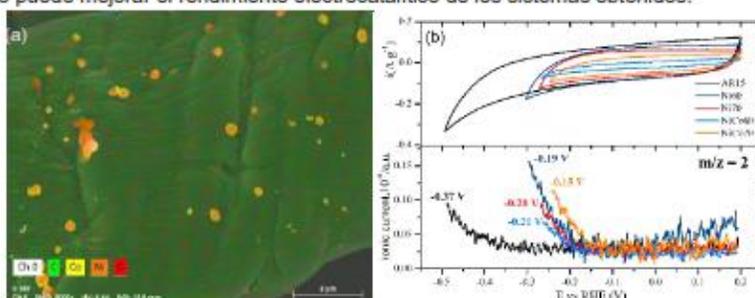


Fig. 1: (a) Imagen FE-SEM y mapeo por EDS de la superficie del electrocatalizador NiCo70. (b) Voltamperometría cíclica (CV) e iónica MS-CVs ($m/z = 2$) de los electrocatalizadores de Ni y NiCo sobre la reacción de evolución de hidrógeno a 1.0 mV s⁻¹ en NaOH 0.1 M.

Agradecimientos

Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) y al Ministerio de Educación de Perú, por el soporte económico otorgado a la presente investigación mediante el proyecto 208-2015-FONDECYT. Y al Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) por el financiamiento otorgado a la presente investigación mediante el proyecto ENE2017-83976 -C2-2-R (FEDER) (co-financiado por FEDER).

Referencias

- [1] A.W. Jeremiasse, J. Bergsma, J.M. Kleijn, M. Saakes, C.J.N. Buisman, M. Cohen Stuart, H.V.M. Hamelers, Performance of metal alloys as hydrogen evolution reaction catalysts in a microbial electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 10482–10489. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.013.
- [2] M.A. Abbas, J.H. Bang, Rising Again: Opportunities and Challenges for Platinum-Free Electrocatalysts, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7218–7235. doi:10.1021/acs.chemmater.5b03331.
- [3] T. Sun, J. Cao, J. Dong, H. Du, H. Zhang, J. Chen, L. Xu, Ordered mesoporous NiCo alloys for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 6637–6645. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.071.



Agencia Estatal de Investigación



Red de Excelencia E3TECH (CTQ2017-90659-REDT)

Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades

CERTIFICADO DE COMUNICACIÓN

Mediante el presente documento se certifica que

Antony Bazan-Aguilar, Universidad Nacional de Ingeniería

ha presentado la COMUNICACIÓN PÓSTER titulada

SÍNTESIS ASISTIDA POR LÍQUIDOS IOTRÓPICOS DE ELECTOCATALIZADORES DE NI Y NiCo PARA LA OBTENCIÓN DE H₂

(Autores: *Antony Bazan-Aguilar, Sergio Díaz Coello, Luis M. Rivera Gavidia, Elena Pastor Tejera, Angelica María Baena-Moncada*)

en el evento "V Workshop de la Red E3TECH / I Workshop Iberoamericano a Distancia 'Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica' (VE3TECH)" (28-31 Octubre, 2020) celebrado telemáticamente.
El Comité Organizador del V E3TECH,

Ane M. Urriaga

Universidad de Cantabria

M. Angeles Sanromán

Universidad de Vigo

Rebeca Marcilla

IMDEA Energía

Marta Pazos

Universidad de Vigo

Ignasi Sirés

Universidad de Barcelona

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN Y CAPACITACIONES

Mag. Antony Yamir Joseph Bazan Aguilar
Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA)
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)

La Laguna, 1 de abril del 2020

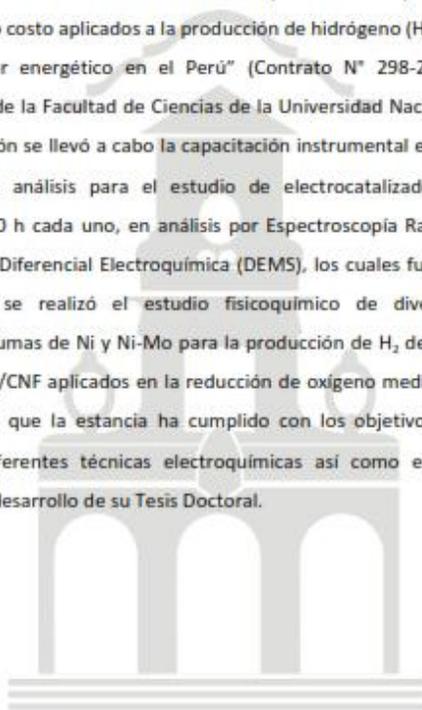
Estimado Mag. Bazan

Redacto la presente carta como CONSTANCIA de la realización de la estancia de investigación desarrollada del 7 de enero al 31 de marzo del 2020, en el Laboratorio de Ciencias de Superficies y Electrocatálisis del Departamento de Química de la Universidad de La Laguna, en el marco del programa de Movilización en CTI – Pasantías 2019-01 Tercer Corte denominado "Estudio espectro-electroquímico de electrocatalizadores nano-estructurados de bajo costo aplicados a la producción de hidrógeno (H_2) de alta pureza, en su implementación como vector energético en el Perú" (Contrato N° 298-2019-FONDECYT), y del programa Doctoral de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Durante esta estancia de investigación se llevó a cabo la capacitación instrumental en las principales técnicas espectro-electroquímicas de análisis para el estudio de electrocatalizadores, específicamente se desarrollaron dos cursos de 80 h cada uno, en análisis por Espectroscopia Raman Electroquímico *in-situ* y Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica (DEMS), los cuales fueron concluidos satisfactoriamente. Adicionalmente, se realizó el estudio fisicoquímico de diversos electrocatalizadores de bajo coste basados en espumas de Ni y Ni-Mo para la producción de H_2 de alta pureza y de electrocatalizadores basados en Fe_3O_4/CNF aplicados en la reducción de oxígeno mediante la técnica de disco-anillo. Con lo cual, considero que la estancia ha cumplido con los objetivos de formación en experimentación y análisis de diferentes técnicas electroquímicas así como en su aplicación a diferentes sistemas de interés para el desarrollo de su Tesis Doctoral.

Atentamente



Prof. Elena Pastor



Capacitación Instrumental en el Espectrometría de Masas Diferencial Electroquímica (ULL)



Instituto Universitario de
Materiales y Nanotecnología
Dpto. Química-UD Química Física
Prof. Elena Pastor

ELENA PASTOR TEJERA, CATEDRÁTICA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – UNIDAD DEPARTAMENTAL DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA Y SECRETARIA DEL INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA

CERTIFICA:

Que el Mag. ANTONY YAMIR JOSEPH BAZAN AGUILAR ha completado satisfactoriamente el curso de capacitación instrumental en ESPECTROMETRÍA DE MASAS DIFERENCIAL ELCTROQUÍMICA (DEMS) de 80 horas, realizado del 03 al 28 de febrero en el laboratorio del GRUPO DE CIENCIA DE SUPERFICIES Y ELECTROCATÁLISIS, obteniendo una calificación de 98/100.

San Cristóbal de la Laguna, a 27 de marzo del 2020.



Avda. Astrofísico Francisco. Sánchez, s/n - Campus de Anchieta
38071 - La Laguna (Tenerife), España
Tel: 922318071 - Fax: 922 318002
e-mail: epastor@ull.edu.es

Capacitación Instrumental en el Espectroscopía Raman Electroquímico (ULL)

ELENA PASTOR TEJERA, CATEDRÁTICA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – UNIDAD DEPARTAMENTAL DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA Y SECRETARIA DEL INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA

CERTIFICA:

Que el Mag. ANTONY YAMIR JOSEPH BAZAN AGUILAR ha completado satisfactoriamente el curso de capacitación instrumental en ESPECTROSCOPÍA RAMAN ELECTROQUÍMICO IN-SITU de 80 horas, realizado del 13 al 31 de enero en el laboratorio del GRUPO DE CIENCIA DE SUPERFICIES Y ELECTROCATÁLISIS, obteniendo una calificación de 97/100.

San Cristóbal de la Laguna, a 27 de marzo del 2020.

