

# **CALCOGENUROS DE NÍQUEL SOPORTADOS EN ESPUMAS DE NÍQUEL COMO CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE**



**Jennifer Rodríguez Díaz**

**Tutores:**

**Dra. M<sup>a</sup> del Carmen Arévalo Morales**

**Dr. Juan Carlos Calderón Gómez**

**La Dra. María del Carmen Arévalo Morales, catedrática de Química Física y el Dr. Juan Carlos Calderón Gómez, investigador contratado “María Zambrano”, del departamento de Química (Universidad de La Laguna)**

**AUTORIZAN:**

La presentación del trabajo de Fin de Master titulado “*CALCOGENUROS DE NÍQUEL SOPORTADOS EN ESPUMAS DE NÍQUEL COMO CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE*” desarrollado por **Dña. Jennifer Rodríguez Díaz** bajo su tutorización en la Unidad Departamental de Química Física, ya que consideran que reúne los requisitos para ser presentado y defendido ante el tribunal designado al efecto.



**Prof. María del Carmen Arévalo Morales**



**Dr. Juan Carlos Calderón Gómez**

### Agradecimientos

*En primer lugar, agradecer a las personas que han hecho posible realizar este trabajo, a mis tutores, María del Carmen Arévalo Morales por volver a aceptar trabajar conmigo y ser de nuevo un gran apoyo para mí y a Juan Carlos Calderón Gómez por su implicación y su dedicación en este trabajo, sin ellos no habría sido posible.*

*Por otro lado, agradecer a Elena Pastor Tejera por hacer posible realizar mi trabajo de fin de máster en el Grupo de Ciencia de Superficies y Electrocatálisis y por todo lo que me ha ayudado a conseguir.*

*A mis compañeros de laboratorio, Abraham y Sergio Coello por estar siempre dispuestos a ayudar y a Stefi, Yapci, Raquel y Stefan por no solo ser compañeros sino también amigos. Además, a mis compañeros del máster, Hans, Alejandro y Manuela por hacer más ameno el curso.*

*Por último, como no podría faltar, a mis padres y a mi hermano, por estar siempre conmigo y a mi novio por su paciencia y su apoyo en todo momento.*

## RESUMEN

En este trabajo se han sintetizado calcogenuros (sulfuros y seleniuros) de níquel por modificación superficial de espumas de níquel, formando en primer lugar, estructuras 2D de hidróxidos de níquel por *etching* químico en un medio ligeramente ácido; y, en segundo lugar, sometiendo estos hidróxidos a un proceso de sulfuración o selenización, con el fin de evaluar su actividad como catalizadores frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Los materiales preparados se han caracterizado fisicoquímicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), para determinar la morfología superficial de los mismos y la identidad de los diferentes compuestos formados. En este sentido, se ha encontrado que la metodología experimental empleada conduce a la formación de estructuras 2D de hidróxidos de níquel que se mantienen después de ser sometidas a los tratamientos de sulfuración/selenización. Además, se ha encontrado que los calcogenuros de níquel se forman a nivel más interno de las espumas modificadas, mientras que en la superficie de estas hay mayor abundancia de óxidos/hidróxidos de níquel, así como de óxidos de azufre y selenio.

Estos materiales también se han caracterizado electroquímicamente en medio alcalino, por medio de las técnicas de voltamperometría cíclica, curvas de polarización y espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), con el fin de evaluar su actividad catalítica frente a la HER. Por DEMS, se han determinado de manera precisa el potencial de inicio de esta reacción y las pendientes de Tafel, encontrándose valores que no se ven afectados por las corrientes catódicas asociadas a la reducción de los óxidos e hidróxidos superficiales presentes en los materiales. Esta técnica ha permitido demostrar que las corrientes faradaicas no se pueden utilizar para establecer estos parámetros y, por tanto, los valores reportados en la literatura son erróneos ya que no tienen en cuenta la contribución de la reducción de los óxidos e hidróxidos en las corrientes catódicas que atribuyen a la HER.

Teniendo en cuenta los valores que se han obtenido para el potencial de inicio de la HER, es posible sugerir que estos materiales son candidatos idóneos para utilizarse como cátodos en electrolizadores para la producción de hidrógeno verde.

## **ABSTRACT**

In this work, nickel chalcogenides (sulfides and selenides) have been synthesised by surface modification of nickel foams, incorporating 2D nickel hydroxide structures by chemical etching in a slightly acidic media, followed by sulphuration or selenisation of these structures, in order to evaluate its catalytic activity toward the hydrogen reduction reaction (HER). The prepared materials have been physicochemically characterised by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to determine their morphology features and the identity of the surface compounds present on them. In this regard, 2D nickel hydroxide structures were found, which did not change after the sulfuration/selenisation process. Furthermore, the physicochemical analyses demonstrated that the chalcogenides are formed in the internal areas of the Ni foams, whereas the surface is enriched with nickel oxides/hydroxides and sulfur and/or selenium hydroxides.

On the other hand, the electrochemical properties of these materials have been assessed in alkaline media by cyclic voltammetry, polarisation curves and differential electrochemical mass spectrometry (DEMS), in order to determine their activity toward the HER. DEMS experiments allowed a precise determination of HER onset potential and Tafel slopes, finding values that are not affected by the reduction of surface oxides present on the materials. This technique has made it possible to demonstrate that faradaic currents cannot be used to establish these parameters and, therefore, the values reported in the literature are erroneous since they do not take into account the contribution of the reduction of oxides and hydroxides in cathodic currents attributed to HER.

Bearing in mind the onset potential values determined for the HER on the different materials, it is possible to suggest that they are suitable candidates to be employed as cathodes for electrolyzers with the purpose to produce green hydrogen.

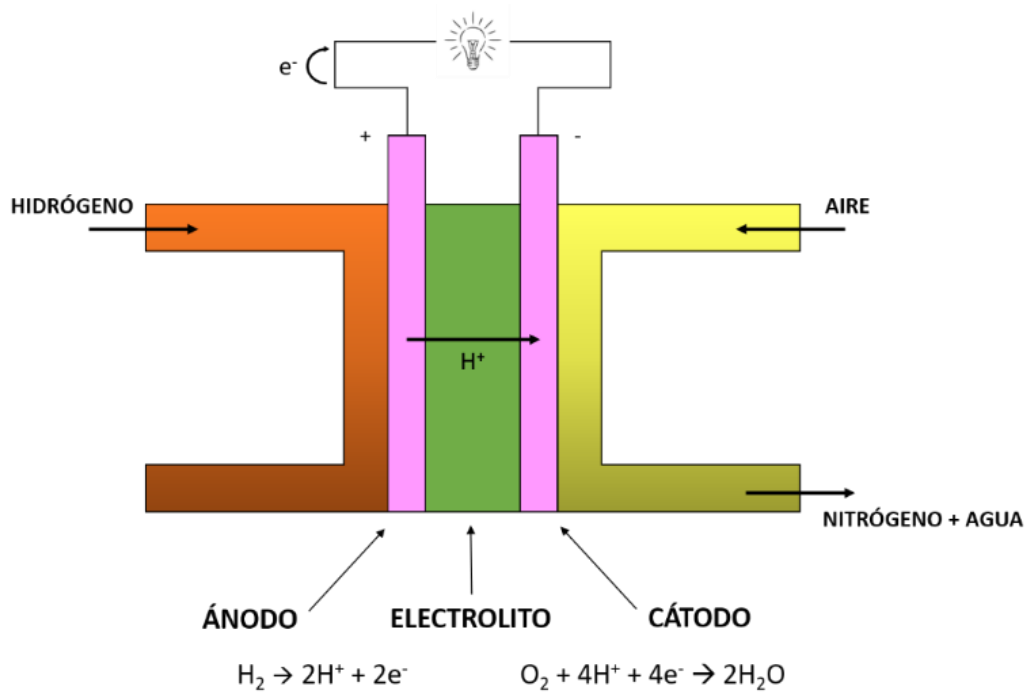
# ÍNDICE

	1
<b>RESUMEN</b>	ii
<b>ABSTRACT</b>	iii
<b>ÍNDICE</b>	iv
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1.1 Reacción de evolución de hidrógeno</b>	2
<b>1.2. Catalizadores libres de PGM para la HER</b>	3
<b>1.3 Calcogenuros con metales de transición</b>	4
<b>2. OBJETIVOS</b>	5
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	6
<b>3.1 Fundamentos de las técnicas de caracterización e instrumentación empleada</b>	6
<i>3.1.1 Técnicas fisicoquímicas</i>	6
<i>3.1.2 Técnicas electroquímicas: técnicas voltamperométricas</i>	12
<i>3.1.3 Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)</i>	18
<b>3.2 Reactivos</b>	22
<b>3.3 Limpieza del material</b>	22
<b>3.4 Síntesis materiales [14]</b>	22
<i>3.4.1 Síntesis de hidróxidos de níquel</i>	23
<i>3.4.2 Síntesis de los calcogenuros de níquel</i>	23
<b>3.5 Procedimiento experimental para las medidas electroquímicas</b>	25
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	27
<b>4.1 Caracterización fisicoquímica</b>	27
<i>4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)</i>	27
<i>4.1.2 Espectroscopía Raman</i>	29
<i>4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	30
<i>4.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	31

<b>4.2 Caracterización electroquímica</b>	35
<b>5. CONCLUSIONES</b>	41
<b>6. PERSPECTIVAS</b>	43
<b>9. REFERENCIAS</b>	46

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso continuado de combustibles fósiles ha provocado un severo impacto en la economía global y en el medioambiente, impulsando el estudio de procesos de conversión y almacenamiento de energía sostenibles y ecológicos que permitan mitigar los efectos negativos del sistema actual. Estas tecnologías pretenden la generación de un ciclo en el que la energía eléctrica se pueda emplear para producir un combustible o productos químicos de valor agregado, que después se utilicen de nuevo para obtener electricidad. Dentro de estos ciclos, la producción de hidrógeno como vector energético y su uso en celdas de combustible para la generación de electricidad (ver Figura 1.1), ha alcanzado una gran importancia e interés, puesto que no involucra la generación de residuos contaminantes. Sin embargo, en la actualidad el hidrógeno se obtiene principalmente por reformado de hidrocarburos, lo cual implica la presencia de algunos contaminantes carbonados en el gas producido, que disminuyen la eficiencia cuando este H<sub>2</sub> se utiliza en las celdas de combustibles [1].



**Figura 1.1.** Esquema general de una pila de combustible de baja temperatura con electrolito de membrana polimérica.

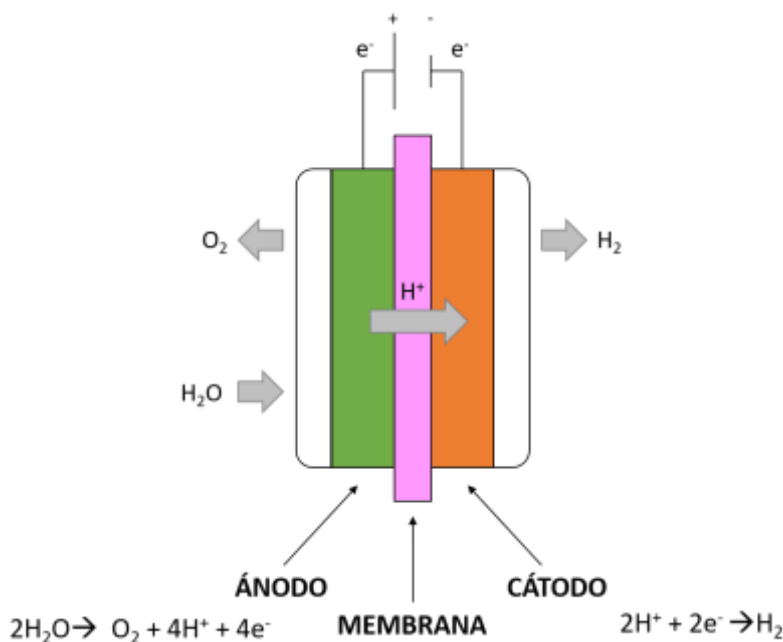
En este sentido, se han buscado nuevas formas de producir hidrógeno libre de estas sustancias colaterales. Es el caso del hidrógeno verde, el cual se produce a partir de la electrólisis del agua, que se trata de un proceso que requiere de electrocatalizadores altamente eficientes, capaces de



promover la formación del H<sub>2</sub> empleando la menor energía posible y a bajo costo, de manera que sea posible considerar una transición hacia un modelo energético donde el hidrógeno verde sea el combustible principal [1]. A continuación, se describen los aspectos más importantes relacionados con la producción de este gas en los electrolizadores y los tipos de materiales que se utilizan para llevar a cabo este proceso.

### 1.1 Reacción de evolución de hidrógeno

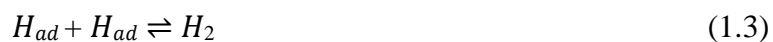
La electrólisis del agua involucra dos reacciones: la reacción de evolución de hidrógeno (HER: *hydrogen evolution reaction*) y la reacción de evolución de oxígeno (OER: *oxygen evolution reaction*). La primera de ellas ocurre en el cátodo de un electrolizador, mientras que la segunda ocurre en el ánodo. En la Figura 1.2 se muestra un esquema que describe el funcionamiento de un electrolizador.



**Figura 1.2.** Esquema general de un electrolizador.

En el caso de la HER, se ha aceptado que esta reacción sigue el mecanismo que se indica a continuación cuando se realiza en medio alcalino [2]:





En estas etapas están sucediendo los siguientes procesos:

(1.1) Paso de *Volmer*: electrorreducción de una molécula de agua para generar un átomo de hidrógeno adsorbido en un sitio activo de la superficie.

(1.2) Paso de *Heyrovsky*: otra molécula de agua se reduce cerca de un hidrógeno previamente adsorbido para generar hidrógeno gaseoso.

(1.3) Paso de *Tafel*: dos átomos adsorbidos reaccionan químicamente para generar una molécula de hidrógeno gaseoso.

Los mejores catalizadores para llevar a cabo la HER están compuestos de materiales pertenecientes al grupo del platino (PGM: *platinum group metals*) [3], lo cual implica elevados costes en la producción de H<sub>2</sub> de alta pureza. Por tal razón, se ha incentivado la búsqueda de materiales no nobles que desarrollen una actividad electrocatalítica similar a la del Pt o a la de los metales de su grupo.

## 1.2. Catalizadores libres de PGM para la HER

Existen diferentes materiales con propiedades catalíticas que pueden reemplazar a los PGM como electrocatalizadores para esta reacción. En particular, durante los últimos años se han estudiado con bastante interés nanopartículas de diferentes metales soportadas sobre materiales carbonosos con estructura 2D, siendo los soportes más comunes, los materiales grafénicos [4]. Estos materiales poseen un área superficial elevada que favorece la dispersión de las nanopartículas metálicas, incrementando así el número de sitios activos para llevar a cabo la HER [5]. El área superficial y la forma en que los materiales grafénicos se organizan estructuralmente es modificable de acuerdo con el método de síntesis seleccionado para su preparación, haciendo posible la obtención de propiedades morfológicas que favorezcan la reacción que se lleva a cabo [6].

Sin embargo, existen otros materiales con estructura 2D con propiedades catalíticas interesantes, como por ejemplo, los carburos, nitruros y carbonitruros de metales de transición 2D (MXenes). Estos materiales han demostrado tener buenas propiedades para aplicaciones

electrocatalíticas debido a su estructura laminar que favorece el flujo de las especies electroactivas y su alta área superficial con gran disponibilidad de sitios activos [7].

Otro tipo de compuestos de gran interés en el campo de la electrocatálisis son los calcogenuros metálicos, debido a su amplio rango de aplicaciones, ya que presentan buenas propiedades electroquímicas, electrónicas y magnéticas [8]. El estudio de estos materiales como electrocatalizadores en la HER es el objetivo de este trabajo. A continuación, se presenta una descripción de los aspectos más importantes relacionados con su actividad catalítica frente a la HER, sus métodos de síntesis, sus propiedades y ventajas que los convierten en candidatos ideales para ser utilizados como cátodos en electrolizadores.

### 1.3 Calcogenuros con metales de transición

Los calcogenuros de metales de transición con estructura 2D han sido considerados como materiales con alta actividad para llevar a cabo procesos catalíticos como la HER. Dentro de ellos, los calcogenuros de tungsteno, renio y molibdeno han acaparado un gran interés [9]. La actividad de estos catalizadores ha sido atribuida, en gran medida, a su estructura conformada por dos orientaciones: el plano basal y el plano de los bordes de lámina, que confieren propiedades anisotrópicas al material en términos de baja energía en el plano basal pero alta energía superficial en los bordes [10]. La forma y el número de láminas apiladas entre sí, juegan un papel importante en la actividad de estos materiales, dado que condicionan la forma en que los iones del electrolito se van a intercalar entre las láminas, modificando así la disponibilidad de los sitios activos [11].

Sin embargo, los estudios de calcogenuros de metales de transición diferentes a los que se han mencionado no son muy abundantes. En este trabajo, se ha llevado a cabo la preparación de calcogenuros de níquel con estructura 2D, con el fin de evaluar su actividad frente a la HER. Los métodos de síntesis implican el uso de condiciones experimentales complejas y no fácilmente asequibles, como son el uso de altas temperaturas y alto vacío que permitan controlar la anisotropía de las láminas y, por lo tanto, su apilamiento [12]. Por tal motivo, se ha empleado el uso de sustratos a partir de los cuales se puedan desarrollar los calcogenuros de níquel con estructura 2D, siguiendo una estrategia de síntesis *top down*, como es el caso de las espumas de níquel, sobre las cuales se pueden desarrollar directamente estructuras 2D de hidróxidos de níquel. Se espera que a partir del contacto íntimo entre el calcogenuro de níquel y la espuma se faciliten los procesos de transferencia de carga. Además, la misma espuma funciona como

colector de corriente, disminuyendo el uso de partes colectoras de corriente adicionales en los electrolizadores [13].

El proceso de síntesis de los calcogenuros de níquel sobre estas espumas implica un primer paso que consiste en un *etching* químico en condiciones de pH ligeramente ácidas, con el fin de obtener la formación de hidróxidos de níquel con estructura 2D [14]. Una vez obtenidos los hidróxidos, la etapa de sulfuración/selenización se lleva a cabo a nivel superficial por reacción de los elementos calcógenos con los grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) formados previamente, de manera que este procedimiento no implica la destrucción de las estructuras 2D. Esta síntesis se describe con detalle en la parte experimental. Además, hay que resaltar que es posible que durante el proceso de inserción de los elementos calcógenos pueda generarse un cambio estructural debido al aumento de volumen de la unidad de celda a media que el grupo  $\text{OH}^-$  se reemplaza por S o Se, induciendo un cambio en la fase cristalina del material y aumentando el espesor de las estructuras laminares [14].

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis de calcogenuros de níquel soportados sobre espumas de níquel y su aplicación como electrocatalizadores para ser usados como materiales en la producción de hidrógeno verde. Teniendo en cuenta los antecedentes anteriormente expuestos, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar calcogenuros (sulfuros y seleniuros) de níquel con estructura 2D, a partir de hidróxidos de níquel obtenidos por *etching* químico de espumas de níquel.
- ✓ Caracterizar los materiales sintetizados mediante técnicas fisicoquímicas de análisis como son la difracción de rayos X (DRX), la microscopía electrónica de barrido (SEM), la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la espectroscopía Raman, con el fin de determinar las propiedades morfológicas y la composición de los catalizadores.
- ✓ Caracterizar electroquímicamente los calcogenuros sintetizados mediante la técnica de voltamperometría cíclica.
- ✓ Estudiar el comportamiento de los catalizadores sintetizados frente a la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino por medio de curvas de polarización y por espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), con el fin de valorar su posible utilización como cátodos en el diseño de electrolizadores alcalinos.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Fundamentos de las técnicas de caracterización e instrumentación empleada

La caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales sintetizados es indispensable para realizar estudios de electrocatálisis. Ambas caracterizaciones permiten correlacionar la actividad catalítica con su composición y su estructura.

Esta caracterización se llevó a cabo haciendo uso de los equipos disponibles en las instalaciones de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (ULL), en los laboratorios del Grupo CISEL en el Departamento de Química de la ULL y en el Dipartimento di Scienze Chimiche - DiSC de la Universidad de Padova (Italia).

##### 3.1.1 Técnicas fisicoquímicas

###### a) Difracción de rayos X (XRD) [15]

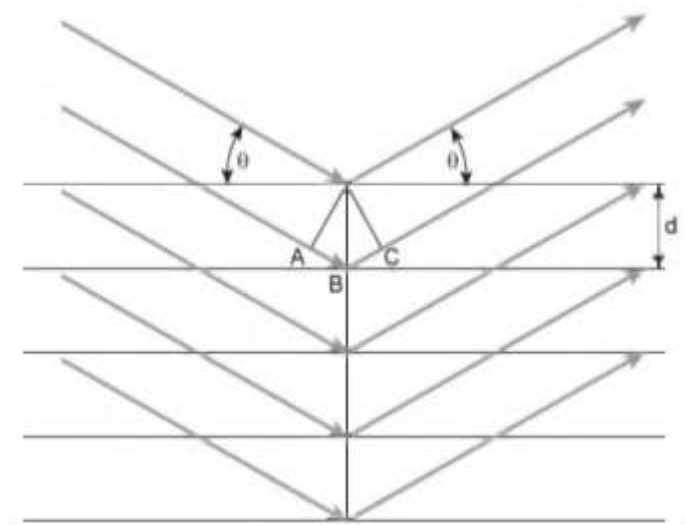
###### a.1) *Fundamento teórico*

Se trata de una técnica que permite conocer la estructura cristalográfica de un material. Esta técnica consiste en irradiar una muestra con rayos X, con el fin de ver su dispersión a causa de la interacción que se produce con la materia ordenada. Los rayos X se dispersan cuando chocan con los electrones de los átomos del cristal tomando diferentes direcciones. Esa dispersión ayuda a definir la estructura cristalina del material que se analiza, el cual consta de planos paralelos y equidistantes, conformados por átomos equivalentes entre sí (Figura 3.1), de tal manera que el ángulo que forma el haz incidente y con el reflejado sobre estos planos es  $2\theta$ .

La Ley de Bragg predice que las reflexiones procedentes de los sucesivos planos interfieren entre sí, formando una interferencia constructiva cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos es igual a un número entero ( $n$ ) de veces de la longitud de onda ( $\lambda$ ):

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Siendo  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia.



**Figura 3.1.** Haz incidente sobre los planos del cristal [15].

El tamaño de cristalita se puede determinar a partir de la ecuación de Debye- Scherrer, teniendo en cuenta el ancho a media altura de los picos de difracción:

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

siendo  $L_c$  el tamaño de cristalita,  $k$  la constante de Scherrer (con valores en un rango de 0,8 a 0,11 dependiendo de los perfiles de las cristalitas de la muestra),  $\lambda$  la longitud de onda del haz monocromático incidente y  $\beta$ , el ancho de pico a media altura en radianes.

Además del tamaño de cristalita, la técnica de XRD permite obtener información sobre las dimensiones de la celda unidad del sistema cristalográfico de la muestra, mediante la determinación del parámetro de red  $a$ , de acuerdo con la ecuación:

$$a = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta_{max}} \cdot d_{hkl} \quad (3.3)$$

donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  corresponden con los índices de Miller,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta_{max}$  el ángulo de Bragg.

En el caso de los materiales con estructura 2D hechos a base de láminas de sulfuro o seleniuro de níquel, es posible calcular el tamaño de cristalita y la distancia interplanar a partir del análisis del pico del plano cristalográfico (011) del hidróxido de níquel.

### *a.2) Instrumentación*

Se utilizó un difractómetro PANalytical X'PERT-Pro (Figura 3.2), el cual funciona con una radiación de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm) de radio 200 mm y un ángulo de 6°, generada a 40 kV y 20 mA. Los difractogramas se midieron en un rango angular ( $2\theta$ ) de 10 a 100°, a una velocidad de  $2.4^\circ \text{ min}^{-1}$ .



**Figura 3.2.** Difractómetro PANalytical X'PERT-Pro.

### *b) Espectroscopía Raman [16]*

#### *b.1) Fundamento teórico*

Cuando un haz de luz monocromático irradia una muestra, la radiación incidente es dispersada en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada posee la misma frecuencia que la radiación incidente, hecho que se conoce como dispersión de Rayleigh; sin embargo, una pequeña parte de la radiación dispersada lo hace con una frecuencia diferente a la radiación

incidente, la cual es característica para cada material, dando lugar al fenómeno conocido como efecto Raman. A partir de este efecto, se pueden determinar los modos vibracionales de la muestra que se está analizando, lo que resulta en los espectros Raman. Esta espectroscopía proporciona, en los estudios realizados, la identificación de compuestos amorfos, completando la información que se obtiene a partir de los análisis de XRD.

### *b.2) Instrumentación*

Para la obtención de los espectros Raman se utilizó un espectrómetro SPELEC RAMAN con una sonda Raman y un láser de  $\lambda = 532$  nm (Figura 3.3). Los parámetros se ajustan con el software DropView Spelec 3.2.2 18LZ04. La muestra se coloca en una placa de cobre y sobre ella se hace incidir el láser para, a continuación, tomar 10 barridos que dan lugar al espectro correspondiente.



**Figura 3.3.** Equipo de espectroscopía Raman.

### *c) Microscopía electrónica de barrido (SEM) [16]*

#### *c.1) Fundamento teórico*

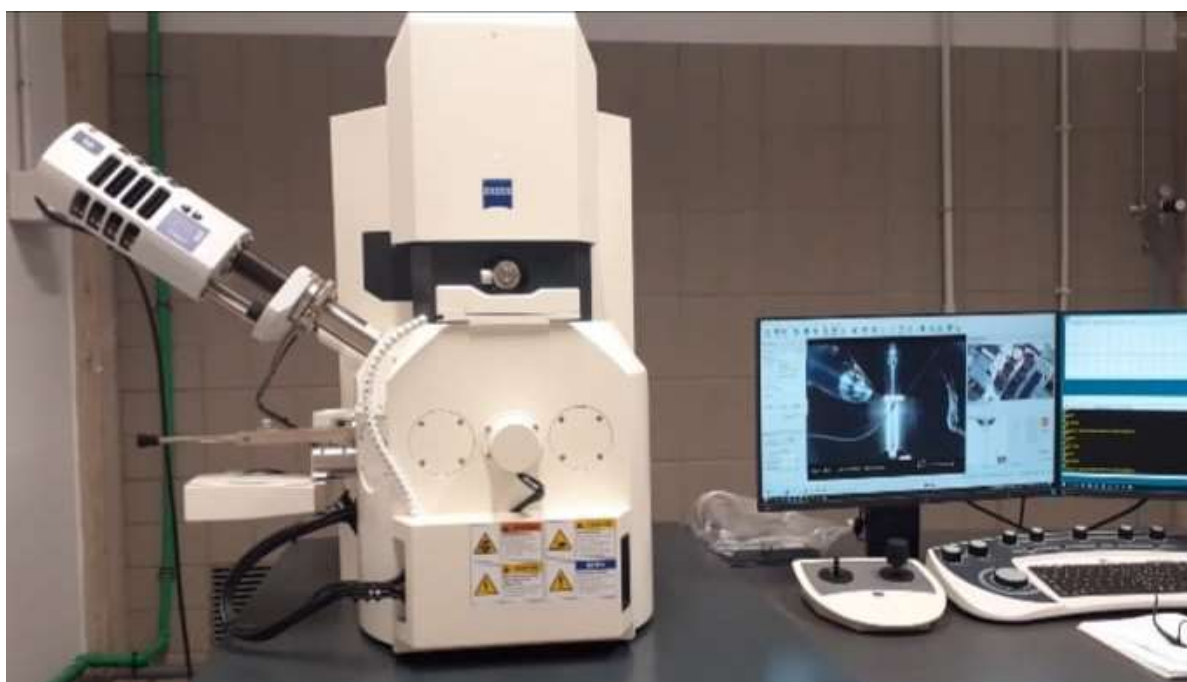
La técnica de SEM permite obtener información morfológica de los materiales que se han preparado. En esta técnica, la muestra interacciona con un haz de electrones de alta energía (electrones primarios), lo que origina una dispersión elástica de los mismos que los convierte en electrones retrodispersados. Estos electrones pueden salir de la muestra por el mismo plano por el que entraron, o experimentar una colisión con los electrones de los orbitales internos de los átomos de la muestra provocando su expulsión del átomo, generando electrones secundarios. La detección de los electrones retrodispersados o secundarios de forma sincronizada con el barrido del haz de electrones primarios, permite obtener una imagen de la



superficie de la muestra. Cuando está acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X, EDX, al microscopio, se obtiene la composición elemental.

### *c.2) Instrumentación*

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido ambiental ZEISS EVO 15 con una resolución de 2 nm (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Microscopio electrónico de barrido (SEM).

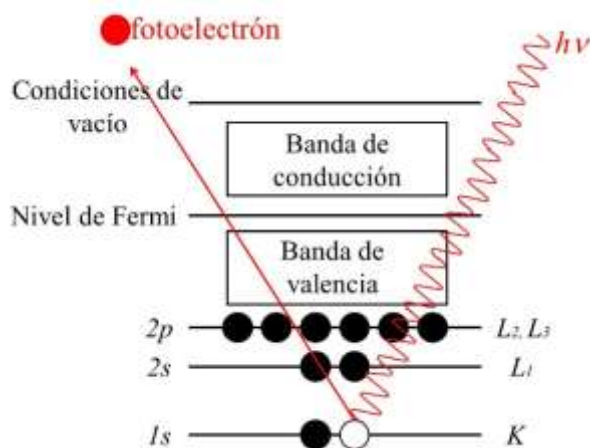
Una vez que las muestras se colocan en la cabina de muestras del SEM, se fija la distancia de trabajo a 8.5 mm. El microscopio se opera con un voltaje de aceleración de 20 kV.

### *d) Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) [17]*

#### *d.1) Fundamento teórico*

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica empleada para determinar el estado de oxidación y la composición superficial de un material. Se fundamenta en la fotoemisión de un electrón procedente de niveles internos del átomo, gracias a su excitación con rayos X

(Figura 3.5). Los valores de energía de estos electrones son analizados por un espectrómetro y constituyen el espectro fotoelectrónico de rayos X de la muestra analizada.



**Figura 3.5.** Fotoemisión de un electrón procedente de niveles internos del átomo [17].

La energía cinética,  $E_c$ , del electrón corresponde al valor detectado por el espectrómetro, que a su vez depende de la energía de los rayos X empleados para irradiar la muestra. La energía de enlace del electrón fotoemitido depende del elemento del cual procede y de su nivel energético.

La radiación empleada para la fotoexcitación de los electrones de niveles energéticos internos requiere longitudes de onda propias de los rayos X, teniendo una penetración superficial de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, los electrones que son fotoemitidos de las capas internas de los átomos recorren un camino medio de 0,5 a 4 nm, constituyendo los picos característicos del espectro. Este espectro fotoelectrónico reproduce, en consecuencia, la estructura electrónica de un elemento, permitiendo dilucidar el estado de oxidación y el entorno químico de un determinado átomo.

#### d.2) Instrumentación

Para llevar a cabo este análisis, se utilizó un espectrómetro diseñado en ultra alto vacío equipado con un analizador hemiesférico EA 125 Omicron con cinco cámaras, trabajando a una presión de  $10^{-10}$  mbar. Este equipo opera con una fuente de rayos-X monocromatizada de Al K $_{\alpha}$  con una energía de 1486,7 eV. Los espectros *survey* fueron obtenidos con una corriente de emisión de 5 mA y un voltaje de 15 kV en el ánodo. Para obtener los espectros resueltos de Ni 2p, C 1s, O 1s, S 2p y Se 3d, se utilizaron pasos de 0,1 eV, un paso de energía de 20 eV y un tiempo de

residencia de 0,5 s. En el caso de la muestra NiSe, se utilizó una fuente de rayos-X no monocromatizada de Mg  $K_{\alpha}$  (1253,6 eV) para evitar la presencia del pico Auger del selenio en la región del C 1s. Con estos espectros se realizó un análisis cuantitativo con el fin de determinar la composición superficial de los materiales sintetizados. Para ello, se utilizó el software CasaXPS, haciendo un ajuste de los datos por medio de funciones Gaussianas y Lorentzianas. Estos espectros fueron tomados en el Dipartimento di Scienze Chimiche - DiSC de la Universidad de Padova (Italia).

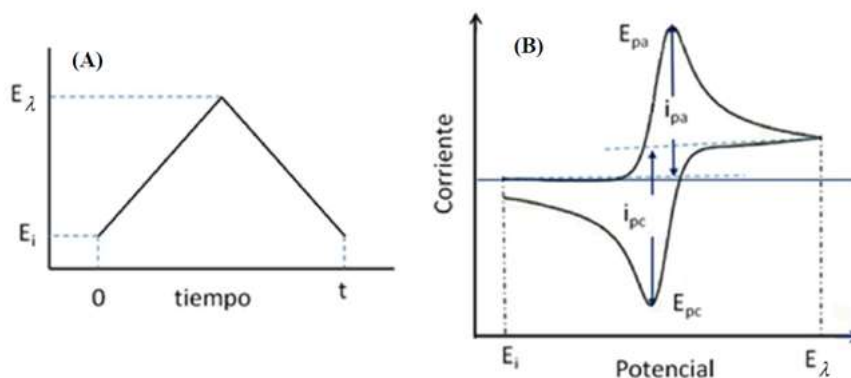
### 3.1.2 Técnicas electroquímicas: técnicas voltamperométricas

Las técnicas electroquímicas empleadas en el presente trabajo fueron la voltamperometría cíclica (CV) y la voltamperometría de barrido lineal (LSV).

#### a) Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica permite estudiar el comportamiento de un material ante la aplicación de una señal de potencial en forma de diente de sierra, registrando el comportamiento de las corrientes generadas y obteniendo los denominados voltamperogramas cíclicos. Este registro de la variación de la corriente frente al potencial aplicado permite establecer los potenciales a los cuales ocurren las reacciones.

El potencial se aplica al sistema electroquímico en función del tiempo y consiste en una rampa que varía a una velocidad determinada y en sentido concreto (bien hacia valores positivos o hacia valores negativos). La rampa comienza en un valor inicial  $E_i$ , en el que generalmente no ocurre un proceso electroquímico, hasta un valor  $E_{\lambda}$ , en el cual se invierte el sentido del barrido de potencial, generalmente a la misma velocidad de barrido y se termina el ciclo en un valor  $E_f$  que puede ser igual o no al valor inicial. Simultáneamente, se registra la corriente que se origina en el electrodo donde está ocurriendo la reacción. En función del  $E$  aplicado, se podrán obtener corrientes anódicas, que corresponden a procesos de oxidación, o corrientes catódicas asociadas a procesos de reducción. Un parámetro muy importante en esta técnica es la velocidad de barrido del potencial,  $v$ , la cual determina a qué velocidad se varía el potencial en función del tiempo. En la Figura 3.6 se representan como varía la señal de potencial en función del tiempo y la corriente en función del  $E$ .



**Figura 3.6.** A) Variación del potencial con el tiempo. B) Voltamperograma cíclico. Adaptada de referencia [18].

Para un valor de  $t$  comprendido entre 0 y  $\lambda$  la variación del  $E$  con el tiempo viene dada por:

$$0 < t < \lambda \quad E = E_i - vt \quad (3.4)$$

mientras que para valores mayores que  $\lambda$ , se invierte el sentido del  $E$  y varía como:

$$t > \lambda \quad E = E_i - 2v\lambda + vt \quad (3.5)$$

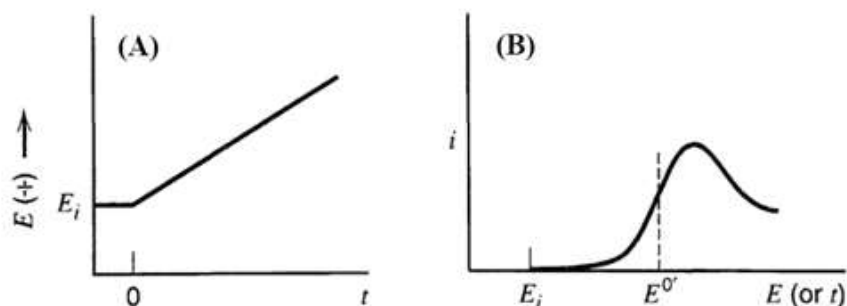
En las curvas de corriente vs potencial se observa que el  $E$  va variando al mismo tiempo que la corriente comienza a aumentar a un determinado valor, debido a que empieza el proceso electroquímico, obteniéndose un valor máximo que se denomina corriente de pico,  $i_p$ . Estas corrientes pueden ser positivas o negativas, atribuyéndose a procesos de oxidación o de reducción, respectivamente. En este trabajo, se usa el criterio de considerar como positivas las corrientes de oxidación o anódicas, mientras que las corrientes que se atribuyen a los procesos de reducción son negativas y se denominan corrientes catódicas.

Los picos observados en la voltamperometría cíclica son característicos de cada sistema, por lo que esta técnica resulta muy útil desde un punto de vista cualitativo para distinguir las especies electroactivas que se tienen en el medio y entender su comportamiento frente a un proceso de oxidación/reducción. Un estudio cuantitativo, a diferentes concentraciones de los reactivos y variando  $v$ , da información termodinámica y cinética del proceso electroquímico.

#### *b) Voltamperometría de barrido lineal (LSV)*

En esta técnica, el potencial del electrodo de trabajo se varía linealmente entre dos valores,  $E_i$  y  $E_f$ , midiéndose el comportamiento de la corriente en función del potencial, tal y como se indica

en la Figura 3.7. La representación de corriente vs potencial se denomina voltamperograma lineal y se diferencia de la CV en que se hace el barrido de potencial en un solo sentido.



**Figura 3.7.** LSV: (A) variación del potencial con el tiempo, (B) voltamperograma de barrido lineal. Adaptación de [18].

Con el fin de evaluar la actividad de los materiales sintetizados frente a la HER, se ha empleado esta técnica usando velocidades de barrido muy bajas, por lo que en este caso a las representaciones corriente vs potencial se les denomina curvas de polarización. Bajo estas condiciones, se puede considerar que se están alcanzando condiciones estacionarias y, por lo tanto, es posible llevar a cabo el análisis de Tafel que proporciona información cinética sobre la reacción, en concreto, se obtienen la densidad de la corriente de intercambio y la pendiente de Tafel.

La densidad de corriente registrada en un sistema electroquímico se determina a partir de la suma de las densidades de corriente de los procesos anódicos y catódicos, la cual se condensa en la ecuación de Butler-Volmer [18,19]:

$$j = j_a - j_c = j_o * \left[ e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right] \quad (3.6)$$

Siendo  $j_a$  y  $j_c$  las densidades de corriente anódica y catódica, respectivamente;  $j_o$  es la densidad de corriente de intercambio (que se relaciona con la constante de velocidad de la transferencia de carga);  $\alpha$  el coeficiente de transferencia de carga (valor en el rango de 0 a 1);  $F$  es la constante de Faraday;  $R$  es la constante universal de los gases;  $T$  es la temperatura; y  $\eta$  es el sobrepotencial aplicado. Cuando el sobrepotencial es muy elevado, la ecuación se simplifica puesto que se consideran únicamente las velocidades correspondientes a las corrientes anódicas, mientras que, de manera inversa, a bajos potenciales solo se consideran las corrientes catódicas [20]. Por

consiguiente, una de las densidades de corriente tiende a 0, por la que la ecuación de Butler-Volmer se reduce a:

$$j = j_a = j_o * e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} = j_o * e^{\eta \beta_a} \quad (3.7)$$

$$j = j_c = -j_o * e^{-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} = j_o * e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \quad (3.8)$$

donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son los coeficientes de Tafel. Aplicando logaritmos a la rama anódica, la ecuación (3.7) se expresa como:

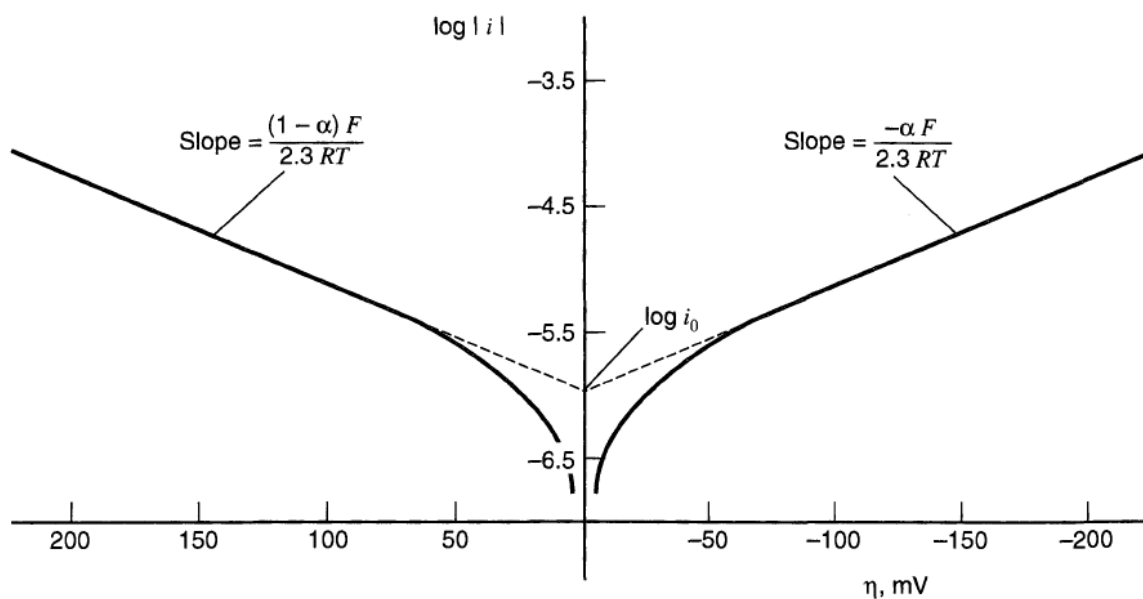
$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln j_o - \frac{RT}{\alpha F} \ln j_a \quad (3.9)$$

Esta conlleva a una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente, que fue deducida de forma empírica por Tafel (3.10) a elevados sobrepotenciales [19]:

$$\eta = a + b * \log_{10}(j) \quad (3.10)$$

La representación del logaritmo de la densidad de la corriente frente al sobrepotencial se conoce como curva de Tafel (ver Figura 3.8). A partir de las dos ramas, anódica y catódica, se puede obtener información cinética sobre el sistema que se está estudiando, si se considera que para la rama anódica la pendiente es  $(1-\alpha)F/2,3RT$  y para la catódica es  $-\alpha F/2,3RT$ . La extrapolación de los dos segmentos lineales suministra el valor de  $\log j_o$ . Las así llamadas pendientes de Tafel dependen de la etapa limitante de la velocidad y del número de etapas que constituyen el mecanismo de la reacción, por lo que este análisis proporciona información de los mecanismos de reacción y su efecto en la reacción global de estudio [21,18].

Estas pendientes de Tafel se utilizan en este trabajo para identificar el paso determinante de velocidad (*rds*) de la HER, el cual puede tomar valores de 120, 40 y 30 mV dec<sup>-1</sup> correspondientes a los pasos determinantes de Volmer, Heyrovsky y Tafel, respectivamente.



**Figura 3.8.** Representación de la pendiente de Tafel para las corrientes anódicas y catódicas de la curva densidad de corriente vs sobrepotencial [22].

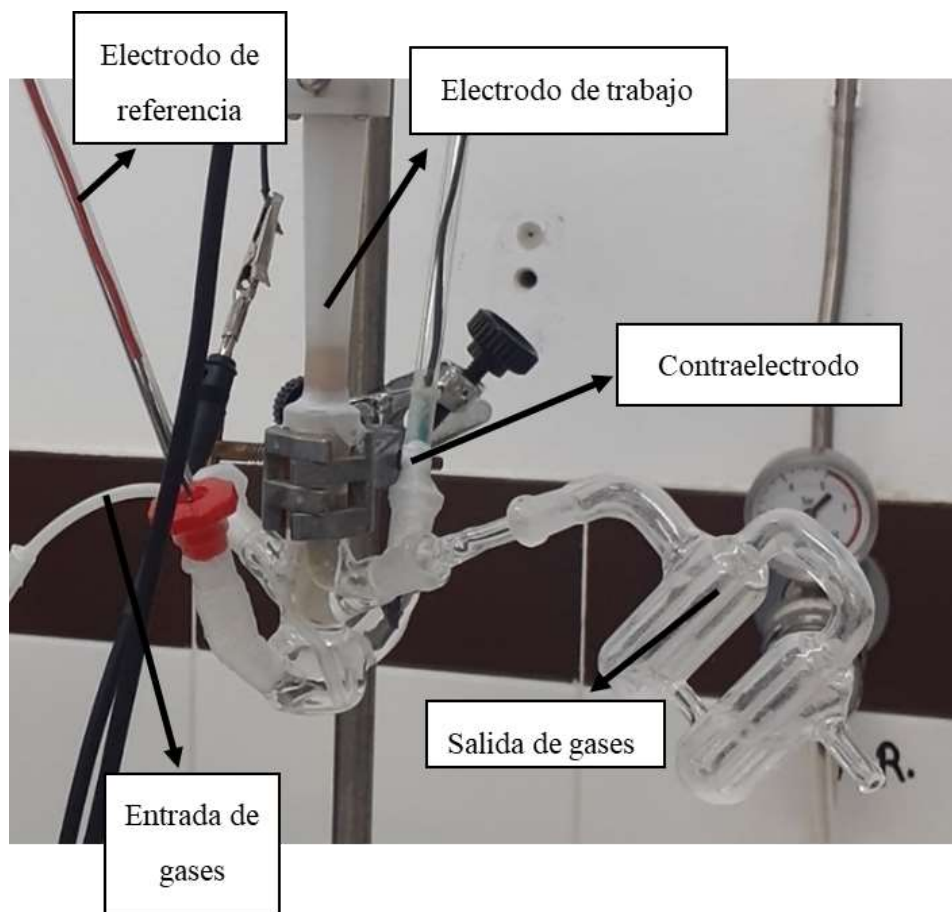
### c) Instrumentación y electrodos

Todas las medidas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando un potenciostato-galvanostato OrigaFlex – OGF01A de la casa Origalys (Figura 3.9), controlado por el software OrigaFlex 5.0. Con este software, se establecieron la técnica electroquímica y los parámetros utilizados para cada estudio.



**Figura 3.9.** Potenciostato-galvanostato OrigaFlex – OGF01A.

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en una celda electroquímica de vidrio de cinco bocas esmeriladas (Figura 3.10), tres de ellas para los electrodos y dos para la entrada y salida de gases, respectivamente. En este caso la disolución del electrolito soporte fue NaOH 0,1 M.

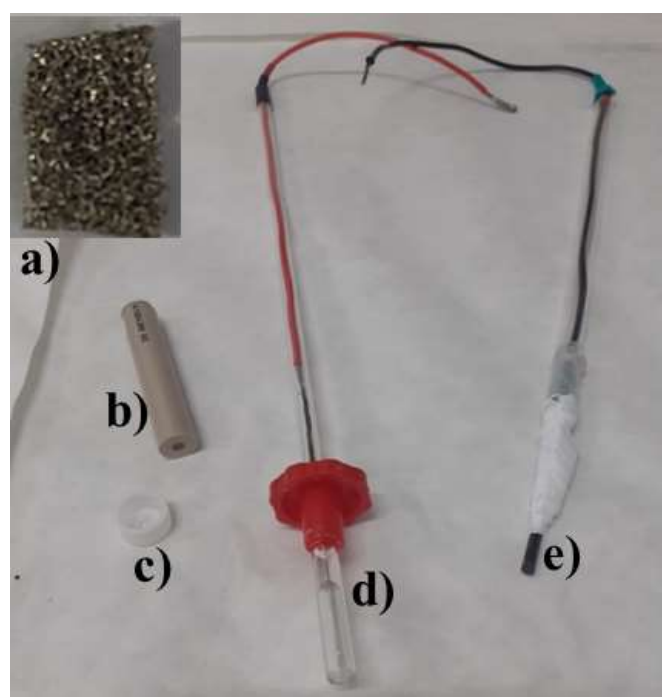


**Figura 3.10** Celda de vidrio empleada en las medidas electroquímicas.

Para poder mantener la celda en una atmósfera inerte se burbujea Ar a través de un borboteador. Se ha utilizado una configuración típica de tres electrodos: el electrodo de trabajo (WE), donde ocurre la reacción de interés; el electrodo de referencia (RE), para monitorizar el potencial aplicado al WE; y el contraelectrodo (CE), que cierra el circuito (Figura 3.11). Como WE se utilizaron las espumas de níquel con sus correspondientes modificaciones, las cuales se colocaron en contacto con un electrodo de disco de carbón vítreo por medio de una cubierta de teflón circular con un agujero en el centro. Este agujero permitió el contacto entre las espumas de níquel modificadas y el electrolito soporte. Como CE se utilizó una barra cilíndrica de carbón vítreo de 3 mm de diámetro y 3 cm de largo, que garantiza un área superficial superior a la del WE. Como RE se utilizó un electrodo reversible de hidrógeno (RHE), que consiste en un tubo



de vidrio sellado por un extremo que contiene en su interior un alambre de Pt, el cual está estrangulado en sus dos terceras partes junto con el vidrio. Antes de cada medida, la cavidad que queda después de la estrangulación se llena totalmente con el electrolito soporte, y se genera una burbuja de  $H_2$  en su interior por electrólisis; para ello, el RE se introduce en un vaso de precipitado donde está el electrolito soporte y se conecta, junto con un electrodo de Pt, a una fuente de potencial de 9 – 12 V. Una vez cargado con  $H_2$ , el RE se coloca en un capilar de Luggin relleno con el electrolito soporte y se introduce en la celda.



**Figura 3.11.** Sistema de electrodos empleado para la caracterización electroquímica: a) espuma de níquel (WE), b) electrodo de carbón vítreo utilizado como contacto eléctrico para la espuma de níquel, c) cubierta de Teflon, (d) electrodo de referencia (RE) y e) contraelectrodo (CE).

### 3.1.3 Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)

#### a) Fundamento teórico

Se trata de una técnica en la que se encuentra acoplado a la celda electroquímica un espectrómetro de masas, permitiendo la detección *in situ* de productos e intermediarios volátiles generados durante la reacción electroquímica. Presenta como ventajas, su alta sensibilidad y el tiempo de respuesta rápido. El principio de esta técnica se basa en la captura de las especies gaseosas y volátiles, y la determinación de la relación entre su masa ( $m$ ) y su carga ( $z$ ) una vez

que estas son ionizadas, generándose una corriente iónica que se puede medir en el espectrómetro de masas [23, 24]. Debido a la naturaleza gaseosa o volátil de los productos generados en la reacción electroquímica, esta captura se lleva a cabo por extracción a través de un sistema diferencial de vacío compuesto de dos bombas turbomoleculares, las cuales eliminan la mayor parte de los gases que entran al sistema y dirigen el resto al analizador de masas. En el analizador y una vez que se lleva a cabo la ionización, se generan corrientes iónicas que constituyen un masograma de la sustancia que, en concreto, se está analizando. Las corrientes iónicas generadas se correlacionan con las corrientes faradaicas registradas a partir de la técnica de caracterización electroquímica que se aplica para llevar a cabo la reacción de interés. Es importante aplicar las técnicas a baja velocidad, en el caso de las voltamperometrías, para permitir que las especies volátiles lleguen con suficiente tiempo al detector de masas, disminuyendo así el retraso o *delay time* entre las corrientes iónicas  $i_i$  y faradaicas que se están registrando. Otro factor importante a tener en cuenta es el flujo de las sustancias gaseosas y volátiles hacia la cámara del espectrómetro, denominado como  $j_i$  y que se relaciona con las corrientes iónicas a través de la siguiente ecuación:

$$i_i = K^0 j_i \quad (3.11)$$

donde  $K^0$  es una constante que considera los parámetros de la configuración del equipo y la probabilidad de que la especie de interés alcance un estado de ionización. Por otro lado, el flujo del producto volátil generado  $j_i$  se correlaciona con la corriente faradaica  $i_f$  de acuerdo con la expresión:

$$j_i = \frac{N i_f}{nF} \quad (3.12)$$

donde  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday y  $N$  es la relación entre la cantidad de moléculas detectadas por el espectrómetro y la cantidad de moléculas generadas en la reacción electroquímica. Se puede englobar la constante  $N$  junto con  $K^0$  y  $F$  en una constante  $K^*$ , dando lugar a:

$$K^* = \frac{K^0 N}{F} \quad (3.13)$$

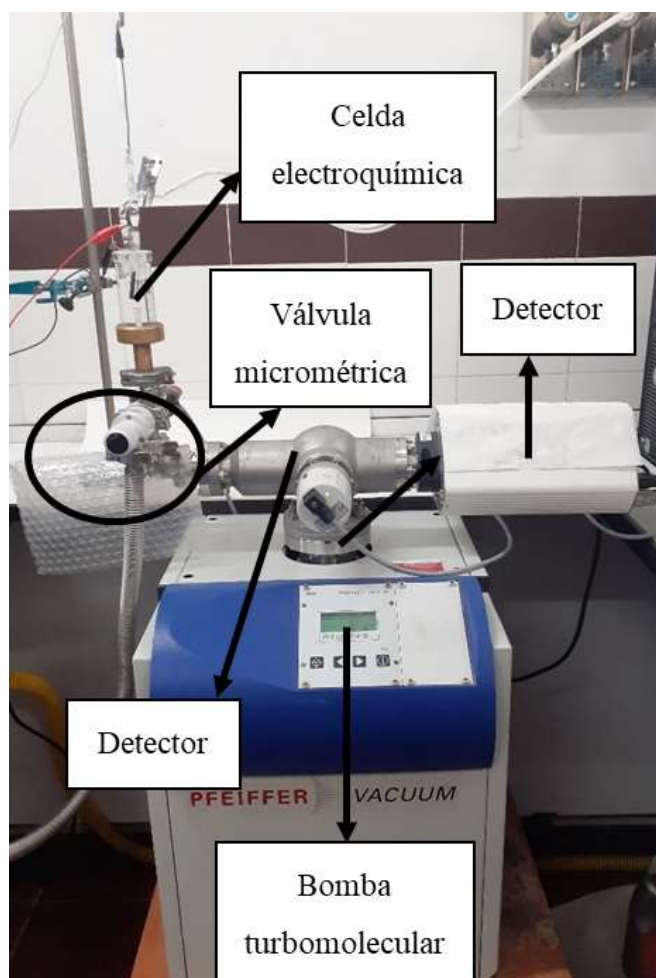
Sustituyendo 3.12 y 3.13 en 3.11, y despejando  $K^*$ , se obtiene:

$$K^* = n \frac{i_i}{i_f} \quad (3.14)$$

A partir de estas ecuaciones, se puede deducir que esta constante  $K^*$  es proporcional a las corrientes iónicas, pero también está relacionada de manera inversa con las corrientes faradaicas.

*b) Instrumentación*

La celda electroquímica se acopló a un espectrómetro de masas Pfeiffer-Vacuum (Figura 3.12), el cual contiene el detector Prisma QMS 200 que permite la adquisición de la señal masa/carga ( $m/z$ ) = 2 correspondiente al  $H_2$ .



**Figura 3.12.** Espectrómetro de masas utilizado para efectuar las medidas de DEMS.

Sobre este espectrómetro se acopla la celda electroquímica, que estará conectada a una primera cámara del espectrómetro donde existe una presión del orden de  $10^{-3}$  mbar, la cual se logra por medio de una bomba de vacío rotativa. Existe, además, una separación por medio de una válvula micrométrica que conecta con una segunda cámara, donde la presión es del orden de  $10^{-8}$  mbar, obtenida por medio de una bomba de vacío turbomolecular. Esta es la presión a la cual se

encuentra el sistema al estar cerrado. La apertura de la válvula micrométrica se hace girando cuidadosamente para alcanzar una presión en el sistema de  $5 \times 10^{-6}$  mbar. Esta diferencia de presión entre las dos cámaras permite que los productos volátiles generados en la celda electroquímica sean dirigidos hacia la segunda cámara, donde se produce su ionización y detección en una copa de Faraday, gracias a un cuadrupolo que permite el paso a los iones que poseen la relación masa/carga deseada. La celda electroquímica está hecha de plexiglas (ver Figura 3.13) y posee en su parte inferior una membrana hidrófoba de teflón (Scimat Ltd., 200/40/60) sobre la cual se coloca la espuma de níquel modificada, que actúa como electrodo de trabajo. Esta membrana es la interfaz entre la celda electroquímica y el espectrómetro de masas, siendo permeable al hidrógeno molecular generado en la celda electroquímica. El sellado entre la celda y la entrada del espectrómetro se consigue con un anillo de Viton®.



**Figura 3.13.** Celda electroquímica en la que se realizan las medidas DEMS

En esta celda se ha utilizado un electrodo embutido de carbón vítreo para hacer el contacto con las diferentes espumas de níquel que, como ya se mencionó anteriormente, actuarán como WE. Como CE se empleó una barra de carbón vítreo conectada a través de un alambre de oro y como

RE un RHE. Al igual que en las otras medidas electroquímicas, el electrolito soporte utilizado fue NaOH 0,1 M.

### 3.2 Reactivos

Se han utilizado los siguientes reactivos:

- Argón 99,99 %. Alphagaz 1. Air Liquide
- Agua ultrapura, Milli Q Plus
- Borohidruro de sodio, NaBH<sub>4</sub>. Pureza: > 99 %. Fluka
- Hidróxido de sodio, NaOH. Honeywell
- Permanganato de potasio, KMnO<sub>4</sub>. Pureza: 99-100,5 %. Sigma-Aldrich
- Peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35 %. Emplura
- Tiourea, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Pureza: > 99 %. Riedel-deHaën

### 3.3 Limpieza del material

En estos estudios es necesario llevar a cabo una limpieza profunda del material empleado para asegurar que no se produzca ningún tipo de interferencia debida a la presencia de impurezas que puedan afectar a los resultados obtenidos. Para ello, todo el material de vidrio se somete a un proceso de limpieza previo a los experimentos con KMnO<sub>4</sub>, para eliminar las posibles impurezas orgánicas que puedan estar remanentes en el material, se deja actuar durante 24 horas, para después retirarla con una disolución piraña (mezcla de peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico y agua). Por último, se lava en caliente con abundante agua ultrapura.

### 3.4 Síntesis materiales [14]

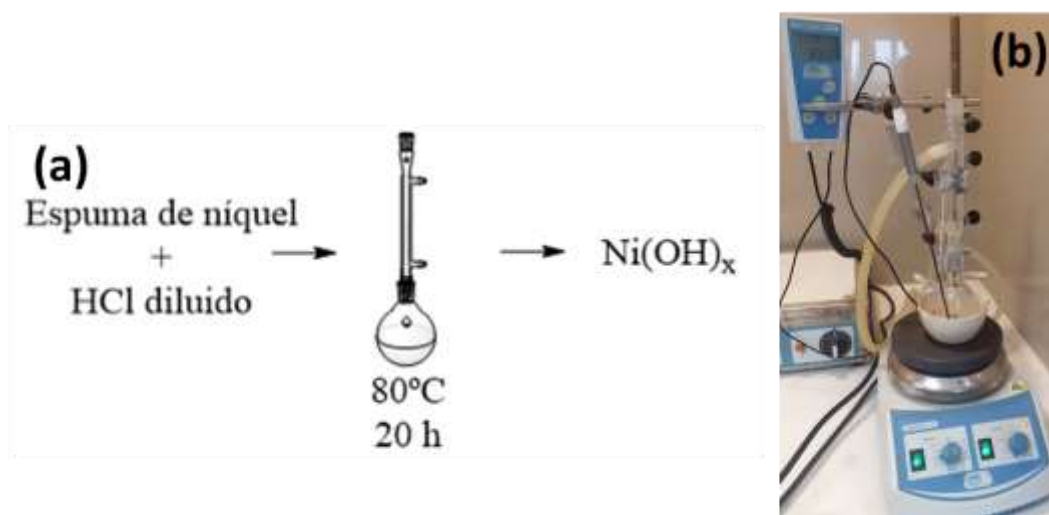
Se ha llevado a cabo la síntesis de los siguientes materiales:

- Hidróxidos de níquel
- Calcogenuros de níquel (sulfuros y seleniuros)

### 3.4.1 Síntesis de hidróxidos de níquel

Se parte de la espuma de Ni, la cual debe estar completamente limpia. Para ello, se eliminan los posibles restos de grasa que puedan existir en la superficie introduciendo la espuma en diferentes disolventes (acetona, isopropanol y etanol), y se lavan en un baño de ultrasonidos durante 15 min por cada disolvente utilizado. Luego, durante 1 min, se eliminan los óxidos con HCl 1 M en un baño de ultrasonidos.

Una vez que una masa de espuma de níquel de alrededor de 20 mg se encuentra limpia, se coloca en un balón con 20 mL de una disolución de HCl 0,2 mM y se pone en reflujo durante 20 h a 80 °C, controlando la temperatura con un dispositivo *sensoterm* (ver Figura 3.14). Transcurrido este tiempo se lava la espuma con agua ultra pura y se seca en vacío durante 12 h.



**Figura 3.14.** (a) Esquema de la síntesis de  $\text{Ni(OH)}_x$ . (b) Montaje experimental empleado.

### 3.4.2 Síntesis de los calcogenuros de níquel

Se han sintetizado dos calcogenuros de Ni, el  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y el NiSe, mediante los procedimientos que se describen a continuación.

#### a) Síntesis del $\text{Ni}_3\text{S}_2$

Se prepara una disolución de tiourea 5 mM en agua ultrapura. Esta disolución se introduce, junto con la espuma de níquel en un autoclave, con el fin de hacer un tratamiento térmico durante 4 h a 180 °C. Transcurrido este periodo de tiempo, la espuma modificada se lava abundantemente con agua ultrapura y se seca al vacío durante 12 h.

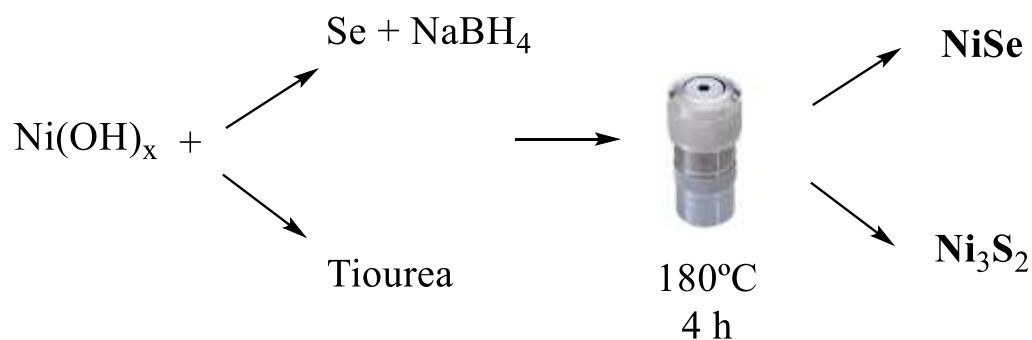
b) Síntesis del NiSe

Se prepara una disolución con Se puro 5 mM y NaBH<sub>4</sub>, el cual actúa como agente reductor, en una proporción 2:1 en agua ultrapura. Dado que el selenio reacciona rápidamente con el oxígeno del ambiente, la síntesis se debe realizar en presencia de una atmósfera inerte. Para ello, la disolución se prepara añadiendo los reactivos a un balón con una entrada de Ar y una salida de gases mientras se agita, como se muestra en la Figura 3.15. Una vez se ha disuelto todo el sólido, se lleva a un autoclave para hacer un tratamiento térmico durante 4 h a 180 °C. Finalmente, la espuma modificada se lava abundantemente con agua ultrapura y se seca al vacío durante 12 h.



**Figura 3.15.** Sistema de atmósfera inerte para la síntesis del calcogenuro de níquel dopado con Se.

En la Figura 3.16, se esquematiza el procedimiento realizado durante los procesos de sulfuración/selenización de las espumas modificadas con hidróxidos de níquel superficiales.



**Figura 3.16.** Esquema de la síntesis de calcogenuros.

### 3.5 Procedimiento experimental para las medidas electroquímicas

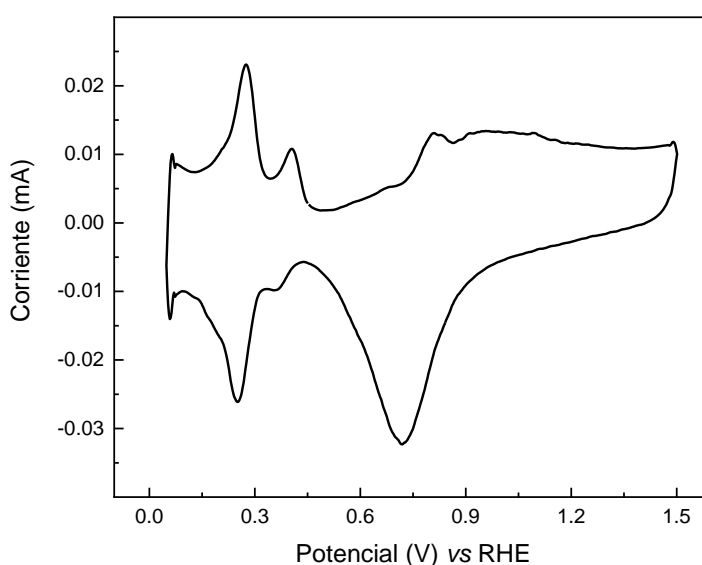
Para cada experimento se realizaron las siguientes etapas, todas a temperatura ambiente:

#### 1) Preparación de la celda

En primer lugar, se introduce la disolución de NaOH 0,1 M en la celda electroquímica, el borboteador, el CE, el WE y el RE. Tanto el RE como el WE se preparan como se ha descrito previamente en la sección 3.1.2 apartado c). Después de pasar una corriente de Ar, para asegurar que se ha eliminado todo el O<sub>2</sub> disuelto en la disolución, se procede a realizar las medidas.

#### 2) Comprobación de la limpieza de la celda

Aunque el material se limpia antes de cada experimento, es necesario comprobar que no existan impurezas que puedan interferir en los resultados electroquímicos. Para ello, se usa como WE un alambre de Pt policristalino y se realiza una voltamperometría cíclica, pues su perfil es conocido y su reproducibilidad indica la pureza de la disolución. El intervalo de potencial de la medida va desde 0,05 V hasta 1,50 V vs RHE, con una velocidad de barrido de 20 mV/s. En la Figura 3.17 se muestra el voltamperograma cíclico del Pt policristalino en NaOH 0,1 M en las condiciones experimentales indicadas.



**Figura 3.17.** Voltamperograma cíclico de Pt en NaOH 0,1 M a 20 mV s<sup>-1</sup>.



### 3) Respuesta voltamperométrica del material estudiado

Para conocer el perfil voltamperométrico de cada uno de los materiales estudiados se realizan barridos de potencial entre los límites de estabilidad de cada sistema a diferentes velocidades de barrido. Con esto se obtiene la respuesta corriente-potencial y permite establecer los intervalos de potencial en los que los materiales estudiados son estables.

### 4) Reacción de evolución de hidrógeno

Una vez conocido el perfil voltamperométrico de los catalizadores, se procede al estudio de la HER. Para ello se aplica la técnica LSV en un intervalo de potencial de 0,10 a -0,60 V *vs* RHE, a una velocidad de 2 mV/s. Se registran en primer lugar las curvas corriente-potencial (curvas de polarización), con las espumas de níquel sin modificar como electrodo de trabajo, y luego con las espumas de níquel modificadas, para poder comparar el efecto electrocatalítico de los nuevos materiales que se han formado sobre las espumas.

### 5) Estudios electroquímicos en DEMS

Para realizar estas medidas, y una vez conectada la celda electroquímica como se indicó en la sección 3.1.3, se realizaron medidas por voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de 0,10 a -0,20 V *vs* RHE, a una velocidad de barrido de 0,5 mV s<sup>-1</sup>. Esta velocidad de barrido se ha disminuido con el fin de evitar la saturación del sistema de vacío con el hidrógeno generado en la celda electroquímica. A medida que se efectuaban las medidas electroquímicas, por medio de un potenciostato  $\mu$ Autolab type III y controlado por el software Nova 2.1, se recolectaban las medidas correspondientes a la corriente iónica generada por la relación  $m/z = 2$  del hidrógeno gaseoso y la presión del sistema por medio del software QuadStar 2.0.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización fisicoquímica

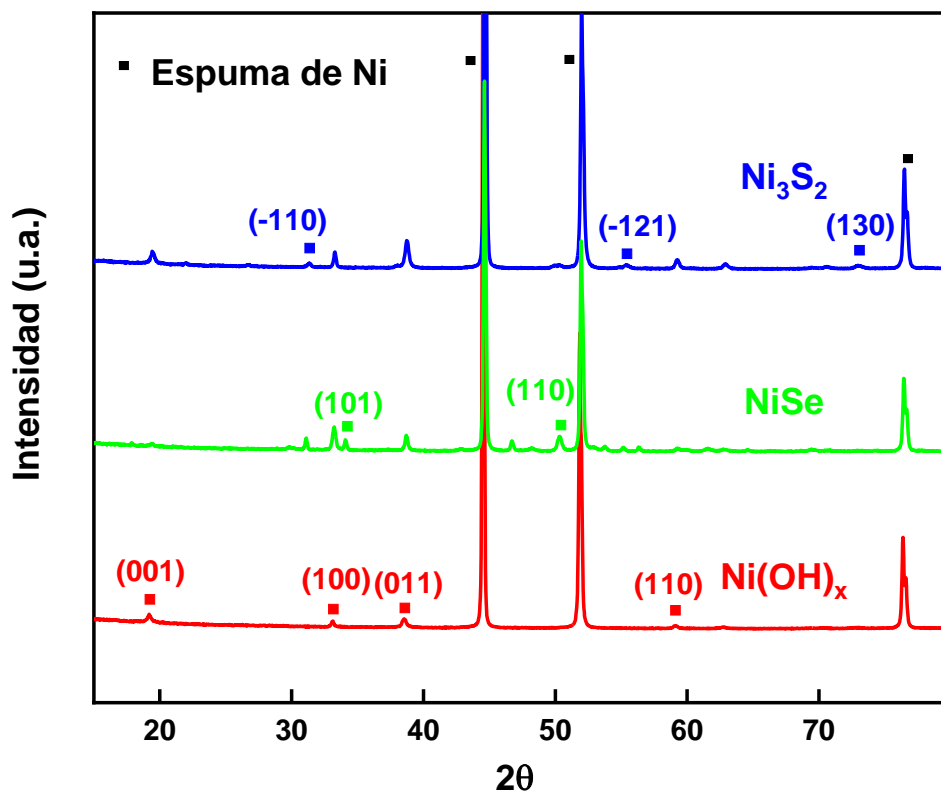
El uso de las técnicas de caracterización fisicoquímica ha revelado las características y propiedades de las espumas de níquel y cómo los tratamientos de formación de hidróxidos con estructuras 2D y sus posteriores sulfuraciones/selenizaciones han afectado dichas propiedades. A continuación, se describen los resultados obtenidos a partir de esta caracterización.

#### 4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de las espumas de níquel y la de los materiales preparados se muestran en la Figura 4.1. En ellos aparecen los picos característicos de la espuma de níquel, en los valores  $44,1^\circ$ ;  $52,2^\circ$  y  $76,7^\circ$   $2\theta$ . En el caso de la espuma con estructuras 2D de  $\text{Ni(OH)}_x$ , se muestran los picos correspondientes a los planos cristalográficos del  $\text{Ni(OH)}_2$ , identificados con los índices de Miller (001), (100), (011) y (110), los cuales se localizan a  $19,2^\circ$ ;  $33,2^\circ$ ;  $38,6^\circ$  y  $59,1^\circ$   $2\theta$ , respectivamente, valores que coinciden con lo reportado en la carta de referencia 00-014-0117 y también con los valores reportados en la literatura [14]. El tratamiento de sulfuración ha generado la aparición de los picos correspondientes a los planos cristalográficos (-110), (-121) y (130), localizados a  $31,5^\circ$ ;  $55,6^\circ$  y  $73,1^\circ$   $2\theta$ , tal y como se confirma en la carta de referencia 01-073-0698, confirmando la formación del calcogenuro  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . En el caso del difractograma de la espuma modificada con selenio, se observan unos picos hacia  $34,4^\circ$  y  $50,4^\circ$   $2\theta$ , correspondientes a los planos cristalográficos (101) y (110), que según la carta de referencia 01-075-0610 corresponden al  $\text{NiSe}$ . Al igual que en el caso de la espuma modificada con azufre, se puede afirmar que la modificación con Se ha sido exitosa y que este elemento se ha incorporado en la espuma de níquel funcionalizada con  $\text{Ni(OH)}_x$ .

Mediante el pico del plano cristalográfico (011) del hidróxido de níquel, el cual aparece en todos los materiales, se consigue obtener información sobre el tamaño de cristalita, utilizando la ecuación de Debye-Scherrer. En la Tabla 4.1 se muestran los efectos de la modificación de las espumas con  $\text{Ni(OH)}_x$  superficiales con los elementos calcógenos, encontrándose que al introducir S y Se en dichas estructuras no cambia significativamente la distancia interplanar y, en cambio, aumenta el tamaño de cristalita. Cabe resaltar que en la literatura no se reportan cambios significativos en los mencionados parámetros, aunque sí se reportan cambios de fase cristalina tras la modificación con los elementos calcógenos [14]. En el presente trabajo, y de acuerdo con lo reportado en las cartas de referencia de los diferentes compuestos sintetizados,

también se ha observado cambios de la fase hexagonal del  $\text{Ni(OH)}_x$  a la fase romboédrica de  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y  $\text{NiSe}$ .



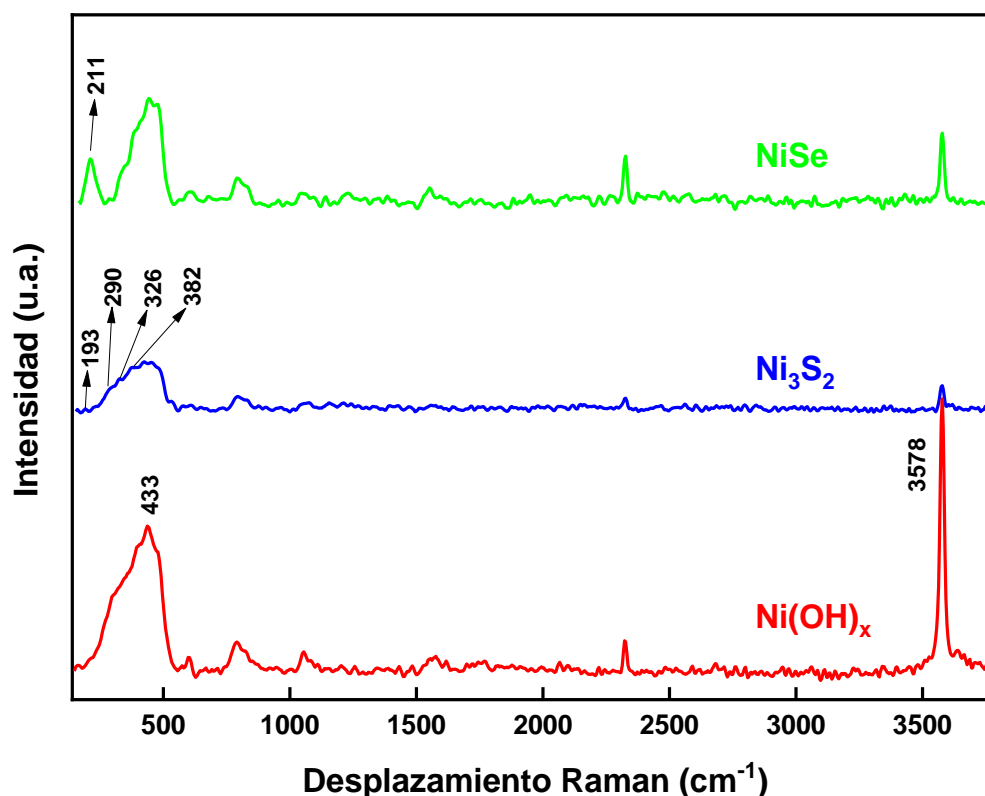
**Figura 4.1.** Difractogramas de rayos X de los materiales sintetizados. Los cuadros con su correspondiente color indican los picos de los planos cristalográficos característicos de cada material.

**Tabla 4.1.** Parámetros de difracción de rayos X para los distintos materiales.

Compuesto	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Distancia interplanar / nm	Tamaño de cristalita / nm
$\text{Ni(OH)}_x$	38,52	2,33	22,74
$\text{Ni}_3\text{S}_2$	38,74	2,32	27,16
$\text{NiSe}$	38,70	2,32	33,68

#### 4.1.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que da información sobre los enlaces químicos presentes en las estructuras de los materiales sintetizados, de manera que es posible verificar la naturaleza de las sustancias formadas una vez que se han llevado a cabo los diferentes procesos de modificación de las espumas de níquel. En efecto, la Figura 4.2 presenta los espectros obtenidos para el hidróxido de níquel y para los calcogenuros.



**Figura 4.2.** Espectros Raman de los materiales.

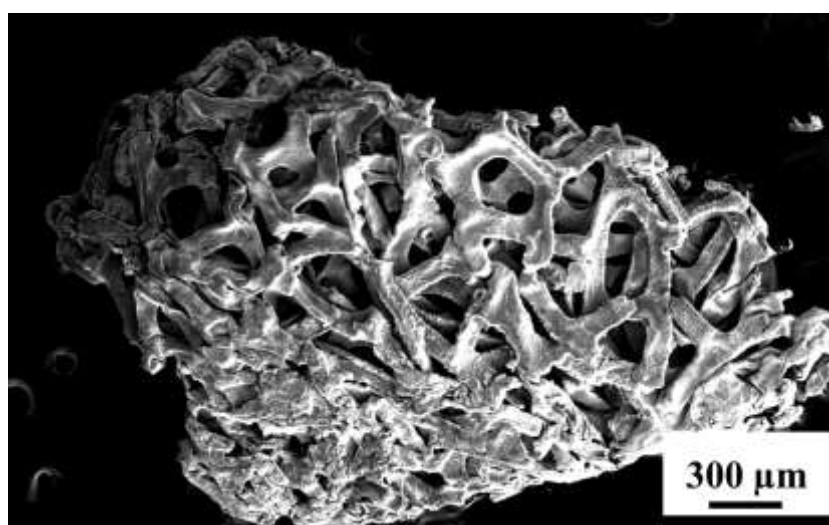
En todos los espectros Raman se observa una banda a  $433\text{ cm}^{-1}$  característica del hidróxido de níquel, correspondiente a la vibración del enlace formado entre el Ni y el grupo OH. Otra banda que aparece en todos los espectros es la observada a  $3678\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye al estiramiento simétrico de los O-H del hidróxido de níquel [25]. Esto indica que incluso después de la modificación de los materiales, aún hay presentes hidróxidos de níquel [26].

En el espectro de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> se observa la aparición de un conjunto de picos ubicados hacia 193, 290, 326 y  $382\text{ cm}^{-1}$  que se solapan con el pico del Ni(OH)<sub>x</sub>, los cuales corresponden a los modos vibracionales de la heazlewoodita (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) [27], ratificándose de esta manera la identidad del sulfuro formado después del tratamiento con tiourea de la espuma de níquel funcionalizada

con  $\text{Ni}(\text{OH})_x$ . Por último, el espectro con la incorporación del Se muestra una señal hacia  $211\text{ cm}^{-1}$ , que se puede explicar a partir de los modos vibracionales  $A_g$  y  $T_g$  de los seleniuros de níquel [28, 29, 30].

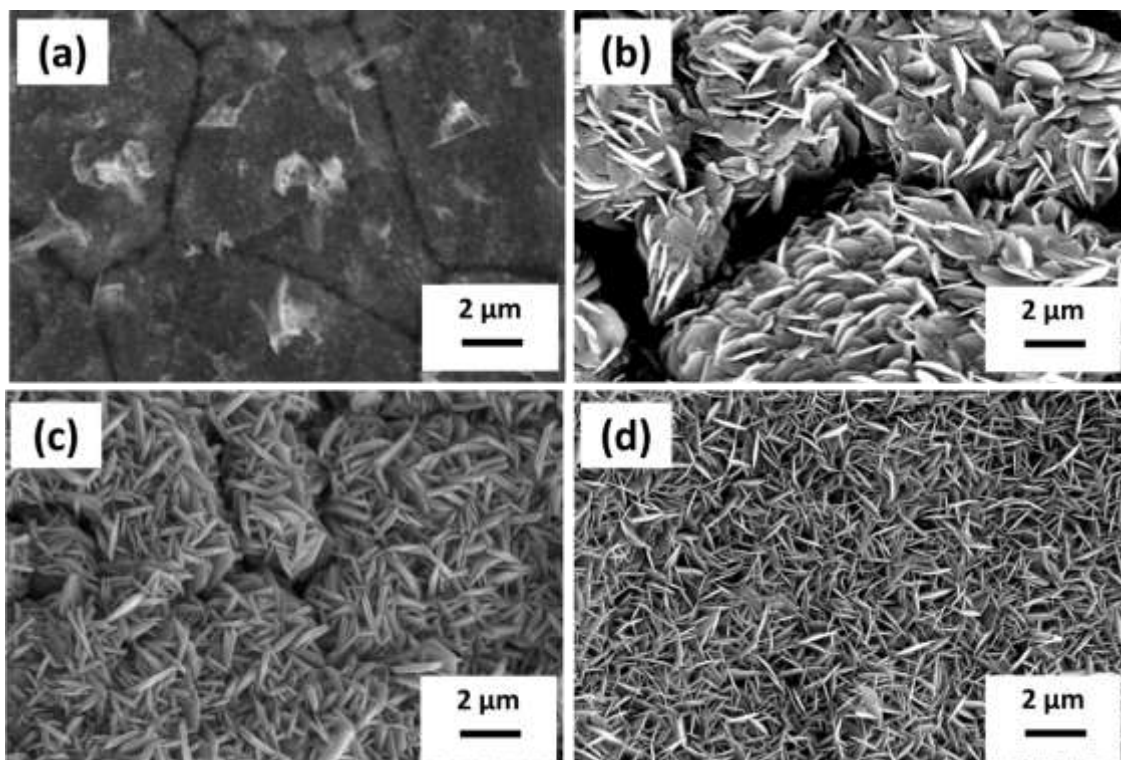
#### 4.1.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido aportan información sobre la morfología y los cambios generados en la superficie de los distintos materiales. En la Figura 4.3 se muestra la espuma de níquel sin modificar. En ella se puede observar como la topografía es porosa y heterogénea.



**Figura 4.3.** Micrografía de la espuma de Ni.

Al aumentar la resolución (Figura 4.4a), se aprecia una superficie mayormente lisa con grietas definidas por los bordes de grano, que al unirse conforman la espuma. Al formarse el hidróxido de níquel por *etching* en medio ligeramente ácido (sección 3.4.1), aparecen unas estructuras 2D en forma de láminas (Figura 4.4b), las cuales corresponden a la formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_x$ . Este resultado coincide con lo reportado en la bibliografía [14], en donde se usó una metodología de síntesis similar a la empleada en el presente trabajo. Hay que señalar, además, que con este tratamiento se logró una mayor definición de los bordes de grano observados para la espuma de níquel sin modificar.



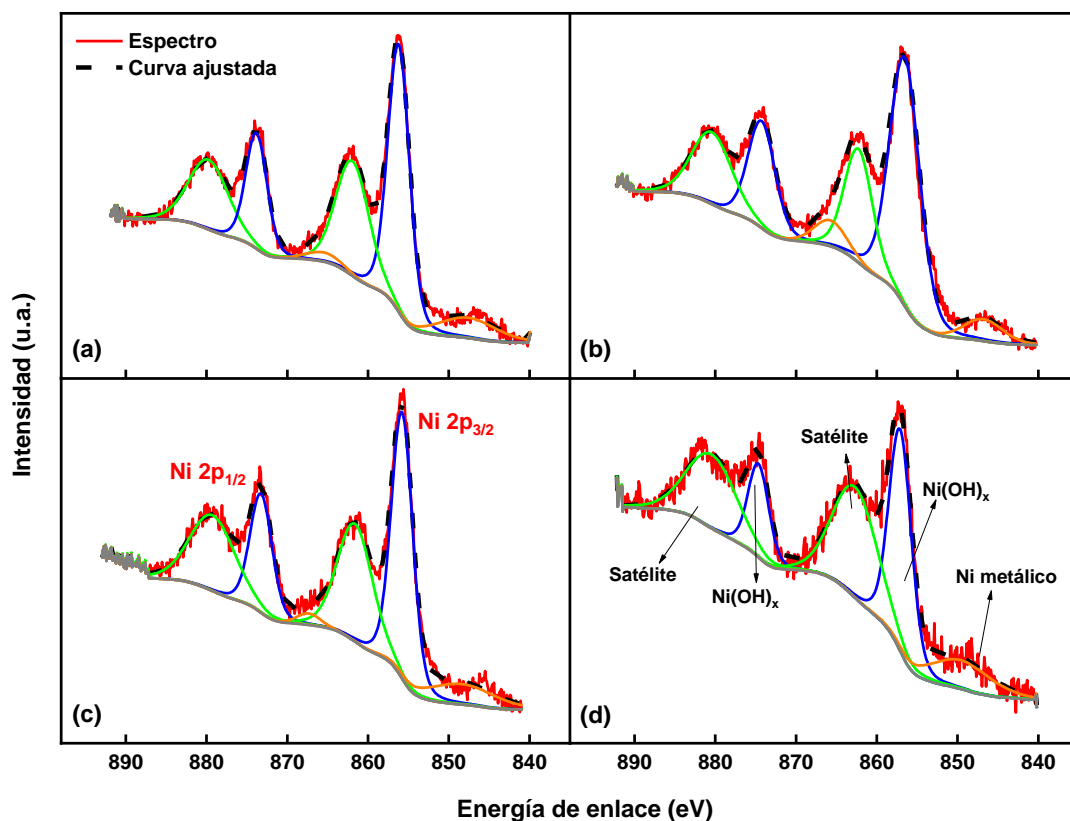
**Figura 4.4.** Micrografías de las muestras a) Espuma de Ni, b)  $\text{Ni(OH)}_x$ , c)  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y d)  $\text{NiSe}$ .

Al incorporar S y Se (ver Figuras 4.4c y d, respectivamente), se mantiene la estructura 2D formada para el hidróxido de níquel, pero desaparecen ligeramente los bordes de grano, particularmente en el caso del Se. En cualquier caso, hay que destacar que la inserción de los elementos calcógenos en los materiales, por reacción con los hidróxidos de níquel previamente formados, no altera su estructura 2D.

#### 4.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta caracterización se ha realizado con el fin de determinar las especies predominantes en la superficie de cada uno de los materiales preparados, así como su abundancia relativa. En la Figura 4.5 se muestran los espectros resueltos para las energías de enlace del níquel en los materiales sintetizados. En todos ellos se aprecia la presencia de un doblete a 856 y 875 eV, aproximadamente, correspondiente a las transiciones generadas en los orbitales  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  y  $\text{Ni } 2p_{1/2}$ . Es importante mencionar que, en el momento de realizar los espectros resueltos, las muestras estuvieron bastante cargadas, a pesar de haber sido neutralizadas previamente con un haz de electrones que compensa la carga acumulada en la muestra. Este efecto explica el desplazamiento del doblete observado para el  $\text{Ni } 2p$  hacia menores valores de energía de enlace,

a pesar de que la diferencia de energía de enlace entre Ni 2p<sub>3/2</sub> y Ni 2p<sub>1/2</sub> se mantiene en el valor esperado de 17 eV para todos los espectros [17]. La deconvolución de estos espectros dio lugar a la aparición de 3 señales correspondientes a la presencia de níquel metálico, hidróxidos de níquel y los satélites característicos de este metal. Las energías de enlace de cada una de estas señales, así como su abundancia relativa son reportadas en la Tabla 4.2. Se aprecia como en todas las muestras hay una baja abundancia relativa de níquel metálico, mientras que la especie predominante es el hidróxido de níquel. Este resultado coincide con lo encontrado por Wu y colaboradores [14], quienes encontraron las mismas señales para hidróxidos y seleniuros de níquel con estructura 2D, los cuales se sintetizaron siguiendo la misma metodología descrita en el presente trabajo.



**Figura 4.5.** Espectros XPS de los materiales sintetizados correspondientes a las transiciones 2p del Ni: (a) espuma de níquel, (b) Ni(OH)<sub>x</sub>, (c) Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y (d) NiSe.

Por otro parte, se han obtenido los espectros resueltos del O 1s, los cuales se presentan en la Figura 4.6. En el caso de la espuma de níquel y los materiales Ni(OH)<sub>x</sub> y Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, se han encontrado dos señales que corresponden a la presencia de óxidos e hidróxidos metálicos, tal y como se reporta en la Tabla 4.2. De acuerdo con las abundancias relativas indicadas en esta

tabla, hay una mayor presencia de hidróxidos de níquel, sin embargo, en el caso de la muestra NiSe (Figura 4.6d), la señal correspondiente a los óxidos desaparece y surge una señal que corresponde a la formación de seleniatos de níquel superficiales (señal en color fucsia). La formación de estos seleniatos se explica a partir de la alta tendencia del selenio a formar estos compuestos en presencia de oxígeno, y aunque esta síntesis se ha llevado a cabo en una atmósfera inerte, es posible que quedara presente alguna traza de oxígeno, promoviendo la formación de estas especies [31].

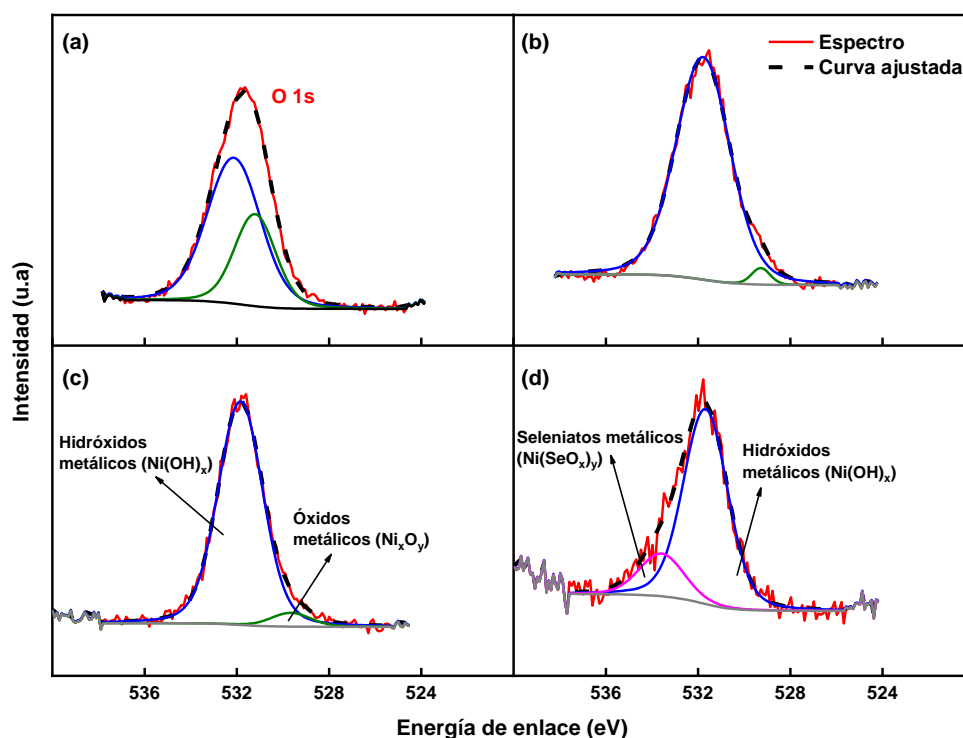
**Tabla 4.2.** Caracterización superficial de los materiales sintetizados

Catalizador	Ni			O		
	Energía de enlace / eV	Cantidad relativa / %	Asignación	Energía de enlace / eV	Cantidad relativa / %	Asignación
Espuma de níquel	847,5	16	Ni metálico	531,2	33	Óxidos metálicos
	856,2	85	Ni(OH) <sub>x</sub>	532,2	67	Hidróxidos metálicos
Ni(OH) <sub>x</sub>	846,8	14	Ni metálico	529,3	3	Óxidos metálicos
	856,7	86	Ni(OH) <sub>x</sub>	531,7	97	Hidróxidos metálicos
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	848,2	17	Ni metálico	529,6	5	Óxidos metálicos
	855,8	83	Ni(OH) <sub>x</sub>	531,9	95	Hidróxidos metálicos
NiSe	850,1	20	Ni metálico	531,7	18	Hidróxidos metálicos
	857,2	80	Ni(OH) <sub>x</sub>	533,7	82	Seleniatos metálicos

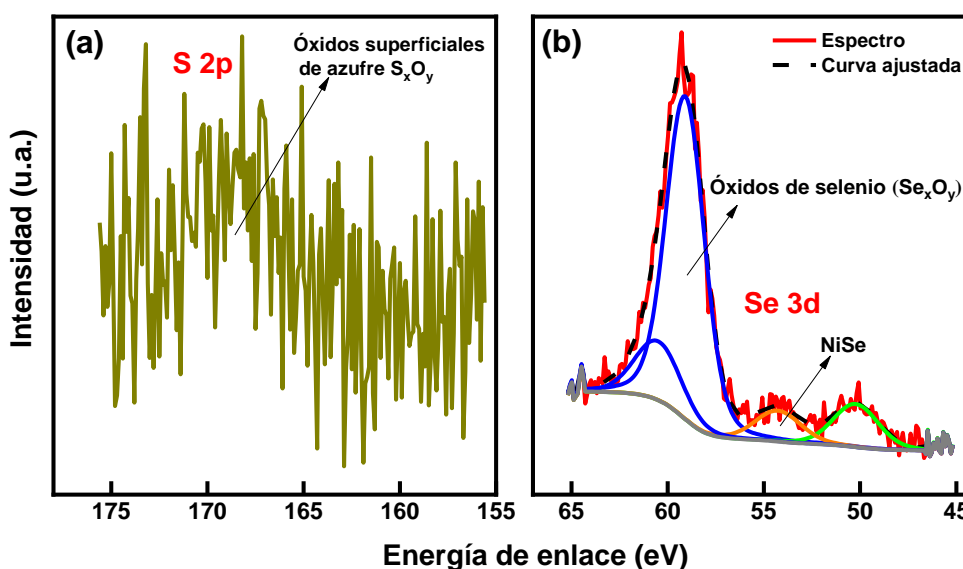
En un intento por identificar los estados de oxidación de los elementos calcógenos presentes en los materiales Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y NiSe, se han obtenido los espectros resueltos para S 2p y Se 3d, respectivamente. Estos espectros se muestran en la Figura 4.7. En el caso del azufre (Fig. 4.7a), no fue posible resolver adecuadamente dicho espectro, aunque puede apreciarse un incremento en la señal hacia 170 eV, que podría corresponder a la oxidación superficial del azufre presente en la muestra [32]. Teniendo en cuenta que en la caracterización por XRD y espectroscopía Raman sí se ha determinado la presencia de sulfuros de níquel, este resultado indica que la superficie del material está conformada por óxidos de azufre superficiales, sustancias que se pueden determinar por técnicas de caracterización superficial como es el caso de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Por su parte, los sulfuros de níquel estarían en la parte interior de las espumas de níquel, siendo detectables a través de técnicas que son



capaces de dar información sobre la composición de una muestra a mayor profundidad, como son la difracción de rayos X y la espectroscopía Raman.



**Figura 4.6.** Espectros XPS de los materiales sintetizados correspondientes a las transiciones 1s del O: (a) espuma de níquel, (b)  $\text{Ni(OH)}_x$ , (c)  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y (d)  $\text{NiSe}$ .



**Figura 4.7.** Espectros XPS de los materiales sintetizados correspondientes a las transiciones 2p del S en la muestra  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (a) y Se 3d en la muestra  $\text{NiSe}$  (b).

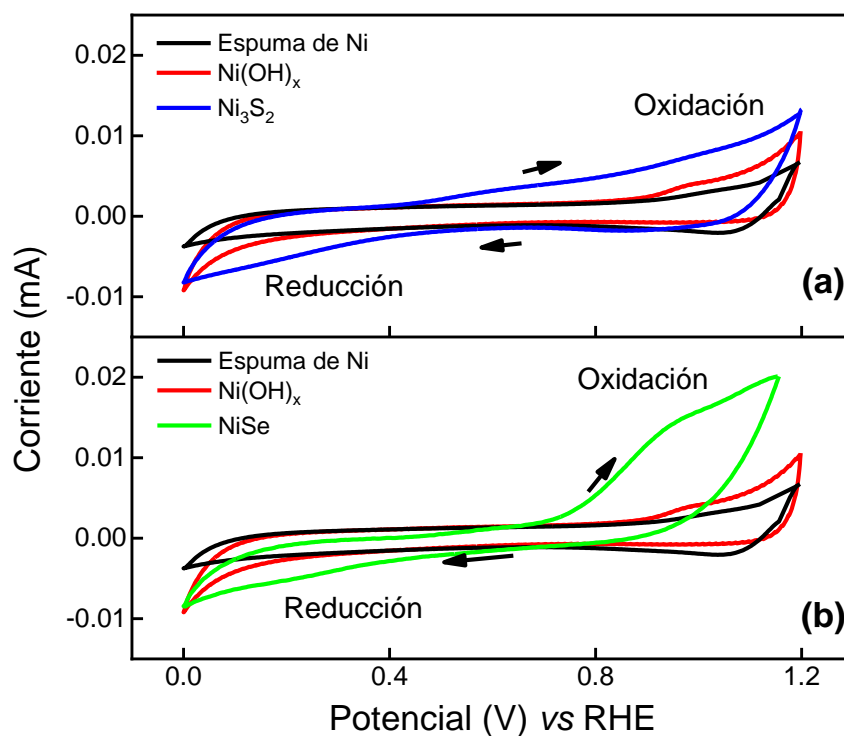
Un resultado similar se ha encontrado a partir del espectro del Se 3d, aunque esta vez se ha encontrado una señal hacia 54,4 eV que se atribuye a la presencia de NiSe [14, 32, 33]. Esta señal posee una abundancia relativa muy baja, alrededor del 8,5 %, en comparación con el valor encontrado para los óxidos de selenio (91,5 %). Este resultado indica que, al igual que en el caso del material Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, hay una concentración alta de óxidos superficiales de selenio, detectable por XPS, mientras que NiSe se encuentra localizado en el interior de la espuma modificada, tal y como se pudo determinar a partir de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

## 4.2 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de las espumas de Ni se ha llevado a cabo mediante CV. En la Figura 4.8 se presentan los voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados en un intervalo de potencial entre 0 y 1,2 V vs RHE, registrados a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>, utilizando NaOH 0,1 M como electrolito soporte. En todos los materiales sintetizados, se puede ver un incremento en las corrientes entre 0,8 y 1,2 V vs RHE, las cuales corresponden a los procesos de oxidación del níquel, aunque no se define ningún pico de oxidación/reducción. Este resultado se puede explicar a partir de la oxidación del níquel, bien sea en forma de óxidos, en el caso de la espuma de níquel, en forma de hidróxidos en el caso de Ni(OH)<sub>x</sub>; o en forma de calcogenuros, en el caso de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y de NiSe [34]. Se destaca el material NiSe, que desarrolló mayores corrientes de oxidación a los potenciales de oxidación mencionados. Los procesos de reducción de la superficie se generan entre 0 y 0,4 V vs RHE, tal y como se puede comprobar a partir de las corrientes negativas en este rango de potencial.

Una vez determinado el comportamiento electroquímico de los materiales en el electrolito soporte, se han realizado curvas de polarización en un rango de potenciales negativos, con el fin de evaluar su actividad frente a la HER, las cuales se muestran en la Figura 4.9. En general, se ve como a potenciales mayores a 0 V ya se registran corrientes negativas, lo cual indica que existen óxidos en la superficie de los materiales sintetizados que están siendo reducidos. Este resultado coincide con lo encontrado a partir de los análisis de XPS realizados, los cuales evidenciaron una variedad de especies oxidadas, tanto de níquel, como de los elementos calcógenos. Un resultado similar ha sido reportado por Ren y colaboradores [32], quienes

también reportaron corrientes negativas a potenciales mayores a 0 V<sub>RHE</sub> para Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y NiSe sintetizados a partir de espumas de níquel.

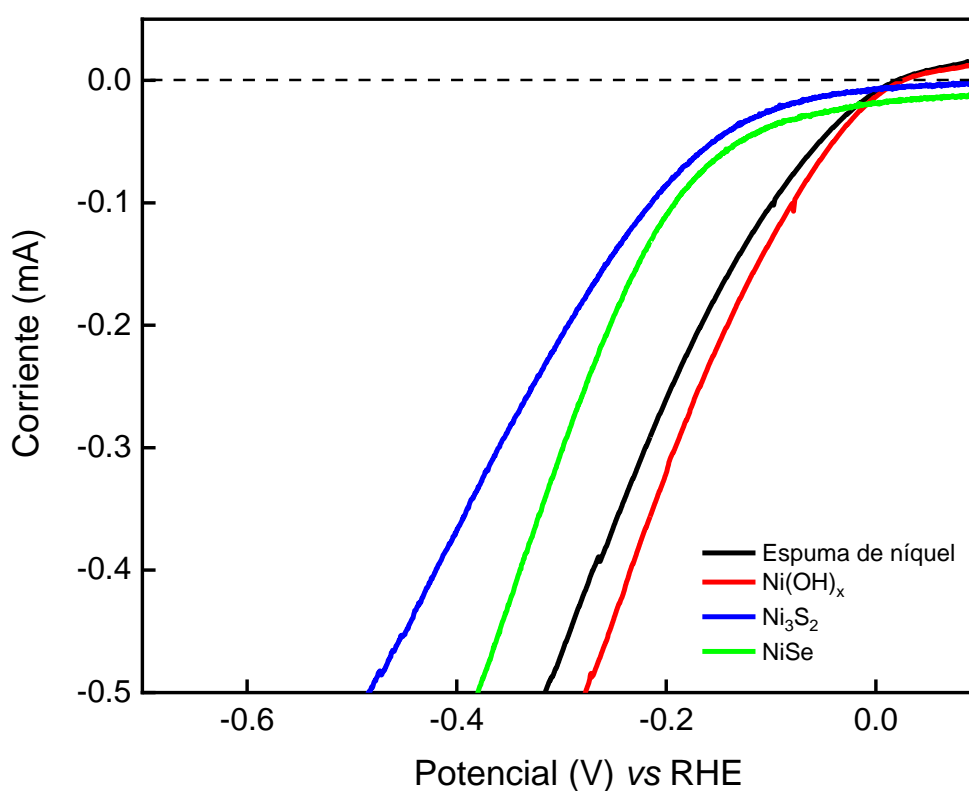


**Figura 4.8.** Comparación entre los diferentes voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados. (a) Comparación de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> con Ni(OH)<sub>x</sub> y la espuma de níquel, y (b) comparación de NiSe con los mismos materiales. Electrolito soporte: NaOH 0,1 M. Velocidad de barrido: 20 mV s<sup>-1</sup>.

A potenciales más negativos, se observan corrientes catódicas que sugieren tanto la reducción de dichos óxidos superficiales, como la producción de hidrógeno. Es destacable que hay una gran diferencia entre los potenciales a los cuales se incrementan de manera significativa estas corrientes catódicas para los diferentes materiales, sugiriendo diferentes actividades para cada uno de ellos.

Dada la presencia de óxidos de diferente naturaleza en la superficie de los materiales, cuya reducción contribuye a las corrientes catódicas generadas, incluso en valores más positivos que 0 vs RHE, no es posible determinar el valor de inicio de la reacción de evolución de hidrógeno, al menos a partir de estas curvas de polarización. Para evitar la interferencia de las corrientes catódicas generadas por la reducción de los óxidos superficiales presentes en los materiales, se ha hecho uso de la espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), con el fin de

determinar de forma exacta el potencial de inicio de la HER, mediante el seguimiento de la masa del  $H_2$  ( $m/z = 2$ ). Las corrientes faradaicas detectadas para este estudio se presentan en la Figura 4.10a, mientras que las corrientes iónicas correspondientes a relación  $m/z = 2$  del hidrógeno gaseoso se presentan en la Figura 4.10b. Se puede observar que, en general, todos los potenciales de inicio para la HER son diferentes en las corrientes iónicas con respecto a lo observado en las corrientes faradaicas, corroborándose de esta manera la reducción de óxidos superficiales en los materiales a potenciales más negativos que 0 V *vs* RHE. La Tabla 4.3 presenta una comparación entre estos valores, determinados a partir de las corrientes iónicas y de las faradaicas.



**Figura 4.9.** Curvas de polarización para los diferentes materiales en NaOH 0,1 M a  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

En consecuencia, los valores registrados para el potencial de inicio de la HER determinados a partir de las corrientes iónicas, son los siguientes:  $-33 \text{ mV}$ ,  $-138 \text{ mV}$  y  $-96 \text{ mV vs RHE}$  para la espuma de níquel,  $Ni_3S_2$  y NiSe, respectivamente. En el caso del material  $Ni(OH)_x$ , las señal del espectrómetro era muy débil por lo que se puede concluir que no tiene lugar la evolución de hidrógeno en el rango de potencial estudiado. Para los otros materiales, se observa que los potenciales de inicio de la HER determinados a partir de las corrientes faradaicas son más positivos que los determinados a partir de las corrientes iónicas, confirmando la necesidad de

aplicar la técnica de DEMS para eliminar la influencia de las corrientes de reducción de los hidróxidos y óxidos presentes en los diferentes materiales, ya que los masogramas asociados a la señal para  $m/z = 2$  están asociados únicamente a la producción de  $H_2$ .

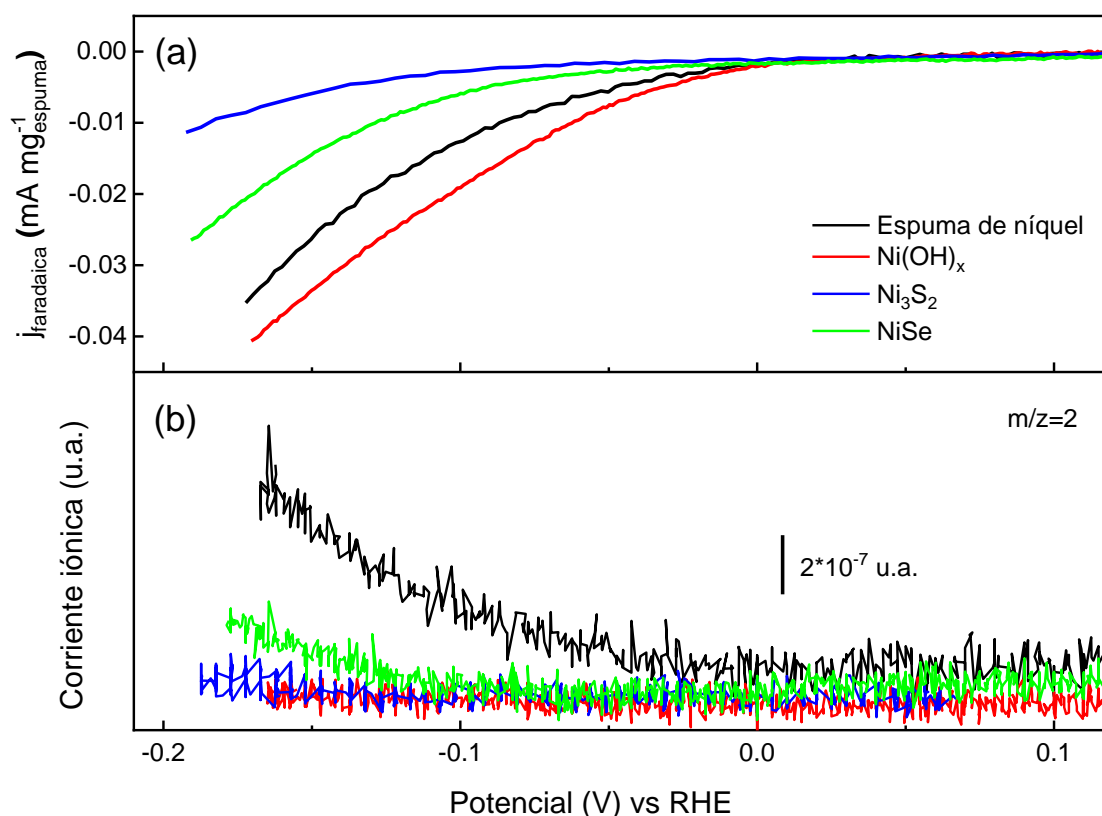
**Tabla 4.3.** Potenciales de inicio para la HER determinados a partir de las corrientes iónicas y faradaicas para los diferentes materiales estudiados.

Catalizador	$E_{\text{inicio}}$ (corriente iónica) (mV vs RHE)	$E_{\text{inicio}}$ (corriente faradaica) (mV vs RHE)
Espuma de níquel	-33	-6,5
Ni(OH) <sub>x</sub>	---	-2
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	-138	-63
NiSe	-96	-30

Estos valores de potencial no se pueden comparar con aquellos reportados en la literatura para calcogenuros de níquel, también soportados sobre espuma de níquel, puesto que en la literatura no se considera la influencia de la reducción de los óxidos e hidróxidos superficiales presentes en los materiales. Por ejemplo, Ren [32] y Wu [14] y sus respectivos colaboradores aportan valores de potencial de inicio alrededor de -50 mV vs RHE, determinados a partir de curvas de polarización, pero no han tenido en cuenta que existen corrientes catódicas registradas antes de estos potenciales y que corresponden a la reducción de los óxidos superficiales detectados por ellos mismos a partir de sus análisis de XPS. En otro trabajo, Liu y colaboradores [33] encontraron valores de potencial de inicio de -125 y -80 mV vs RHE para los calcogenuros Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> también sintetizados sobre espumas de níquel, respectivamente. Pero con el mismo problema en su interpretación. En consecuencia, es posible afirmar que los valores reportados en la literatura para el potencial de inicio de la HER son incorrectos y que la metodología más adecuada para determinar de manera precisa estos potenciales es la espectrometría de masas diferencial electroquímica.

Con respecto a la espuma de níquel sin modificar, se ha encontrado un potencial de inicio de -33 mV vs RHE, siendo este el valor más pequeño dentro de los valores determinados para los diferentes materiales. Este valor es cercano al recientemente reportado por Bazán y

colaboradores [35], quienes determinaron por medio de DEMS un potencial de inicio de -10 mV vs RHE, para una espuma de níquel tratada en condiciones más fuertes (HCl 3 M durante 15 min en presencia de ultrasonidos) y con una celda electroquímica con una configuración diferente a la empleada en este trabajo. Con respecto a lo reportado en la literatura, hay que decir que se encuentran valores más negativos para el potencial de inicio de la HER sobre espumas de níquel sin modificar. Sin embargo, estos valores también han sido determinados a partir de las curvas de polarización en las que las corrientes catódicas incluyen los procesos de reducción de óxidos e hidróxidos superficiales. Tomando en cuenta los valores reportados por Bazán y colaboradores [35] y los encontrados en el presente trabajo, se puede esperar que los potenciales de inicio para la HER, reportados en la literatura, podrían desplazarse hacia valores más positivos si se determinan por DEMS.

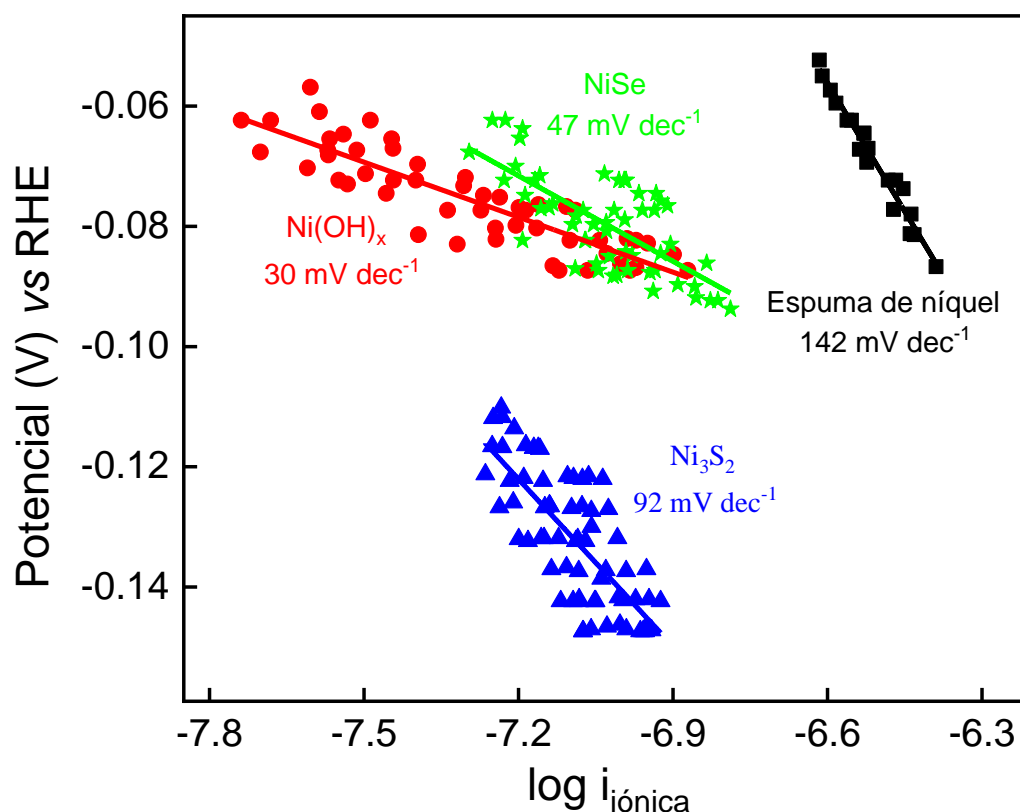


**Figura 4.10.** Medidas de DEMS para la señal  $m/z = 2$  registradas a  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  para los diferentes materiales en  $\text{NaOH } 0.1 \text{ M}$ . (a) corrientes faradaicas y (b) corrientes iónicas.

Es importante aclarar que las corrientes faradaicas han sido normalizadas por la masa de espuma utilizada en estos experimentos. Tomando en cuenta los tamaños de cristalita reportados en la

Tabla 4.1, los cuales son mayores para los calcogenuros, es de esperar que la variación del área electroactiva afecte a la actividad de los materiales y, por lo tanto, a la magnitud de las corrientes encontradas para cada material, por lo que una normalización de dichas corrientes por área electroactiva podría resultar en diferentes valores para las corrientes detectadas.

A partir de los valores de corriente iónica cercanos a los potenciales de inicio de la HER, se realizaron curvas de Tafel con el fin de determinar el paso determinante de velocidad, de acuerdo con lo explicado en la sección 3.1.2b [36]. Estos resultados aparecen en la Figura 4.11. Los materiales  $\text{Ni}(\text{OH})_x$  y  $\text{NiSe}$  desarrollaron pendientes con valores de 30 y 47  $\text{mV dec}^{-1}$ , indicando que el paso determinante de velocidad, cuando la HER se lleva a cabo sobre estos materiales, son los pasos de Tafel y Heyrovsky, respectivamente. En el caso del material  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , se ha obtenido un valor para esta pendiente de 92  $\text{mV dec}^{-1}$ , que indica un control cinético mixto entre los pasos de Volmer y Heyrovsky. Finalmente, para la pendiente de Tafel correspondiente a la espuma de níquel, se ha obtenido un valor de 142  $\text{mV dec}^{-1}$ , siendo este próximo al caso en el que el paso determinante de la velocidad es el de Volmer (120  $\text{mV dec}^{-1}$ ).



**Figura 4.11.** Pendientes de Tafel calculadas a partir de las corrientes iónicas obtenidas de la Figura 4.10.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten extraer las siguientes conclusiones

1. Se ha llevado a cabo de manera exitosa la síntesis de sulfuros y seleniuros de níquel con estructuras 2D, a partir de la formación previa de hidróxidos de níquel ( $\text{Ni(OH)}_x$ ) con un método hidrotermal. La formación de esta estructura 2D se ha corroborado por medio de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de cada uno de los materiales.
2. Los análisis de difracción de rayos X y de espectroscopía Raman han demostrado que los calcogenuros formados son el  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y el  $\text{NiSe}$ . Estos compuestos se han formado por reacción de los hidróxidos de Ni níquel con los correspondientes precursores de S y Se, sin que esta reacción conlleve un cambio significativo en la estructura 2D previamente formada.
3. El análisis realizado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) indica que hay una alta concentración de óxidos/hidróxidos de níquel en la superficie de los materiales, así como de óxidos de azufre y selenio, razón por la cual no ha sido posible detectar las especies  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y  $\text{NiSe}$  a nivel superficial. Estos calcogenuros se han detectado en zonas más internas de las espumas de níquel modificadas, como se pudo demostrar por XRD y espectroscopía Raman.
4. El comportamiento electroquímico de estos materiales en medio alcalino se ha caracterizado por voltamperometría cíclica, encontrándose corrientes anódicas a partir de valores más positivos que 0,8 V vs RHE y corrientes catódicas a partir de potenciales más negativos que 0,4 V vs RHE.
5. Por medio de curvas de polarización se ha evaluado el comportamiento de los materiales en la región de potenciales negativos, donde ocurre la HER. Se ha encontrado una contribución de la reducción de los óxidos presentes en la superficie de nuestro material en las corrientes catódicas, por lo que no ha sido posible determinar los parámetros cinéticos con estas curvas de polarización puramente electroquímicas.
6. A partir de medidas realizadas por espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) se ha podido determinar el potencial de inicio de la HER para los diferentes



materiales estudiados, sin que estos valores se vean afectados por la reducción de los óxidos e hidróxidos superficiales presentes en los materiales. En la literatura no se tiene en cuenta la superposición de estas corrientes de reducción con la HER, por lo que los valores reportados son erróneos. En consecuencia, el presente trabajo demuestra que la manera correcta de determinar estos potenciales de inicio es por medio de la espectrometría de masas diferencial electroquímica.

7. Los pasos determinantes de velocidad (*rds*) para esta reacción sobre cada uno de los materiales sintetizados son los siguientes: 142 mV dec<sup>-1</sup> para la espuma de níquel, 30 mV dec<sup>-1</sup> para Ni(OH)<sub>x</sub>, 92 mV dec<sup>-1</sup> para Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, y 47 mV dec<sup>-1</sup> para NiSe. Estos valores se corresponden con los siguientes *rds*: paso de Volmer para la espuma de níquel, paso de Tafel para Ni(OH)<sub>x</sub> y paso de Heyrovsky para NiSe. En el caso de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, se ha encontrado un control mixto entre los pasos de Volmer y Heyrovsky.
8. Aunque las corrientes faradaicas por mg de espuma son mayores para el material sin modificar, se debe tener en cuenta que su tamaño de cristalita es el menor. Esto indica que su área electroactiva tendría que ser mayor con respecto a la de los otros materiales, por lo que es necesario determinar esta área para realizar una normalización de las corrientes, y de esta manera, verificar las diferencias entre las actividades de los materiales.
9. En general, los materiales sintetizados presentan alta actividad frente a la HER, por lo que se puede considerar que son idóneos para ser utilizados como cátodos en electrolizadores, con el fin de producir hidrógeno verde.

## **6. PERSPECTIVAS**

Con el fin de incrementar la actividad catalítica de los calcogenuros de níquel sintetizados a partir de espumas de níquel, se sugieren los siguientes experimentos:

1. Determinar el área superficial de los materiales preparados por porosimetría de mercurio y el área electroactiva por medio de medidas electroquímicas de capacitancia, con el fin de identificar los cambios en este parámetro a través de las diferentes modificaciones.
2. Modificar los métodos de síntesis con el fin de encontrar tamaños de cristalita menores que conlleven a la obtención de mayores áreas superficiales.

## 7. ABREVIATURAS

**ORR:** reacción de reducción de oxígeno

**HER:** reacción de evolución de hidrogeno

**CV:** voltamperometría cíclica

**LSV:** voltamperometría de barrido lineal

**XRD:** difracción de rayos X

**SEM:** microscopía electrónica de barrido

**EDX:** energía dispersiva de rayos X

**SEGAI:** Servicio General de Apoyo a la Investigación

**CISEL:** Grupo de Investigación de Ciencias de Superficies y Electrocatálisis

**GC:** *glassy carbon*

**CE:** contraelectrodo

**WE:** electrodo de trabajo

**RE:** electrodo de referencia

**RHE:** electrodo reversible de hidrógeno

**XPS:** Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

**DEMS:** Espectrometría de masas diferencial electroquímica

## **8. OTROS AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo se ha desarrollado en el marco de los proyectos PDI2020-117586RB-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y ProID2021010098 financiado por la Agencia Canaria para la Investigación, la Innovación y la Sociedad de la Información (ACIISI) del Gobierno de Canarias (cofinanciado FEDER). También se agradece al SEGAI-ULL por su colaboración. Los autores agradecen a la Profesora Laura Calvillo del Dipartimento di Scienze Chimiche - DiSC de la Universidad de Padova (Italia) por las medidas de XPS. Jennifer Rodríguez y Juan Carlos Calderón agradecen a la ULL por sus contratos de investigación del “Programa Investigo” y UNI/551/2021 “María Zambrano”.

## 9. REFERENCIAS

- [1] A.F. Ghenciu. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*, 6, 389–399, **2002**. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00108-0)
- [2] G. Nicoletti, N. Arcuri, G. Nicoletti, R. Bruno. Technical and Environmental. Comparison between Hydrogen and Some Fossil Fuels. *Energy Conversion and Management*, 89, 205–213, **2015**. <https://doi-org.accedys2.bbt.kull.es/10.1016/j.enconman.2014.09.057>
- [3] K. Dong, Y. Lei, H. Zhao, J. Liang, P. Ding, Q. Liu, Z. Xu, S. Lu, Q. Li, X. Sun. Noble metal-free electrocatalysts toward H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. *J Mater Chem A*, 8, 23123-23141, **2020**. <https://doi.org/10.1039/D0TA08894C>
- [4] Y. Yuan, J. Rong, L. Zheng, Z. Hu, S. Hu, C. Wu, Z. Zhuang, Control of the metal-support interactions in Ru on N-doped graphene-encapsulated Ni nanoparticles to promote their hydrogen evolution reaction catalytic performance. *Int. J. Hydrogen Energy*, en impresión, **2023**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.124>.
- [5] G. Xie, K. Zhang, B. Guo, Q. Liu, L. Fang, J.R. Gong. Graphene-Based Materials for Hydrogen Generation from Light-Driven Water Splitting. *Adv. Mater.*, 25, 3820-3839, **2013**. <https://doi.org/10.1002/adma.201301207>.
- [6] B. Yao, J. Zhang, X. Fan, J. He, Y. Li. Surface Engineering of Nanomaterials for Photo-Electrochemical Water Splitting. *Small*, 15, 1803746, **2019**. <https://doi.org/10.1002/sml.201803746>.
- [7] K. Liang, A. tabassum, M. Kothakonda, X. Zhang, R. Zhang, B. Kenney, B. D. Koplitz, J. Sun, M. Naguib. Carbonitruro de titanio bidimensional MXene como electrocatalizador altamente eficiente para la reacción de evolución de hidrógeno. *Materials Reports: Energy*, 2,100075, **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2021.100075>
- [8] C. Rubio, J. Coronas. Energy applications of layered materials. Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza. Bol. Grupo Español Carbón.
- [9] X. Chia, A.Y.S. Eng, A. Ambrosi, S.M. Tan, M. Pumera. Electrochemistry of Nanostructured Layered Transition-Metal Dichalcogenides. *Chem. Rev.*, 115, 21, 11941–11966, **2015**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00287>

- [10] H. Xia Z. Shi, C. Gong, Y. He. Recent strategies for activating the basal planes of transition metal dichalcogenides towards hydrogen production. *J. Mater. Chem. A*, 10, 19067. **2022**. <https://doi.org/10.1039/D2TA02458F>
- [11] A. Ambrosi, Z. Sofer, M. Pumera. 2H→1T Phase Transition and Hydrogen Evolution Activity of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> Strongly Depends on the MX<sub>2</sub> Composition. *Chem. Commun.*, 51, 8450–8453, **2015**. <https://doi.org/10.1039/C5CC00803D>
- [12] F. Wang, Z. Wang, T. A. Shifa, Y. Wen, F. Wang, X. Zhan, Q. Wang, K. Xu, Y. Huang, L. Yin, C. Jiang, J. He, *Adv. Funct. Mater.*, 27, 1603254, **2017**. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603254>
- [13] H. Ren, Z.H. Huang, Z. Yang, S. Tang, F. Kang, R. Lv. Facile synthesis of free-standing nickel chalcogenide electrodes for overall water splitting. *J. Energy Chem.* 26, 1217–1222, **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.004>
- [14] Wu, Hao ; X. Lu, G. Zheng, G.W. Ho. Topotactic Engineering of Ultrathin 2D Nonlayered Nickel Selenides for Full Water Electrolysis, *Advanced energy materials*. 8, 1870064-n/a, **2018**. <https://doi-org.accedys2.bbtk.ull.es/10.1002/aenm.201870064>
- [15] M. Faraldos Izquierdo, S. Pérez Ferreras. Difracción de rayos X. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Consuelo Goberna Eds. CSIC Madrid, **2012**.
- [16] M. Faraldos. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2ª Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Consuelo Goberna Eds. Madrid, **2011**.
- [17] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. David, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie*, **1978**. <https://doi.org/10.1002/sia.740030412>
- [18] A.J. Bard and L.R. Faulkner; *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; 2ª ed. United States; John Wiley & Sons, **2001**.
- [19] W. Schmickler, E. Santos; *Interfacial Electrochemistry*. Ed. Springer, 2nd edition, Nueva York, Estados Unidos, **2010**. [10.1007/s10008-011-1296-9](https://doi.org/10.1007/s10008-011-1296-9)
- [20] E. Costa Rama; *Dispositivos (bio) electroanalíticos basados en transductores de carbono: electrodos serigrafiados y alfileres*; Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, **2016**.
- [21] S. Fletcher; Tafel slopes from first principles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 537–549, **2009**. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0670-8>

- [22] M. Kalbac, H. Farhat, J. Kong, P. Janda, L. Kavan, M.S. Dresselhaus; Raman Spectroscopy and in Situ Raman Spectroelectrochemistry of Bilayer  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  Graphene; *Nano Letters*, 11, 1957-1963, **2011**. <https://doi.org/10.1021/nl2001956>
- [23] B. Bittins-Cattaneo, E. Cattaneo, P. Königshoven, W. Vielstich. *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*. Marcel Dekker. New York, **1991**.
- [24] H. Baltruschat. *Interfacial electrochemistry: theory, experiment and applications*. Ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker. New York, **1999**.
- [25] M. Aghazadeh, H. F. Rad. In situ growth of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -porous nitrogen-doped graphene composite onto Ni foam support as advanced electrochemical supercapacitors materials, *J Mater Sci: Mater Electron*, 33, 11038–11054, **2022**. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-022-08082-3>
- [26] S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electro dialysis. *Journal of Power Sources*, 87, 125-136, **2000**. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00437-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00437-1)
- [27] Z. Cheng, H. Abernathy, M. Liu. Raman Spectroscopy of Nickel Sulfide  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . *Journal of physical chemistry*, 111, 17997-18000, **2007**. <https://doi.org/10.1021/jp0770209>
- [28] Y. Li, D. Yan, Y. Zou, C. Xie, Y. Wang, Y. Zhang, S. Wang. Rapidly Engineering the Electronic Property and Morphological Structure of NiSe Nanowires for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 25494-25500, **2017**. <https://doi.org/10.1039/C7TA08854J>
- [29] H. Zhou, Y. Wanga, R. He, F. Yu, J. Sun, F. Wanga, Y. Lan, Z. Ren, S. Chen. One-step synthesis of self-supported porous  $\text{NiSe}_2/\text{Ni}$  hybrid foam: An efficient 3D electrode for hydrogen evolution reaction. *Nano energy*, 20, 29-36, **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.008>
- [30] H. Zhou, F. Yu, Y. Liu, J. Sun, Z. Zhu, R. He, J. Bao, W. A. Goddard III, S. Chen, Z. Ren. Outstanding hydrogen evolution reaction catalyzed by porous nickel diselenide electrocatalysts. *Energy & environmental science*, 10, 1487-1492, **2017**. <https://doi.org/10.1039/C7EE00802C>

- [31] D.L. Klayman, T.S. Griffin. Reaction of selenium with sodium borohydride in protic solvents. A Facile Method for the introduction of selenium into organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 197–199, **1973**. <https://doi.org/10.1021/ja00782a034>
- [32] H. Ren, Z.H. Huang, Z. Yang, S. Tang, F. Kang, R. Lv. Facile synthesis of free-standing nickel chalcogenide electrodes for overall water splitting. *J. Energy Chem.* 26, 1217–1222, **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.004>
- [33] T. Liu, P. Diao, Z. Lin, H. Wang. Sulfur and selenium doped nickel chalcogenides as efficient and stable electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: The importance of the dopant atoms in and beneath the surface. *Nano Energy*, 74, 104787, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104787>
- [34] J.C. Calderón, L. Koch, C. Bandl, W. Kern, J. Jilg, C. Schilp, E. Moritzer, G. Grundmeier. Multilayer coatings based on the combination of perfluorinated organosilanes and nickel films for injection moulding tools. *Surf Coat Technol*, 399, 126152, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126152>
- [35] A. Bazan-Aguilar, G. García, E. Pastor, J.L. Rodríguez, A.M. Baena-Moncada. In-situ spectroelectrochemical study of highly active Ni-based foam electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Appl. Catal. B-Environ.* 336 122930, **2023**. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122930>
- [36] S. Díaz-Coello, G. García, M.C. Arévalo, E. Pastor. Precise determination of Tafel slopes by DEMS. Hydrogen evolution on tungsten-based catalysts in alkaline solution. *Int J Hydrogen Energy*, 44, 12576-12582, **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.151>