

**Universidad Autónoma de Baja California**

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería



Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**“Síntesis y estudio electroquímico de sulfuros de molibdeno obtenidos a partir de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio promovidos por hierro como electrocatalizadores para la HER”**

Tesis

Que para obtener el grado de Doctora en Ciencias presenta:

**M. C. Karla Vega Granados**

Directores de Tesis:

Dr. Juan Cruz Reyes

Dr. Gabriel Alonso Núñez

Tijuana, Baja California, Mayo de 2023

**Universidad Autónoma de Baja California**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**

Folio No.345  
Tijuana, B.C., a 03 de mayo, 2023

**C. Karla Vega Granados**  
Pasante de: **Doctorado en Ciencias**  
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la  
Opción TESIS


Es propuesto, por el C. Dr. Juan Cruz Reyes y el C. Dr. Gabriel Alonso Núñez.  
Quienes serán los responsables de la calidad del trabajo que usted presente,  
referido al tema “Síntesis y estudio electroquímico de sulfuros de molibdeno  
obtenidos a partir de tiorbomolibdatos de alquiltrimetilamonio promovidos por hierro  
como electrocatalizadores para la HER”

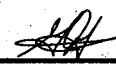
El cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I. INTRODUCCIÓN Y GENERALIDADES
- II. ANTECEDENTES
- III. DESARROLLO EXPERIMENTAL
- IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS
- VI. ANEXOS

  
\_\_\_\_\_  
M.C. Roberto Alejandro Reyes Martínez  
Director

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Ana Alejandra Ramírez Rodríguez  
Sub-Directora

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Juan Cruz Reyes  
Director de Tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Gabriel Alonso Núñez  
Co-Director de Tesis



## Agradecimientos

Agradezco todo el apoyo brindado para la realización de este proyecto, iniciando por los directores de este, el Dr. Juan Cruz Reyes (UABC-FCQI) y el Dr. Gabriel Alonso Núñez (CNyN-UNAM). Profe Juan Cruz, de nuevo agradecida por todo el apoyo a lo largo de los años, darme un lugar en su laboratorio y llegar culminar este proyecto de doctorado, con su constante impulso y guía en el laboratorio y sus contagioso e inspirador ímpetu de aprender cosas nuevas todo el tiempo. Dr. Gabriel Alonso, también muchas gracias recibirme en su laboratorio, compartir el entusiasmo que caracteriza su trabajo y sus valiosos comentarios, apoyo, sencillez y disposición a lo largo del tiempo. Sin duda, ambos han sido los mejores mentores que haya podido tener y agradezco mucho todas las oportunidades que ambos me han brindado.

Extiendo un agradecimiento a los miembros del comité evaluador de este trabajo, el Dr. Raúl Romero Rivera, y el Dr. Eduardo López Maldonado, por sus valiosos comentarios en cada evaluación y las lecciones compartidas.

Agradezco al Profesor Dr. Nicolás Alonso Vante (Universidad de Poitiers), por su generosidad al recibirme en su laboratorio, dándome la oportunidad de realizar una muy importante estancia de investigación en donde pude seguir las mejores guías para aprender sobre el trabajo en un laboratorio de electroquímica, además de muchas otras lecciones.

Quiero expresar un enorme agradecimiento a mis padres, que si yo he llegado hasta donde lo he hecho ha sido todo gracias a ellos, y si llego más lejos también será gracias a su apoyo y amor incondicional. Asimismo, agradezco a mi hermana por estar presente a pesar de la distancia y siempre tener un consejo y su risa para compartir conmigo. Agradezco a mis amigos y compañeros de laboratorio, en Tijuana y en Poitiers, que siempre hacen que el trabajo sea menos pesado, muchas gracias, Lilian, Paul, Paula, y Carlos. A mi novio Héctor, muchas gracias por ser uno de mis más grandes soportes durante este tiempo, y siempre ayudarme a ver las cosas con distintas perspectivas.

Agradezco a las instituciones que hicieron este trabajo posible, el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI) de la UABC, el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM y el equipo SAMCat del Instituto IC2MP de la Universidad de Poitiers, así como a Eloisa Aparicio, Christine Canaff, el Dr. Uriel Caudillo, David Domínguez,

Andrés Medina y la Dra. Lilian Romero por el apoyo en la caracterización fisicoquímica de los materiales presentados en este trabajo. Además, siempre estaré agradecida con la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (FCQI) de la UABC por todo el apoyo otorgado durante mis estudios. Agradezco también a la Coordinación de Posgrado e Investigación de la FCQI por sus atenciones. Por último, pero no menos importante, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada.

Expreso un agradecimiento al Director de la FCQI, M. C. Roberto Reyes Martínez por su valioso apoyo, así como al ahora Rector de la UABC, el Dr. Luis Enrique Palafox Maestre por el importante apoyo e impulso a la investigación en la Facultad y en particular, a mi formación científica en mis pasos como estudiante de licenciatura y maestría durante su periodo como Director de la FCQI.

# Índice

<b>1. Introducción y generalidades</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Calcogenuros involucrados en reacciones electroquímicas de interés para conversión de energía</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Obtención de energía en la actualidad y retos</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Sistemas electroquímicos de conversión de energía</b>	<b>17</b>
1.3.1 Celdas de combustible	17
1.3.2 Electrolizadores	22
<b>1.4 Materiales con aplicaciones en conversión de energía química a eléctrica y viceversa</b>	<b>26</b>
1.4.1 Metales nobles	26
1.4.2 Alternativas a los metales nobles	27
1.4.3 Calcógenos y calcogenuros	28
<b>2. Antecedentes</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Sulfuros de metales de transición como electrocatalizadores</b>	<b>29</b>
2.1.1 Efectos en la conductividad de los sulfuros de metales de transición	32
2.1.2 Disponibilidad de sitios activos	33
2.1.3 Promotores electrocatalíticos en sulfuros de metales de transición	34
2.1.4 Sulfuros preparados a partir de tiometalatos de tetraalquilamonio	37
<b>2.2 Hipótesis</b>	<b>40</b>
<b>2.3 Objetivo general</b>	<b>40</b>
<b>2.4 Objetivos Específicos</b>	<b>40</b>
<b>3. Desarrollo Experimental</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Síntesis de tiomolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (ATM)</b>	<b>41</b>
<b>3.2 Síntesis de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio</b>	<b>41</b>
<b>3.3 Síntesis de tiomolibdatos modificados con Fe</b>	<b>42</b>

<b>3.4</b>	<b>Obtención de electrocatalizadores</b>	<b>43</b>
<b>3.5</b>	<b>Métodos electroquímicos</b>	<b>45</b>
3.5.1	Celda de trabajo	45
3.5.2	Preparación de electrodos de trabajo	45
3.5.3	Voltametría cíclica	45
3.5.4	Medición de la reacción de evolución de hidrógeno	45
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterización de precursores electrocatalíticos</b>	<b>47</b>
4.1.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	47
4.1.2	Análisis termogravimétrico	48
<b>4.2</b>	<b>Caracterización de electrocatalizadores</b>	<b>55</b>
4.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	55
4.2.2	Área superficial BET y distribución de tamaño de poro BJH	58
4.2.3	Difractometría de Rayos X (XRD)	61
4.2.4	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	63
<b>4.3</b>	<b>Estudios electroquímicos</b>	<b>72</b>
4.3.1	Electroquímica de superficie	72
4.3.2	Estudio de la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido	74
4.3.3	Evolución de la superficie electroquímica y relación con la HER	79
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>84</b>
<b>6.</b>	<b>Anexos</b>	<b>95</b>

## Lista de abreviaturas

ACS	Asociación Americana de Química, del inglés <i>American Chemical Society</i>
Ads	Adsorbido
AEM	Membrana de intercambio aniónico, del inglés <i>Anion Exchange membrane</i>
AP	Como fue preparado, del inglés <i>as prepared</i>
ATM	Tiomolibdato de amonio, del inglés <i>ammonium thiomolybdate</i>
B. E.	Energía de amarre, del inglés <i>binding energy</i>
BET	Modelo de Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Modelo de Barrett, Joyner y Halenda
CE	Contra electrodo
Cdl	Capacitancia de la doble capa, dl del inglés <i>double layer</i>
cm	Centímetros
CNT	Nanotubos de carbón, del inglés <i>carbon nanotubes</i>
CPS	Cuentas por segundo
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio, del inglés <i>Cetyltrimethylammonium bromide</i>
CVD	Del inglés <i>chemical vapor deposition</i>
DAFC	Celda de oxidación directa de alcoholes, del inglés <i>Direct alcohol fuel cell</i>
DDA	Dodecilamina
dec	Década
DETA	Dietilentriamina
DEFC	Celda de oxidación directa de etanol, del inglés <i>Direct ethanol fuel cell</i>
DFA	Análisis por Función de Debye, del inglés <i>Debye function analysis</i>
DFT	Teoría de funcionales de densidad, del inglés <i>Density functional theory</i>
DMF	Dimetilformamida
DMFC	Celda de oxidación directa de metanol, del inglés <i>Direct methanol fuel cell</i>
DSC	Calorimetría Diferencial de barrido, del inglés <i>Differential Scanning calorimetry</i>
DTM	Deciltrimetilamonio
E	Potencial electroquímico
EDA	Etilendiamina
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva, del inglés <i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>

eV	Electronvolts
g	gramos
GC	Carbón vítreo, del inglés <i>Glassy carbon</i>
GO	Óxido de grafeno, del inglés <i>Graphene oxide</i>
HDS	Hidrodesulfuración
HER	Reacción de evolución de hidrógeno, del inglés <i>hydrogen evolution reaction</i>
HOR	Reacción de oxidación de hidrógeno, del inglés <i>hydrogen oxidation reaction</i>
HTM	Hexiltrimetilamonio
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, del inglés <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
j	Densidad de corriente en mA/cm <sup>2</sup>
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
M	Concentración molar (mol/L)
mA	Miliamperes
MEA	Arreglo de membrana-electrodo, del inglés <i>Membrane electrode assembly</i>
mg	Miligramos
mm	Milímetros
MOR	Reacción de oxidación de metanol, del inglés <i>Methanol oxidation reaction</i>
mV	Milivolts
nF	nanofarads
OCP	Potencial de circuito abierto del inglés <i>open circuit potential</i>
OER	Reacción de evolución de oxígeno, del inglés <i>Oxygen evolution reaction</i>
ORR	Reacción de reducción de oxígeno, del inglés <i>Oxygen reduction reaction</i>
OTM	Octiltrimetilamonio
PEM	Membrana de intercambio protónico, del inglés <i>Proton exchange membrane</i>
PGM	Grupo de metales del platino, del inglés <i>Platinum group metals</i>
pH	Potencial de iones hidronio
pm	Picómetros
psi	Libras por pulgada cuadrada, del inglés <i>pounds per square inch</i>
RE	Electrodo de referencia, del inglés <i>reference electrode</i>
RGO	Óxido de grafeno reducido, del inglés <i>reduced Graphene oxide</i>

RHE	Electrodo reversible de hidrógeno, del inglés <i>reversible hydrogen electrode</i>
rpm	Revoluciones por minuto
TDTA	Tetradeciltrimetilamonio
TEM	Microscopía electrónica de transmisión, del inglés <i>Transmission electron microscopy</i>
TGA	Análisis termogravimétrico, del inglés <i>Thermogravimetric Analysis</i>
TT	Tratamiento térmico
U. A.	Unidades arbitrarias
UPD	Del inglés <i>Underpotential deposition</i>
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, del inglés <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	Difractometría de rayos X, del inglés <i>X-Ray Diffraction</i>
WE	Electrodo de trabajo, del inglés <i>working electrode</i>
μC	Microcoulomb

## Lista de Figuras

	Página
<b>Figura 1.1.</b> a) Consumo de energía mundial según su fuente en el periodo del año 2000 al 2021. b) División porcentual de “energía primaria” de los años 2000 a 2021. ....	15
<b>Figura 1.2.</b> Sistema de celdas reportado por Grove en 1842 .....	17
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de una celda de combustible de electrolito polimérico o intercambio protónico .....	19
<b>Figura 1.4.</b> Electrolizadores en configuración para electrolito alcalino y para electrolito ácido utilizando mebrana PEM.....	23
<b>Figura 1.5.</b> Posibles mecanismos para la HER. ....	25
<b>Figura 1.6.</b> Gráficos de volcán de (a) la corriente de intercambio en la reacción de hidrógeno en función de la energía libre de adsorción de hidrógeno obtenida a partir de cálculos de DFT. (b) Actividad en la ORR en función de la energía de adsorción de oxígeno obtenida por cálculos de DFT.....	27
<b>Figura 1.7.</b> Gráficos de volcán de (a) la corriente de intercambio en la reacción de hidrógeno en función de la energía libre de adsorción de hidrógeno obtenida a partir de cálculos de DFT. (b) actividad en la ORR en función de la energía de adsorción de oxígeno obtenida por cálculos de DFT.....	27
<b>Figura 2.1.</b> Estructura atómica de los calcogenuros de metales de transición en 2D.....	29
<b>Figura 2.2.</b> Gráfico de volcán de la densidad de corriente de intercambio con respecto a la energía libre de Gibbs de adsorción de hidrógeno atómico para MoS <sub>2</sub> nanoparticulado y metales puros.	30
<b>Figura 2.3.</b> Cofactor FeMo de nitrogenasa, sitio activo de la hidrogenasa y borde de Mo con S de MoS <sub>2</sub> con un 50% de cobertura de hidrógeno. ....	31
<b>Figura 2.4.</b> Diagrama donde se resumen las estrategias de mejora para el MoS <sub>2</sub> en la HER.....	32
<b>Figura 3.1.</b> Método de síntesis empleado para la obtención de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio.....	41
<b>Figura 3.2.</b> Síntesis de tiomolibdatos con hierro. ....	42
<b>Figura 3.3.</b> Reactor de alta presión utilizado para la descomposición térmica de los precursores tiometalatos. ....	43
<b>Figura 4.1.</b> Espectros de FT-IR del tiomolibdato de amonio y los tiomolibdatos modificados con cadenas alquílicas.....	47

<b>Figura 4.2.</b> Termogramas de los materiales en atmósfera de Ar .....	49
<b>Figura 4.3.</b> Análisis termogravimétrico de los precursores en atmósfera de $O_{2(g)}$ .....	52
<b>Figura 4.4.</b> Análisis termogravimétrico de los sulfuros obtenidos a partir de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio en atmósfera de oxígeno. ....	56
<b>Figura 4.5.</b> Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores. ....	58
<b>Figura 4.6</b> Distribución de diámetro de poro a partir del modelo de BJH de los electrocatalizadores preparados. ....	59
<b>Figura 4.7.</b> Difractogramas de rayos X de los electrocatalizadores.....	61
<b>Figura 4.8.</b> Descomposición de los espectros de alta resolución de Mo 3d. ....	65
<b>Figura 4.9.</b> Descomposición de la señal de alta resolución de S 2p. ....	66
<b>Figura 4.10.</b> Descomposición de la señal de alta resolución de C 1s. ....	67
<b>Figura 4.11.</b> Descomposición de la señal de Fe 2p de los materiales preparados .....	68
<b>Figura 4.12.</b> Descomposición de la señal de alta resolución de O 1s. ....	69
<b>Figura 4.13.</b> Voltamogramas cíclicos de los electrocatalizadores obtenidos en $H_2SO_4$ 0.5 M degasificado con $N_{2(g)}$ con una velocidad de barrido de 50 mV/s.....	73
<b>Figura 4.14.</b> Curvas de polarización de la HER de los materiales preparados, obtenidas en 0.5 M saturado con $H_2$ con una velocidad de barrido de 2 mV/s y una velocidad de rotación de 1600 rpm utilizando un RDE.....	74
<b>Figura 4.15.</b> Gráficos de Tafel de los materiales estudiados.. ....	77
<b>Figura 4.16.</b> Comparación de la curva de polarización de HER para FeMoS y FeMoS DTM extendida a corrientes más altas.....	78
<b>Figura 4.17.</b> Curvas de voltametría cíclica con distintos límites superiores de potencial. ....	80
<b>Figura 4.18.</b> Densidad de corriente máxima de la onda de oxidación en la activación de la superficie con respecto al potencial del límite superior.....	81

## Lista de tablas

	Página
<b>Tabla 2.1.</b> Resultados de HER de materiales basados en sulfuros de molibdeno y sulfuros bimetálicos. ....	36
<b>Tabla 2.2.</b> Resultados de sobrepotencial a los 10 mA/cm <sup>2</sup> ( $\eta$ @ 10 mA/cm <sup>2</sup> ) de materiales preparados a partir de la descomposición de tiometalatos previamente tratados con sales de alquilamonio. ....	39
<b>Tabla 3.1.</b> Precursores tiomolibdatos y electrocatalizadores preparados a partir de su descomposición térmica. ....	44
<b>Tabla 4.1.</b> Resultados del análisis termogravimétrico de los precursores electrocatalíticos en atmósfera de Ar. ....	51
<b>Tabla 4.2.</b> Procesos resultantes de la descomposición térmica de los precursores en atmósfera de oxígeno. ....	54
<b>Tabla 4.3.</b> Resultados obtenidos a partir del análisis por TGA de los electrocatalizadores en atmósfera de oxígeno. ....	57
<b>Tabla 4.4.</b> Porcentaje de carbón presente en los materiales calculado a partir de los datos de TGA. ....	57
<b>Tabla 4.5.</b> Resultados de área superficial BET y volumen total de poro. ....	60
<b>Tabla 4.6.</b> Porcentaje atómico obtenido a partir de los espectros generales de XPS. ....	64
<b>Tabla 4.7.</b> Posiciones observadas para las especies determinadas a partir de la descomposición de las ventanas de alta resolución. ....	70
<b>Tabla 4.8.</b> Porcentaje atómico de las especies encontradas en el análisis de descomposición de las señales de alta resolución. ....	71
<b>Tabla 4.9.</b> Resultados electrocatalíticos de los sulfuros preparados para la HER. ....	77
<b>Tabla 4.10.</b> Sobrepotencial ( $\eta$ ) necesario para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA/cm <sup>2</sup> después de los distintos tratamientos electroquímicos de la superficie. ....	82
<b>Tabla 4.11.</b> Pendientes de Tafel correspondientes al estudio de evolución de la superficie. ....	83

# 1. Introducción y generalidades

## 1.1 Calcogenuros involucrados en reacciones electroquímicas de interés para conversión de energía

Como parte de la búsqueda de sistemas de energía sustentables que satisfagan las necesidades de la sociedad actual y a futuro, se han desarrollado diversos dispositivos que prometen ser una alternativa menos contaminante para el medio ambiente, contrario a lo que han sido los combustibles fósiles en las últimas décadas. Una parte importante de estos estudios ha estado dirigida hacia el diseño de celdas de combustible, y de su proceso inverso, los electrolizadores. En los dispositivos mencionados, los catalizadores que promueven las reacciones electroquímicas involucradas en ellos son una pieza clave, ya que se ha reportado que gran parte de los altos costos que frenan la implementación cotidiana de estos sistemas están ligados a ellos, al requerirse grandes cantidades de metales nobles para un funcionamiento eficiente. Por esto, se ha buscado modificar centros catalíticos conocidos con elementos que puedan aportar propiedades que promuevan la eficiencia de dichas reacciones.

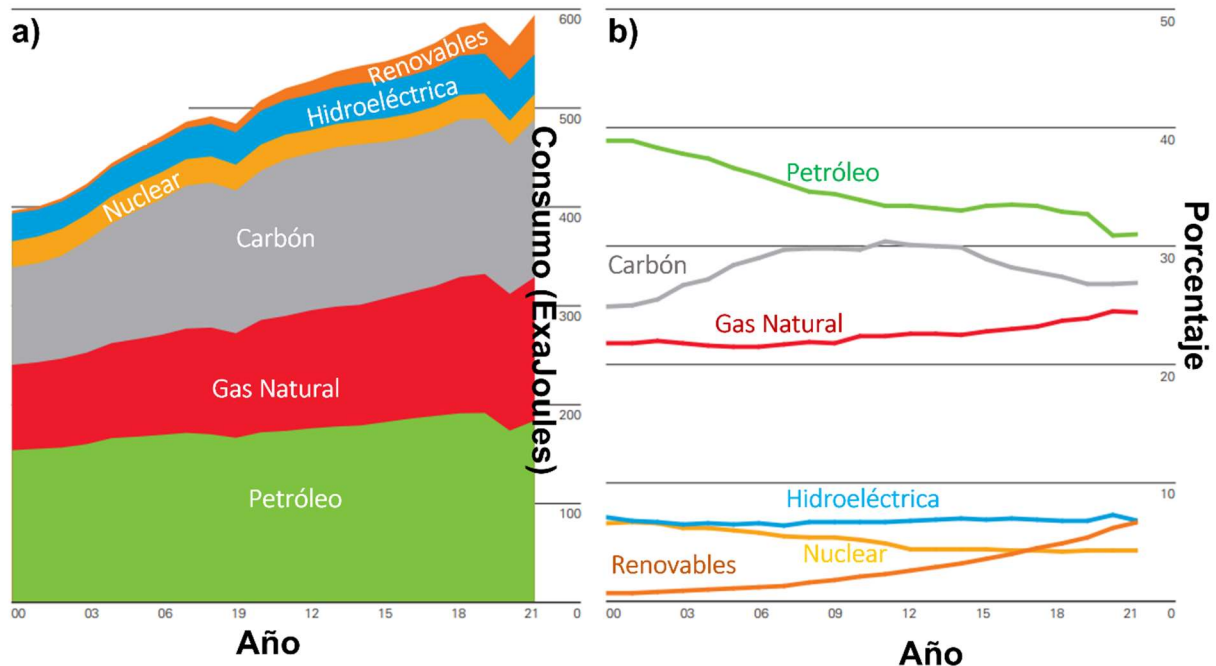
En la actualidad, existen variados reportes acerca de la coordinación de elementos calcógenos con distintos metales para favorecer propiedades electrocatalíticas de los mismos hacia reacciones específicas. Por ejemplo, el uso de calcogenuros de algunos metales nobles, ha demostrado ser útil aportando selectividad para reacciones específicas, dándoles tolerancia frente a la presencia de moléculas orgánicas presentes por impurezas o fenómenos no deseados en los procesos, como es el caso de platino decorado con selenio [1] y selenuros y sulfuros de rutenio [2], este hecho es importante en el caso del estudio de la reacción de reducción de oxígeno (ORR, del inglés *oxygen reduction reaction*) cuando es llevada a cabo en celdas de oxidación directa de metanol (DMFC, del inglés *direct methanol fuel cell*). Por otro lado, se ha buscado reemplazar a los metales nobles para reducir costos de manera significativa en los procesos de conversión de energía, por lo que se han estudiado calcogenuros de otros metales de transición, tales como el molibdeno, el tungsteno, el cobalto y el níquel. En dichos materiales, se han encontrado propiedades que promueven la transferencia de carga en reacciones como la evolución de hidrógeno (HER, del inglés *hydrogen evolution reaction*).

En este trabajo se propone la síntesis, y modificación de sulfuros de molibdeno obtenidos a partir de la descomposición térmica de precursores con cadenas alquílicas en su estructura y

promovidos por hierro para el estudio de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) reacción llevada a cabo en los dispositivos electrolizadores. Adicionalmente, se incluye un capítulo anexo presentando parte de los resultados obtenidos en una estancia de investigación realizada en la Universidad de Poitiers, el cual abarca la selenización de un metal noble, el paladio como centro catalítico para el estudio de la ORR, así como la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos.

## 1.2 Obtención de energía en la actualidad y retos

En la actualidad, más del 75% de energía consumida a nivel mundial proviene de combustibles fósiles [3], como el gas natural, el petróleo y carbón. Esta dependencia excesiva podría llevar al agotamiento de las reservas de dichos recursos, al ser no renovables, además de causar efectos adversos al medio ambiente debido a la emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes como producto de su combustión [4]. El funcionamiento convencional de estos sistemas está basado en la conversión de energía almacenada en sustancias químicas, generalmente hidrocarburos a través de su combustión, generando gases de efecto invernadero como subproducto del proceso. Esto ha sido de preocupación para varios países, de manera que se han realizado acuerdos internacionales para disminuir las emisiones de gases dañinos, buscando alternativas viables para la generación de energía. A su vez, esto se ha visto reflejado en un decremento en consumo de energía obtenida a partir de medios convencionales contaminantes a lo largo de los años, como se muestra en la Figura 1.1, y se ha ido incrementando también, en los últimos 10 años la implementación de sistemas alternativos como fuente de energía primaria, incluyendo la energía hidroeléctrica y diversos renovables [5].



**Figura 1.1.** a) Consumo de energía mundial según su fuente en el periodo del año 2000 al 2021. b) División porcentual de "energía primaria" de los años 2000 a 2021 [5].

Dentro de la implementación de sistemas que representen un menor impacto hacia la atmósfera, se encuentran el aprovechamiento de la energía solar, eólica, geotérmica, y biomasa, además de la proyección del hidrógeno como un fuerte candidato a ser uno de los combustibles más empleados a futuro, con la posibilidad de ser utilizado en distintos medios de transporte [6,7]. El uso del hidrógeno como combustible, implica el desarrollo de dispositivos en donde éste pueda ser introducido y obtener energía eléctrica como producto, de manera que la energía química almacenada en el hidrógeno es transformada a energía eléctrica, siendo este el fundamento detrás de los dispositivos de celdas de combustible. Dichos dispositivos funcionan a través de dos reacciones de óxido-reducción que se llevan a cabo en la superficie de electrodos que a su vez están conectados a un circuito externo, permitiendo el aprovechamiento de energía eléctrica a través del flujo de electrones y obteniendo agua como subproducto cuando se tiene una alta eficiencia y selectividad. Las reacciones llevadas a cabo en las celdas de hidrógeno son la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR, del inglés *hydrogen oxidation reaction*) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR, del inglés *oxygen reduction reaction*).

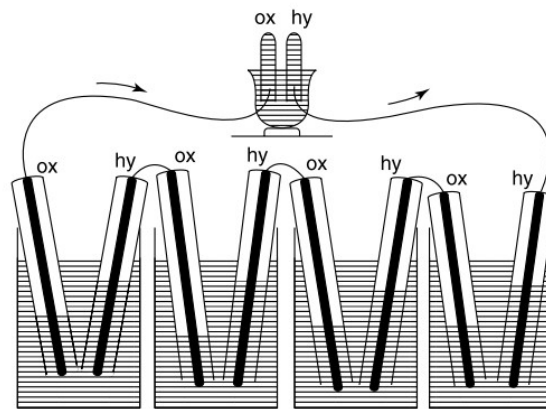
Al considerar al hidrógeno como combustible, es importante esclarecer cuál es su fuente de obtención, ya que existen métodos que implican la emisión de contaminantes, contradiciendo el principio de la implementación de estos dispositivos. La producción comercial de hidrógeno en la actualidad está sustentada en el proceso de reformado con vapor, el cual consiste en la conversión de algunos hidrocarburos como el gas natural, en una mezcla de hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, además de metano [8], obteniendo hidrógeno de baja pureza mientras se contribuye con emisiones gaseosas dañinas para el medio ambiente [9]. Por otra parte, es posible su obtención a través de la reacción de electrólisis del agua, siendo el proceso en el que el agua es separada en moléculas de sus componentes elementales, pasando de  $H_2O$  a  $H_{2(g)}$  y  $O_{2(g)}$ , los cuales pueden ser aprovechados en aplicaciones como la producción industrial de amoníaco, procesos de hidrodesulfuración en la industria petrolera, la industria alimentaria y ser ingresados a celdas de combustible que funcionan a partir de hidrógeno, como las que se han mencionado.

Actualmente, los dos principales retos para la comercialización de los dispositivos de conversión de energía, son la durabilidad y los costos elevados [10].

## 1.3 Sistemas electroquímicos de conversión de energía

### 1.3.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos con el propósito de convertir energía química en energía eléctrica a través de reacciones de oxidación-reducción llevadas a cabo en electrodos. En algunos casos, como en las celdas de hidrógeno, es obtenida el agua como único subproducto. Las reacciones llevadas a cabo son la oxidación de un combustible en el ánodo, y la reducción de un oxidante en el cátodo. A diferencia de las baterías, en las celdas de combustible, los electrodos únicamente cumplen la función de ser canales para la transferencia de carga entre los reactivos administrados, comúnmente hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante [11]. Su historia se remonta al siglo XIX, reportándose en estudios paralelos por Christian Friedrich Schoenbein y William Robert Grove en 1839. Encontraron que manteniendo hidrógeno y oxígeno gaseosos en contenedores, cada uno con una lámina de platino en el centro, inmersos en ácido sulfúrico diluido, además de poderse formar los gases por electrólisis, al dejar de alimentar el sistema con una fuente de corriente/voltaje, aún podía medirse un potencial entre las placas de platino, fenómeno nombrado como el voltaje de la cadena de hidrógeno/oxígeno [12]. Grove, en 1842 reportó su primer trabajo relacionado con el funcionamiento de las celdas de combustible, utilizando cuatro celdas en serie y llevó a cabo la electrólisis del agua a partir de la corriente generada por su sistema. La Figura 1.2 muestra un esquema del experimento de Grove [13].



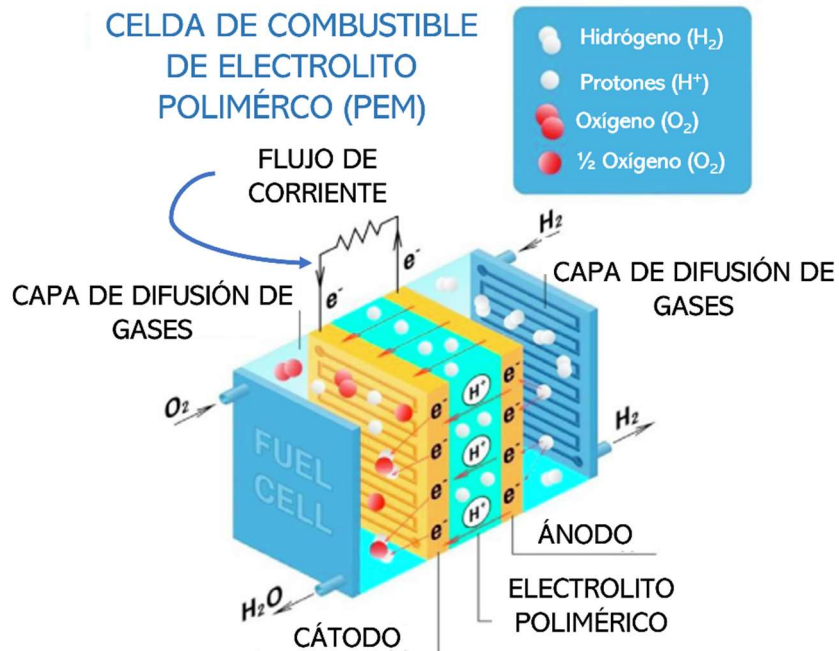
**Figura 1.2.** Sistema de celdas reportado por Grove en 1842 [12].

Más de un siglo después, en 1962, la compañía General Electric desarrolló el primer arreglo de celdas de combustible de uso práctico para la misión espacial Gemini, siendo un arreglo en serie de varias celdas, con una carga de platino de  $35 \text{ mg/cm}^2$ , utilizando como electrolyto una solución

al 70-85% de KOH. Posteriormente, a principios de 1970, fue desarrollado el polímero Nafion, el cual ha sido empleado como electrolito en las últimas décadas y a manera de optimización, comenzó a formar parte del arreglo de membrana-electrodo (MEA, del inglés *membrane electrode assembly*), lo que logró disminuir notablemente la carga másica de metales preciosos en los electrodos [10].

En la actualidad, de manera general, una celda de combustible consiste en un ánodo, un cátodo y un electrolito/membrana entre ellos. En la Figura 1.3 se muestra un esquema general de una celda de combustible. Una de las ventajas que poseen estos dispositivos electroquímicos, es que la energía de oxidación de los reactivos químicos es convertida directamente a energía química, evitando la combustión aerobia, y por ende evitando la generación de CO<sub>2</sub> [14]. Existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales pueden clasificarse según su temperatura de trabajo y el tipo de electrolito que se utiliza, tales como las celdas de intercambio protónico (PEM, del inglés *proton exchange membrane*), de intercambio aniónico (AEM, del inglés *anion exchange membrane*) y de oxidación directa de alcoholes (DAFC, del inglés *direct alcohol fuel cell*). En el caso de las celdas tipo PEM y AEM, la reacción anódica es la oxidación de hidrógeno (HOR, del inglés *hydrogen oxidation reaction*), llevada a cabo en electrolito ácido y alcalino, respectivamente. En el caso de las DAFC, éstas pueden desarrollarse en sistemas de membrana de intercambio protónico y aniónico, según el electrolito utilizado. La reacción anódica es la oxidación del alcohol, pudiendo ser la oxidación de etanol (DEFC, del inglés *direct ethanol fuel cell*) o la de metanol (MOR, del inglés *methanol oxidation reaction*) aplicada en las (DMFC, del inglés *direct methanol fuel cells*), mientras que, en todos los casos, la reacción catódica es la ORR. En este tipo de celdas, además de la eficiencia de las reacciones de ánodo y del cátodo, es necesario asegurarse de contar con un electrocatalizador catódico selectivo, ya que un fenómeno común en estos dispositivos es el entrecruzamiento del combustible hacia el compartimiento catódico, pudiendo desviar y disminuir el desempeño de la ORR.

Las aplicaciones principales para las cuales están diseñadas las celdas tipo PEM son el transporte y generación de energía eléctrica de manera portátil. Varias compañías automotrices han desarrollado modelos de automóviles que operan con este tipo de celdas desde el año 2017, además de ser consideradas como una posible fuente de energía auxiliar en aviones [10].



**Figura 1.3.** Esquema de una celda de combustible de electrolito polimérico o intercambio protónico [14].

### 1.3.1.1 La reacción de oxidación de hidrógeno

Como se ha mencionado, según el combustible utilizado en las celdas y la naturaleza del electrolito, la reacción de oxidación varía. En el caso de la HOR, la reacción general en medio ácido es la oxidación de hidrógeno gaseoso:



La cinética de esta reacción en medio ácido en electrodos de platino es muy rápida, reportándose pérdidas de menos de 5 mV a una carga de  $0.05 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{electrodo}}$ . Es una reacción limitada por el transporte de masa de hidrógeno, ocasionando que su cuantificación experimental sea complicada, existiendo importantes variaciones en los reportes en la literatura [15].

Para que la HOR se lleve a cabo en medio ácido se describen dos posibles mecanismos, denominados Tafel-Volmer o Heyrovsky-Volmer [16], cada uno contando con dos etapas principales. En la etapa de Tafel, ocurre la adsorción de átomos de hidrógeno disociados de la molécula:



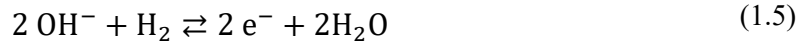
En la etapa de Heyrovsky ocurre la adsorción de hidrógeno seguida por la transferencia de un electrón de la molécula de H<sub>2</sub> hacia la superficie del catalizador:



Y finalmente, la etapa de Volmer, la cual es común para ambos mecanismos:

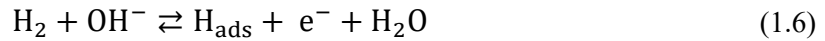


De manera general, la HOR ocurre en medio alcalino siguiendo la reacción:



Y de manera análoga al medio ácido, el mecanismo puede seguir el camino de Tafel-Volmer o de Heyrovsky-Volmer, en donde el hidrógeno reacciona con la especie OH<sup>-</sup> presente en las etapas de Volmer y Heyrovsky:

Heyrovsky:



Volmer:



Se ha reportado buena actividad electrocatalítica en la HOR para algunos metales que a su vez son buenos electrocatalizadores para la HER, como el grupo de los metales nobles, incluyendo al Pt, Pd e Ir, además de algunos electrocatalizadores basados en Ni cuando la reacción se lleva a cabo en medio alcalino. A pesar de esto, varios materiales basados en dicalcogenuros de metales de transición, fosfuros, entre otros, no son muy activos para la HOR a pesar de poseer buena actividad para la HER, haciendo más complicada la búsqueda de electrocatalizadores basados en metales no nobles [17]. Se ha establecido que el parámetro más importante en el mecanismo de esta reacción es la energía de unión entre los sitios activos de los electrocatalizadores hacia el hidrógeno, por lo que debe buscarse optimizarla y mantener una alta densidad de sitios activos cuando se diseñan materiales para esta reacción.

A pesar de lo mencionado anteriormente, se ha notado que la eficiencia de los materiales del grupo del Pt disminuye de manera importante al aumentar el pH de valores ácidos a alcalinos,

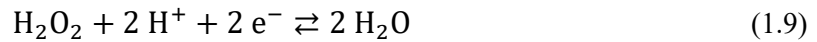
este fenómeno ha tratado de explicarse basándose en distintas hipótesis, a la vez que se han reportado materiales basados en metales como el Ni que alcanzan actividades cercanas a las del Pt soportado en carbón. Esto ha dado pie a que la búsqueda de materiales basados en metales de transición fuera del grupo de los metales nobles sea potenciada para la HOR en medio alcalino. [17].

### 1.3.1.2 La reacción de reducción de oxígeno (ORR)

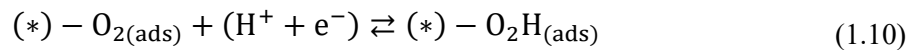
La ORR tiene una cinética complicada, al compararse con la HOR. Ha sido descrito un mecanismo en serie para llevar a cabo la reducción completa involucrando la transferencia de cuatro electrones, en donde inicialmente son transferidos dos de ellos, llegando a la formación de peróxido de hidrógeno:



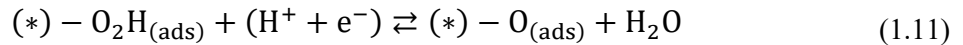
Posteriormente, una segunda transferencia de los últimos dos electrones lleva a la formación de agua:



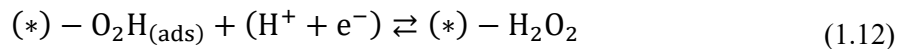
Dicho mecanismo puede ser desarrollado con más exactitud para electrolitos ácidos y alcalinos, pasando por una serie de intermediarios de reacción, considerando un sitio activo (\*) como punto de inicio para ambas condiciones de pH [18]:



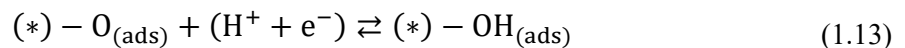
Y posteriormente:

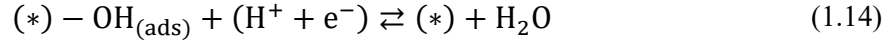


O, de manera alternativa:

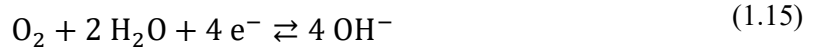


Por último:





En el caso de llevarse a cabo en medio alcalino, la fuente de protones es el agua, siguiendo el proceso general:



En las DMFC, además de los obstáculos intrínsecos de la cinética reacción, existe un fenómeno adicional que puede complicar el proceso, siendo el denominando entrecruzamiento de combustible. Este fenómeno ocurre debido a la afinidad de las moléculas de metanol hacia los protones que pasan del ánodo al cátodo a través de la membrana en el sistema PEM, produciendo un potencial mixto en el cátodo, disminuyendo el desempeño de la celda. Algunas estrategias se han empleado para disminuir los efectos de este fenómeno, como lo es el diluir la concentración de metanol que entra por el ánodo, sin embargo esto puede ocasionar un exceso de agua pasando hacia al cátodo, aumentando el sobrepotencial debido al transporte de masa. Otras soluciones reportadas han consistido en aumentar la carga del catalizador en el ánodo, lo cual puede incrementar de manera significativa los costos; aumentar la temperatura de operación de la celda, lo cual podría disminuir la estabilidad de la membrana; el uso de celdas en configuración AEM, ya que el flujo de iones ocurre en sentido contrario, sin embargo, no se elimina del todo el problema [19]. Para evitar pérdidas de eficiencia por lo mencionado, una opción es la búsqueda y el diseño de catalizadores selectivos para la ORR, es decir, que aún en presencia de metanol en concentraciones considerables, el catalizador únicamente sea activo para la ORR. Algunos ejemplos de estos materiales son mencionados más adelante.

### 1.3.2 Electrolizadores

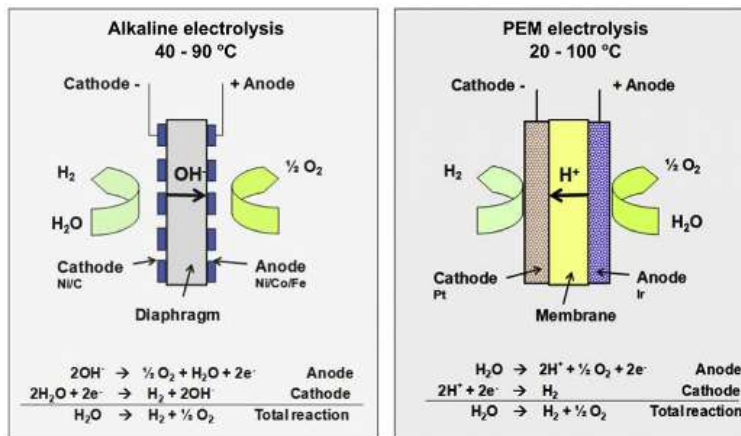
Estos sistemas funcionan de manera inversa a las celdas de combustible de hidrógeno, es decir, de reacciones electroquímicas es obtenido un combustible. En este caso se parte de la molécula de agua y esta es separada en sus componentes elementales, para la obtención de moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . En el cátodo se lleva a cabo la reacción de evolución de hidrógeno (HER, del inglés *hydrogen evolution reaction*) y en el ánodo, la reacción de evolución de oxígeno (OER, del inglés *oxygen evolution reaction*). Pueden funcionar en varias configuraciones, siendo común el sistema PEM, análogo al de las celdas de combustible, funcionando con un electrolito

polimérico para sistemas en pH ácido. Para su uso con electrolitos alcalinos, se han implementado las membranas de intercambio aniónico.

La reacción general en un electrolizador, independientemente del pH es:



Los sistemas más comúnmente empleados operan en medio alcalino, utilizando un electrolito líquido con una concentración del 20-30% KOH. En estos sistemas, el costo de los materiales no es el problema de mayor importancia, ya que generalmente son utilizados metales no nobles, como el níquel [20]. El ánodo y el cátodo se encuentran separados por un diafragma permeable a iones hidroxilo y moléculas de agua, manteniendo separados a los gases generados. Una separación efectiva de ambos gases sigue siendo un reto para estos sistemas ya que comúnmente ocurre la difusión del oxígeno hacia el compartimiento catódico, reduciendo la eficiencia del sistema. Otros retos en estos dispositivos son una baja densidad de corriente alcanzable, debido a pérdidas óhmicas considerables a través del electrolito líquido y el diafragma, además de la inhabilidad de operar a altas presiones [21]. En la Figura 1.4 se presentan esquemas de electrolizadores que operan en medio ácido y alcalino.



**Figura 1.4.** Electrolizadores en configuración para electrolito alcalino y para electrolito ácido utilizando mebrana PEM [21].

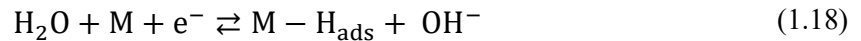
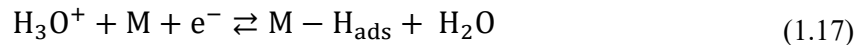
Los electrolizadores en configuración PEM surgen posteriormente para intentar evitar los problemas presentes en los dispositivos alcalinos. En ellos se utiliza una membrana, comúnmente de Nafion, la cual está diseñada para operar con un bajo entrecruzamiento de gases y altas

presiones. Estos sistemas pueden operar a densidades de corriente mayores que los sistemas alcalinos, pudiendo evitar las pérdidas que conllevan el utilizar un electrolito líquido, sin embargo también pueden presentarse desventajas debido a las altas presiones y el ambiente ácido corrosivo [21].

### 1.3.2.1 La reacción de evolución de hidrógeno (HER)

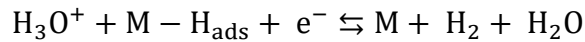
La HER en medio ácido y alcalino consta de al menos tres etapas [18]:

La primera, es la etapa de Volmer, la cual consiste en la adsorción de un átomo de hidrógeno en la superficie del electrodo a través de la combinación del protón del ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  (en medio ácido (1.17)) o agua (medio alcalino (1.18)) con un electrón, formándose un intermediario  $\text{M-H}_{\text{ads}}$ , donde M sería la superficie metálica:

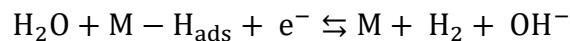


Posteriormente existen dos variantes; la primera de ellas es el mecanismo de Heyrovsky, en donde el átomo de hidrógeno adsorbido reacciona con un protón y un electrón (medio ácido, (1.19)), o de agua y un electrón (medio alcalino, (1.20)) conduciendo a la formación de hidrógeno gaseoso:

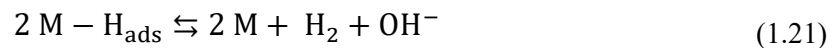
(1.19)



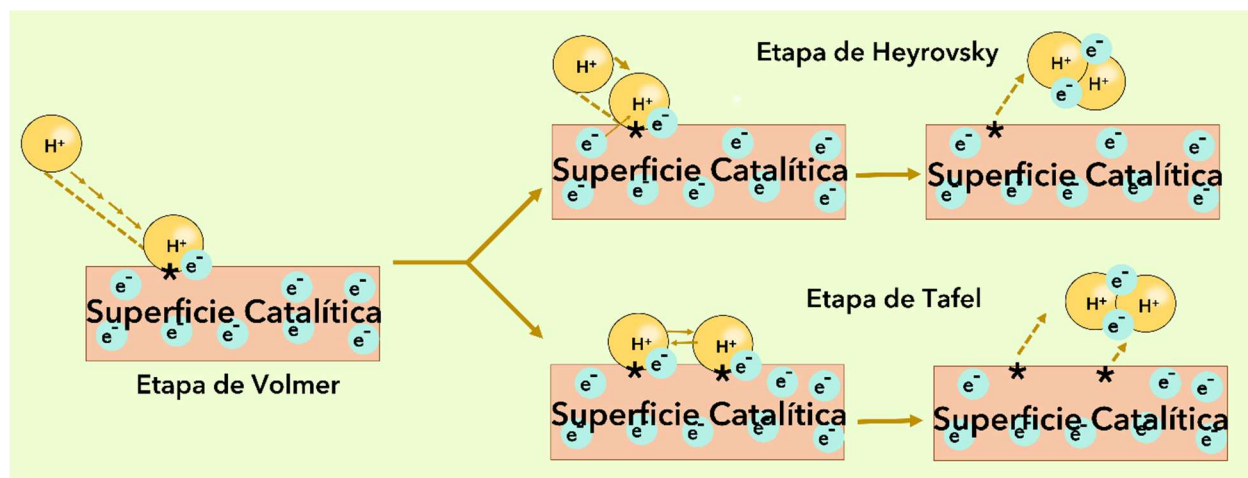
(1.20)



La segunda variante, es el paso de recombinación de Tafel (1.21), en donde dos átomos de hidrógeno adsorbido reaccionan entre sí para formar hidrógeno molecular (en medio ácido y alcalino):



La secuencia de pasos descritos depende de la naturaleza electrónica del material de electrodo. Puede evaluarse el paso determinante de la velocidad con el parámetro de pendiente de Tafel, teniendo un acercamiento al mecanismo ocurrido, pudiendo presentarse mecanismos de Volmer-Heyrovsky o Volmer-Tafel [18]. En la Figura 1.5 se plantea una representación gráfica de los fenómenos mencionados.



**Figura 1.5.** Posibles mecanismos para la HER.

Un parámetro útil para describir y predecir la actividad electrocatalítica de los materiales hacia la HER es la energía libre de adsorción de hidrógeno atómico a la superficie del catalizador ( $\Delta G_H$ ), ya que para que un proceso pueda llevarse a cabo a temperaturas cercanas al ambiente, éste debe ocurrir sin cambios significativos en energía libre. Dicho parámetro puede ser conocido a partir de cálculos de la teoría de funcionales de densidad (DFT, del inglés *Density functional theory*). La importancia de la adsorción del hidrógeno atómico recae en que es la primera etapa en los mecanismos descritos anteriormente, de manera que los materiales que forman interacciones muy fuertes con el hidrógeno molecular no serían buenos candidatos para la HER, ya que el paso de desorción de hidrógeno sería lento, a su vez, los materiales que no sean capaces de interactuar y adsorber al hidrógeno tampoco serían considerados, ya que las transferencias de electrones y protones serían termodinámicamente desfavorables. En el caso de las etapas posteriores a la adsorción de hidrógeno, las posibles barreras energéticas en la transferencia de protones o recombinación para la obtención de  $H_2$ , deberán tomarse en cuenta, sin embargo un cambio de energía libre cercana a cero sigue siendo uno de los criterios principales para determinar si un material puede ser buen electrocatalizador para la HER [22].

Es posible hacer aproximaciones sobre el mecanismo seguido para la HER por los distintos electrocatalizadores estudiados, a partir de la obtención de su pendiente de Tafel, como se ha mencionado, el cual es un valor obtenido de la ecuación que lleva el mismo nombre y a su vez está basada en la ecuación de Butler-Volmer para la cinética electroquímica. Los valores obtenidos en la pendiente están ligados con el paso determinante de la velocidad de reacción, a partir de modelos

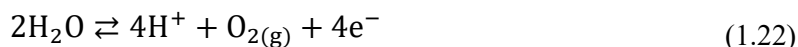
en donde se considera la cobertura de hidrógeno sobre la superficie, de esta manera se esperarían aproximadamente valores de 118, 39 y 29.5 mV/dec como pendientes para los pasos determinantes de Volmer, Heyrovsky y Tafel, respectivamente.

### 1.3.2.2 La reacción de evolución de oxígeno

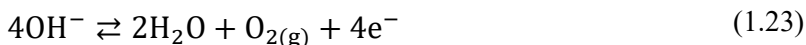
Esta reacción procede en medio ácido y en condiciones neutras a través de la oxidación de dos moléculas de agua produciendo cuatro protones ( $H^+$ ) y una molécula de oxígeno, mientras que en medio alcalino son grupos hidroxilo ( $OH^-$ ) que oxidados y transformados a agua y oxígeno [23].

Las reacciones, de manera general son las siguientes:

Para medio ácido:



Y en medio alcalino:



Al requerirse la transferencia de cuatro electrones para llevar la reacción a cabo, la cinética de la reacción resulta muy lenta, reflejándose en un alto sobrepotencial.

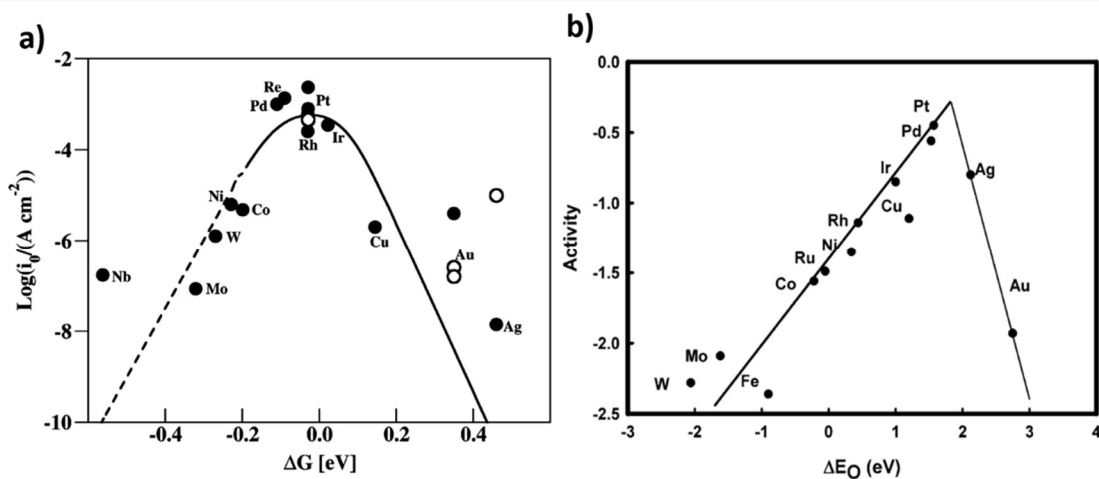
## 1.4 Materiales con aplicaciones en conversión de energía química a eléctrica y viceversa

### 1.4.1 Metales nobles

Los materiales más estudiados para diversas reacciones electrocatalíticas son los metales nobles, algunos de ellos también conocidos como metales del grupo del platino (PGM, del inglés platinum group metals), siendo el Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Au y Ag [24,25]. Son conocidos por su alta estabilidad en diferentes ambientes, además de su baja abundancia relativa en la Tierra y por consecuente, sus altos costos.

Como se ha mencionado, para predecir la actividad de distintas superficies metálicas en las reacciones electrocatalíticas se utiliza como indicador la energía de adsorción entre las especies electroactivas y dichas superficies, buscando cumplir con el principio de Sabatier. Dichos indicadores han sido representados en un gráfico de volcán, en donde la punta corresponde a los materiales que más se aproximan a dicho principio. Del lado izquierdo se presentan los metales

cuya energía de adsorción relacionada con la corriente de intercambio es muy débil, siendo un problema para la adsorción y del lado derecho la desorción es el paso determinante.



**Figura 1.6.** Gráficos de volcán de (a) la corriente de intercambio en la reacción de hidrógeno en función de la energía libre de adsorción de hidrógeno obtenida a partir de cálculos de DFT [27]. (b) Actividad en la ORR en función de la energía de adsorción de oxígeno obtenida por cálculos de DFT [26].

En la Figura 1.6 se muestran las gráficas de volcán de la reacción de hidrógeno (a) y de oxígeno (b), en donde se puede observar que los metales nobles se posicionan en la punta del volcán, siendo los más activos para las reacciones de hidrógeno y de oxígeno [26,27]. En el caso del oxígeno, el Pt, siendo el metal con la mejor actividad presenta aún altos sobrepotenciales debido a la complicada cinética de la reacción. Además, su elevado costo ha sido un obstáculo para impulsar sus aplicaciones en la industria.

#### 1.4.2 Alternativas a los metales nobles

Se han seguido estrategias para disminuir la cantidad necesaria de metales nobles como electrocatalizadores, un ejemplo es la síntesis de nanopartículas metálicas dispuestas en soportes de estructuras de alta área superficial y conductividad, como serían distintas estructuras de carbón, incluyendo nanotubos, grafeno, entre otras. Lo anterior, debido a que gracias a las propiedades alcanzadas en el estado nanoparticulado, se ha incrementado notablemente la actividad electrocatalítica hacia distintas reacciones, además de obtener un mejor aprovechamiento del Pt

empleado. Esto también ha sido explorado por distintos grupos con otros metales, como el Ru el Ir [28].

#### 1.4.3 Calcógenos y calcogenuros

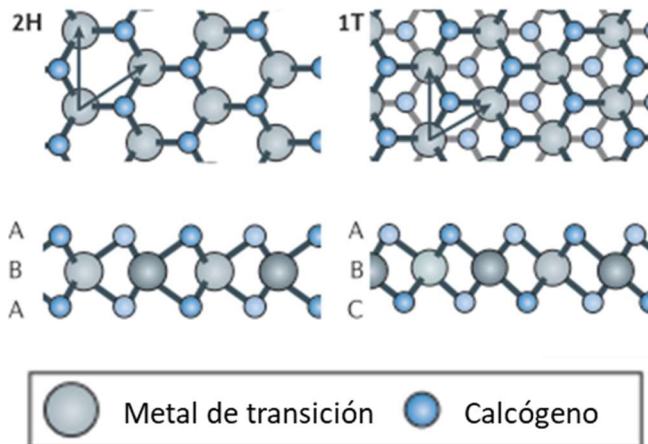
El término “calcógeno” fue propuesto en 1930 por Werner Fischer para referirse a los elementos del grupo 16 de la tabla periódica (oxígeno, azufre, selenio y telurio) y fue aceptado por la IUPAC de manera oficial en 1938 [29]. La química de los materiales con enlaces calcógeno-metal ha sido estudiada ampliamente en el caso de compuestos con azufre, selenio y telurio debido a sus posibles aplicaciones, como en los procesos de hidrosulfuración y también en múltiples procesos industriales [30,31]. El carácter iónico o covalente de la interacción de los calcógenos con diferentes metales está dictado por los electrones de valencia en los niveles *d*, *p* y *s* de los metales con los electrones *2p* de los calcógenos, de manera que el grado de covalencia aumenta del oxígeno al telurio al interaccionar los electrones *d* de los metales [18]. De esta forma, las interacciones interatómicas e intra-atómicas de los electrones juegan un papel importante al determinar el comportamiento de los calcogenuros, con relación a las posiciones de sus bandas energéticas, así como de la brecha entre las bandas.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Sulfuros de metales de transición como electrocatalizadores

Existen reportes de variadas estructuras de sulfuros de metales de transición, como los materiales en dos dimensiones (2D), tales como el MoS<sub>2</sub> y el WS<sub>2</sub>; en tres dimensiones, como las fases de Chevrel, e incluso metales coordinados con calcógenos en la superficie [18].

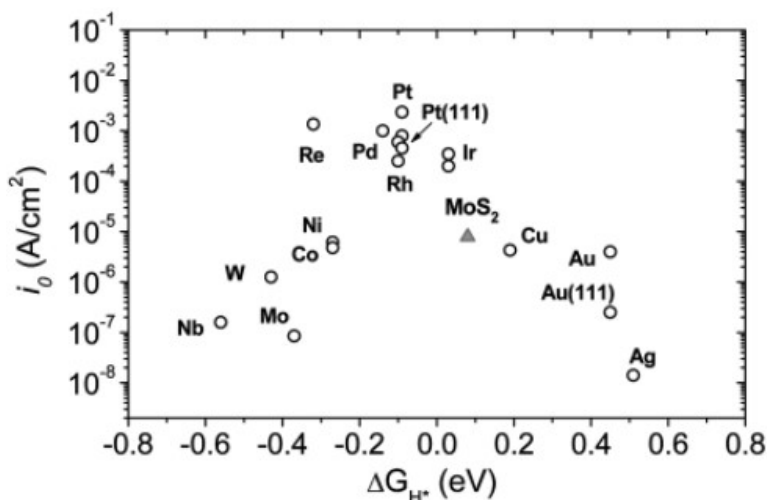
Los calcogenuros en 2D, comúnmente tienen una estructura hexagonal (2H) u octahedral (1T). Visto de otra forma, son materiales que están apilados en tres planos atómicos, de manera calcógeno-metal-calcógeno y la posición de los átomos está determinada por la fase (ABA para 2H y ABC para 1T) [31], como se observa en la Figura 2.1. La fase termodinámicamente estable dependerá de la combinación específica del metal de transición según su posición en la tabla periódica y el calcógeno, sin embargo, es común que la otra fase pueda obtenerse como una fase metaestable. La interacción de los enlaces de una misma capa son fuertes, mientras que entre capas son débiles a través de interacciones de van der Waals, dando a los materiales características anisotrópicas, y la posibilidad de formar compuestos de intercalación [32].



**Figura 2.1.** Estructura atómica de los calcogenuros de metales de transición en 2D [31].

En las últimas décadas, estos materiales con estructuras laminares han sido ampliamente estudiados como electrocatalizadores para la HER. Los resultados de estos estudios han demostrado que, de manera análoga a los procesos en catálisis heterogénea, los sulfuros poseen dos posibles sitios de reacción: los sitios de borde y los planos basales. También, de forma análoga a las reacciones de hidrodesulfuración, se ha encontrado que los sitios activos son los de borde,

mientras que los planos basales permanecen inertes. Gracias a la implementación de cálculos de DFT, se ha podido determinar un valor de  $\Delta G_H$  para el MoS<sub>2</sub> nanométrico (0.08 eV) para relacionarlo con su corriente de intercambio, y se ha comparado con los metales que encabezan el gráfico de volcán que representa al principio de Sabatier, mostrado en la Figura 2.2, donde se observa que el MoS<sub>2</sub> se localiza apenas por debajo del grupo de los metales nobles [33].

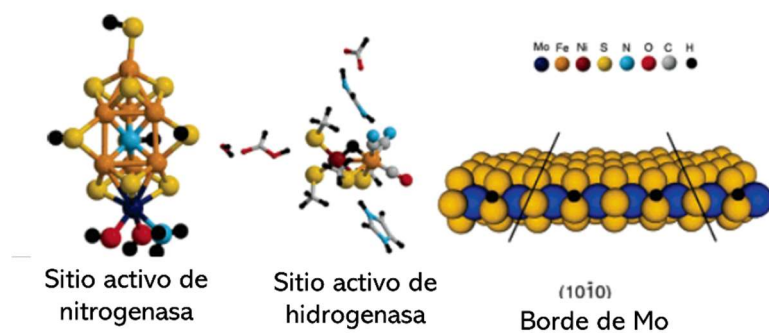


**Figura 2.2.** Gráfico de volcán de la densidad de corriente de intercambio con respecto a la energía libre de Gibbs de adsorción de hidrógeno atómico para MoS<sub>2</sub> nanoparticulado y metales puros [33].

En el caso del MoS<sub>2</sub>, se ha reportado que los sitios de borde insaturados tienen similitudes con los centros catalíticos de las enzimas hidrogenasa y nitrogenasa [34], las cuales son biocatalizadores altamente eficientes para la obtención de hidrógeno molecular (Figura 2.3) y sus sitios activos consisten en sulfuros bimetalicos de metales de transición como Mo, Ni y Fe. De manera que se podría decir que el uso de MoS<sub>2</sub> como electrocatalizador está inspirado en un efecto de mimetización de estas moléculas encontradas en seres vivos.

De esta manera, los sulfuros de metales de transición como el Mo y el W, al ser un material análogo estructuralmente, se han visto como una alternativa de bajo costo al uso de los metales nobles, sin embargo, es necesario tomar en cuenta la dispersión de los sitios activos para un buen desempeño.

Algunos autores sugieren que los materiales con buena actividad hacia las reacciones de catálisis heterogénea de hidrodesulfuración (HDS) pueden tener un buen desempeño como electrocatalizadores para la HER [35], debido a similitudes en sus mecanismos de reacción, los cuales involucran la adsorción y disociación reversible de hidrógeno. También se sabe que el  $\Delta G_{H^*}$  de sus sitios de borde puede variar según se trate de un borde de S o de Mo [36].



**Figura 2.3.** Cofactor FeMo de nitrogenasa, sitio activo de la hidrogenasa y borde de Mo con S de MoS<sub>2</sub> con un 50% de cobertura de hidrógeno [22].

A pesar de que teóricamente el MoS<sub>2</sub> podría compararse con algunos de los metales nobles, en relación con su energía libre de adsorción de hidrógeno, su eficiencia no es tan alta de manera experimental, además de no dejar de ser un material semiconductor en su fase más estable, por lo que se han contemplado diversas estrategias para mejorarlo. Estas estrategias se enfocan en aumentar la dispersión de sitios activos, mejorar la actividad intrínseca de los sitios, así como incrementar la conductividad de estos materiales [37]. La primera, como se ha mencionado, puede lograrse sintetizando a los materiales en escala nanométrica y logrando la exfoliación de sus capas; la segunda puede lograrse modificando la estructura electrónica de los materiales para cambiar las condiciones de adsorción de átomos de hidrógeno en sus sitios hacia condiciones más favorables, por ejemplo, con un metal promotor; por último, la tercera estrategia puede relacionarse con el cambio de fase de 2H a 1T, o utilizando soportes electrocatalíticos para las nanopartículas basados en materiales conductores, como el carbón.

De manera que el MoS<sub>2</sub> ha sido estudiado en distintas disposiciones geométricas y morfológicas reportando variantes como el tamaño de partícula, así como se ha empleado la adición de otros metales como promotores electrocatalíticos, por ejemplo, el Co y Ni, obteniendo

resultados favorables para la HER [38–40]. Las estrategias son mencionadas de manera general en el diagrama de la Figura 2.4 y descritas con mayor detalle en la siguientes secciones.



**Figura 2.4.** Diagrama donde se resumen las estrategias de mejora para el MoS<sub>2</sub> en la HER.

### 2.1.1 Efectos en la conductividad de los sulfuros de metales de transición

Como se ha mencionado, la fase más estable del MoS<sub>2</sub> es la 2H, la cual es una fase semiconductora ( $E_g=1.9$  eV). En su contraparte, la fase 1T posee características metálicas debido a que sus orbitales 4d no se encuentran completamente llenos, dándole una conductividad  $10^7$  veces mayor en comparación a la 2H [41], y haciéndola significativamente más activa hacia la HER [42]. En esta última fase, además de contar con los sitios de borde como sitios activos, los sitios basales de azufre son activos para la HER.

No obstante, la fase 1T no puede ser extraída directamente de minas, por lo que es necesaria su preparación, lo cual además es un reto ya que gradualmente se convierte a la fase 2H de manera espontánea [43]. La manera de obtener MoS<sub>2</sub> en la fase 1T es a partir de la exfoliación de capas de MoS<sub>2</sub> 2H, lo cual puede llevarse a cabo con un haz de electrones, irradiación de luz o químicamente con dopado de metales. Estos métodos involucran condiciones de síntesis complicadas, al ser requeridos reactivos como el n-butillitio para transferir electrones que actúan como la fuerza impulsora para el cambio de fase, que, a su vez, puede que no se realice de manera

completa. Además, se han reportado distintos métodos de estabilización de la fase 1T para ser utilizado como electrocatalizador, como el dopado con otros metales [44].

Una alternativa para incrementar la conductividad de estos materiales sin la necesidad de recurrir a la ingeniería de fases, es el uso de soportes conductores, los cuales comúnmente están basados en distintas estructuras de carbón como nanotubos o el grafeno [45–47], aunque también se ha utilizado otro tipo de materiales como soporte que a través de diversos tipos de interacciones, mejoran la conductividad del material [48].

### 2.1.2 Disponibilidad de sitios activos

Como se ha mencionado, la actividad hacia la HER del MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> cuando se encuentran en estado de bulto o másico, no es muy alta, debido a la poca disponibilidad de sitio activos al encontrarse dispuesto en láminas que pueden ser muy alargadas. De manera que, para obtener electrocatalizadores eficientes, es necesario controlar la estructura de la superficie, lo cual puede lograrse utilizando condiciones de síntesis que favorezcan la producción de nanoestructuras, técnicas como la deposición química por vapor (CVD, del inglés *chemical vapor deposition*) o involucrando el uso de surfactantes en la síntesis. Con este propósito se ha reportado la síntesis de estos materiales utilizando moléculas surfactantes, como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) el cual, además de incrementar la conductividad en el material, provoca la exposición de más sitios activos, adicionales a los sitios de borde [49]. Se han reportado nanoestructuras obtenidas a partir del método solvotermal, partiendo del (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> y utilizando como disolvente una proporción 2:1 de dimetilformamida (DMF):H<sub>2</sub>O. El resultado reportado por Yan y colaboradores [50] es MoS<sub>2</sub> en forma de nanoplacas ultra delgadas con ligeras concavidades, las cuales contienen considerables cantidades de sitios de borde y de azufre insaturados, que fungen como sitios activos. Su actividad catalítica fue considerablemente mejor al compararla con arreglos de nanoplacas con un mayor grosor y con nanoplacas que fueron tratadas térmicamente generando mayor cristalinidad.

También se ha optado por la obtención de sulfuros de metales de transición en estado amorfo en lugar de cristalino. En este caso, se tiene una estructura atómica desordenada, la cual propicia una mayor distribución de sitios de borde y defectos, los cuales actúan como sitios activos en el material [43,51]. Además, se ha encontrado que los enlaces Mo-Mo son más cortos en materiales amorfos que en MoS<sub>2</sub> con estructura cristalina 2H, siendo esta una característica en común con la

fase 1T de MoS<sub>2</sub>, sin embargo en la fase 1T esta característica no es estable bajo condiciones de HER, regresando gradualmente a la fase 2H y disminuyendo su actividad [52], mientras que el MoS<sub>2</sub> en estado amorfo permanece estable.

Otra estrategia para lograr una mayor densidad de sitios activos es la activación de los planos basales en el MoS<sub>2</sub>. Esto ha sido reportado por medio del dopado de los materiales con elementos como el fósforo [53] y zinc, donde se ha visto que además de fungir como dopante, su incorporación puede crear sitios de vacancias de azufre, que a su vez contribuyen a la mejora de la actividad electrocatalítica hacia la HER [54]. Otra ruta para lograr activar a los sitios basales de MoS<sub>2</sub> consiste en crear distintos tipos de defectos en la estructura, como vacancias de azufre [55].

### 2.1.3 Promotores electrocatalíticos en sulfuros de metales de transición

La combinación de sulfuros de metales de transición con otros elementos metálicos ha sido ampliamente reportada en el campo de la catálisis heterogénea, donde se habla de un efecto sinérgico entre las fases activas de sulfuros y el metal promotor, basado en modelos de intercalación, sinergia por contacto, o la incorporación del metal en la estructura del sulfuro [56]. Así, se han reportado la combinación de Co con MoS<sub>2</sub> [57], Ni con MoS<sub>2</sub> [58], Fe con MoS<sub>2</sub> [59], entre otros, en donde la actividad catalítica en reacciones de hidrosulfuración sobrepasa la del sulfuro de molibdeno por sí solo.

En el ámbito electrocatalítico, a su vez, se han realizado estudios de calcogenuros bimetálicos en la HER, algunos de ellos mostrados en la Tabla 2.1. Por ejemplo, se han reportado disulfuros de molibdeno promovidos por Fe, Co y Ni, estudiados en una variedad de electrolitos a distintos valores de pH [60], obteniendo como resultado un mejor efecto de promoción por el Ni en pH=7, seguido por el Fe, el cual también actuó como un buen promotor en pH=0. En el caso del Co, se obtiene efecto promotor en ambos medios electrolíticos, sin embargo, es mayor a pH=7. En el análisis de Tafel, se demostró que los tres metales mencionados tuvieron un efecto promotor, al observar un incremento en las densidades de corriente de intercambio. Esto puede explicarse con la hipótesis de que los metales Fe, Co y Ni son insertados en sitios de borde de azufre o en defectos del material, disminuyendo el  $\Delta G_{H^*}$  para los sitios de azufre combinados con el metal, haciendo que haya más sitios activos disponibles para llevar a cabo la HER. Se ha encontrado en diversos estudios que el mecanismo de HER en el MoS<sub>2</sub> generalmente sigue una ruta de Volmer-

Heyrovsky [18], con valores de pendiente de Tafel que van desde los 42 mV/dec hasta alrededor de 80 mV/dec [61–64].

En otros estudios, se han evaluado catalizadores del tipo  $\text{CoMo}_x\text{S}_y$ , en donde se observa una disminución del sobrepotencial para la HER, en comparación de los sulfuros monometálicos en medio ácido [65], y en medio neutro [66]. En medio alcalino también se han obtenido también resultados favorables por catalizadores  $\text{CoMoS}_4$ , y  $\text{NiMoS}_4$  [67], relacionándose estos resultados con mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica, en donde se observa una menor resistencia a la transferencia de carga para los materiales bimetalicos, obteniendo un valor menor para el sulfuro con cobalto y enseguida el sulfuro con níquel [68].

Es importante mencionar que los promotores más reportados son el Co y el Ni, encontrando pocos reportes del Fe como promotor en el HER. Entre ellos, se encuentra el trabajo de Xue et al. [69], en donde fueron obtenidos distintos materiales del tipo Fe-MoS<sub>2</sub> con diferentes proporciones de los metales, a partir del método solvotermal, colocando  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en DMF. Los materiales fueron estudiados como electrocatalizadores para la HER en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M), requiriendo únicamente 173 mV para alcanzar una corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup>, con el material preparado con relación atómica Fe:Mo=1. Además, el material fue utilizado para el estudio de la OER soportado en espuma de níquel (*nickel foam*), requiriendo únicamente 157 mV para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup>. En sus estudios por XPS, se observó un corrimiento de los picos de Mo 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> hacia mayores energías (de 228.6 y 232.1 a 228.8 y 232.4 eV) mostrando efectos electrónicos ocasionados por los promotores metálicos.

**Tabla 2.1.** Resultados de HER de materiales basados en sulfuros de molibdeno y sulfuros bimetalicos.

Sistema	Método de síntesis	Electrolito	$\eta$ @ 10 mA/cm <sup>2</sup>	Referencia
MoS <sub>2</sub> /C	Deposición-precipitación	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	0.244 V	[39]
CoMoS <sub>2</sub>			0.187 V	
CoMoS/C			0.135 V	
FeMoS/C			0.226 V	
NiMoS/C			0.231 V	
FeMoS <sub>2</sub>	Solvotermal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	0.173 V	[69]
FeMoS	Microondas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	0.150 V	[70]
FeMoS	Microondas + TT Ar		0.206	
FeMoS	Microondas + TT Ar + H <sub>2</sub>		0.180	
Fe-MoS <sub>2</sub> /NRGO	Hidrotermal	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	0.077	[71]
Fe-MoS <sub>2</sub> /RGO			0.270	

#### 2.1.4 Sulfuros preparados a partir de tiometalatos de tetraalquilamonio

Además del uso de metales promotores, existen otro tipo de moléculas que pueden cambiar y mejorar las propiedades de los sulfuros de metales de transición para reacciones de superficie. En el ámbito de las reacciones de catálisis heterogénea, uno de los caminos que se ha seguido es a través de la adición de sales del tipo tetraalquilamonio a los precursores catalíticos. En este caso, los precursores utilizados son del tipo tiometalato de amonio donde el metal es molibdeno o tungsteno. Con la adición de las moléculas mencionadas a partir de reacciones de metátesis, pueden ser sustituidos los átomos de hidrógeno del ion amonio por cadenas alquílicas provenientes de halógenos de estas. La síntesis de precursores de este tipo fue reportada en los años 80 [72] haciendo uso de solventes orgánicos, y posteriormente se reportó la síntesis en medio acuoso por Alonso et al. [73]. Al ser tratados térmicamente, en estos precursores se espera que la estructura carbonada proveniente de las cadenas alquílicas que se encuentran sustituyendo se descomponga en productos gaseosos, generando elevadas áreas superficiales por efecto de la porosidad, a su vez, esto genera una mejor accesibilidad de sitios activos para las reacciones catalíticas que se desarrollen en la superficie.

Este efecto se ha visto en reacciones de hidrodesulfuración [74–76], donde las fases de calcogenuros estabilizadas después de las condiciones de reacción cuentan con deficiencias de azufre, mismas que pueden ser reemplazadas por átomos de carbón provenientes de sustancias orgánicas utilizadas, como ha sido reportado por Chianelli y Pecoraro para la fase  $\text{RuS}_x\text{C}_y$  [77]. En sistemas similares, después de condiciones de reacción de HDS, se reportó que carbón estructural puede reemplazar átomos de azufre en los bordes reactivos de  $\text{MoS}_2$ , logrando formar una fase estabilizada  $\text{MoS}_x\text{C}_y$ , manteniendo la estructura de  $\text{MoS}_2$  pero en un estado de mayor dispersión. La caracterización mediante Difractometría de rayos X de Sincrotón no mostró la presencia de fases carbídicas, indicando que la estructura de  $\text{MoS}_2$  es mantenida, modificando ligeramente solo algunas propiedades texturales relacionadas con la dispersión debido a la incorporación de carbón. Por ejemplo, cuando el carbón es incorporado se ha reducido el tamaño de partícula, además del número de capas apiladas de  $\text{MoS}_2$  [78]. Los métodos de preparación de estos materiales involucran precursores tiomolibdatos aminados sustituidos por cadenas orgánicas, a partir de los cuales se pueden obtener catalizadores con áreas superficiales que rebasan los cien metros cuadrados sobre gramo, con un elevado contenido de carbón, además de contar con distribuciones de tamaño de poro importantes [79,80]. En la síntesis de sulfuros de metales de transición a partir de tiometalatos

de tetraalquilamonio, se ha estudiado el reemplazo estructural de azufre por carbón en algunos de los bordes de MoS<sub>2</sub>, incluyéndose en los sitios activos, siendo capaz de actuar como promotor, además durante la descomposición térmica se logra una importante dispersión, que aporta a los materiales características similares a las de materiales dispersos en carbón, respaldado por la técnica de Difractometría de rayos X, en donde se obtiene una baja intensidad o la completa desaparición de la reflexión asociada a los planos (002) de los sulfuros (molibdeno, tungsteno) y relacionada con el apilamiento entre capas [40,74], de manera que ha sido reportada la obtención de nanomateriales con un apilamiento de capas reducido e incluso obteniendo monocapas por descomposición térmica de tiometalatos de alquiltrimetilamonio [76,81,82].

En un estudio realizado por Yanyu Wu y colaboradores [40] se reportó la síntesis de sulfuros de molibdeno a partir de la descomposición térmica de tiomolibdatos de sales de amonio (1-dodecilamina, dietilentriamina y tetradeciltrimetilamonio) a 300°C. Estos materiales fueron evaluados electroquímicamente para la HER, obteniendo resultados positivos importantes, al hacer comparaciones en el sobrepotencial requerido con sulfuros sin la adición de carbón por este método. Sin embargo, a la fecha, no se ha reportado un estudio sistemático respecto a la influencia de la cantidad de carbón incorporada por la adición de cadenas alquílicas a la estructura del precursor en la actividad electrocatalítica hacia la HER.

Más recientemente se reportó un estudio en donde se utilizan materiales similares, partiendo de precursores con aminas orgánicas y fuentes de carbón, como sería la dietilentriamina y etilendiamina. Estos precursores posteriormente fueron combinados con nitrato de níquel en un reactor de alta presión a 300°C y una presión de 8.96 MPa. Los productos resultantes fueron estudiados como electrocatalizadores para la HER, obteniendo buenos resultados, siendo mejores al compararlos con un material sin tratamiento previo con aminas [83], dichos resultados se presentan en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Resultados de sobrepotencial a los 10 mA/cm<sup>2</sup> ( $\eta @ 10 \text{ mA/cm}^2$ ) de materiales preparados a partir de la descomposición de tiometalatos previamente tratados con sales de alquilamonio.

Material	Método de síntesis	Electrolito	$\eta @ 10 \text{ mA/cm}^2$	Referencia
CoMoS <sub>2</sub>	Descomposición hidrotermal de tiometalatos a 300°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	~0.350 V (RHE)	[40]
CoMoS <sub>2</sub> TDTA			~0.300 V (RHE)	
CoMoS <sub>2</sub> DETA			~0.260 V (RHE)	
CoMoS <sub>2</sub> DDA			~0.250 V (RHE)	
NiMoS CNT	Descomposición hidrotermal de tiometalatos a 300°C y MPa de presión	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	0.272	[83]
NiMoS DETA			0.238	
NiMoS EDA			0.277	
NiMoS			0.366	

## 2.2 Hipótesis

Los sulfuros de molibdeno obtenidos a partir de precursores con cadenas alquílicas alcanzan una mejor actividad electrocatalítica en la HER que el MoS<sub>2</sub> obtenido a partir de tiomolibdato de amonio, debido a efectos en la dispersión de sitios activos. El hierro actúa como promotor electrocatalítico para el MoS<sub>2</sub> en la HER debido a modificaciones electrónicas entre los metales. Ambos efectos combinados ocasionan un efecto de sinergia mejorando la actividad electrocatalítica en la HER.

## 2.3 Objetivo general

- Estudiar electroquímicamente y fisicoquímicamente un sistema de calcogenuros no nobles (sulfuros de molibdeno), obtenidos a partir de la descomposición térmica de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio promovidos con hierro.

## 2.4 Objetivos Específicos

- Sintetizar el tiomolibdato de amonio como precursor electrocatalítico.
- Modificar el tiomolibdato de amonio, con cadenas alquílicas provenientes de los bromuros de hexil-, octil-, y decil-trimetilamonio.
- Modificar los tiomolibdatos con cadenas alquílicas y el tiomolibdato de amonio con la adición de Fe como promotor, proveniente de nitrato férrico en una relación atómica Fe:Mo 1:1.
- Descomponer térmicamente los precursores sintetizados utilizando el método solvotermal en condiciones de hidrodesulfuración.
- Realizar caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores preparados.
- Realizar estudios electroquímicos de superficie y electrocatalíticos hacia la HER con los electrocatalizadores preparados.
- Identificar los efectos de promoción y dispersión de los electrocatalizadores al realizar las modificaciones mencionadas.

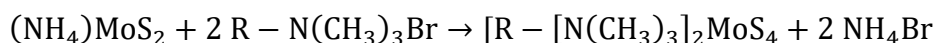
### 3. Desarrollo Experimental

#### 3.1 Síntesis de tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (ATM)

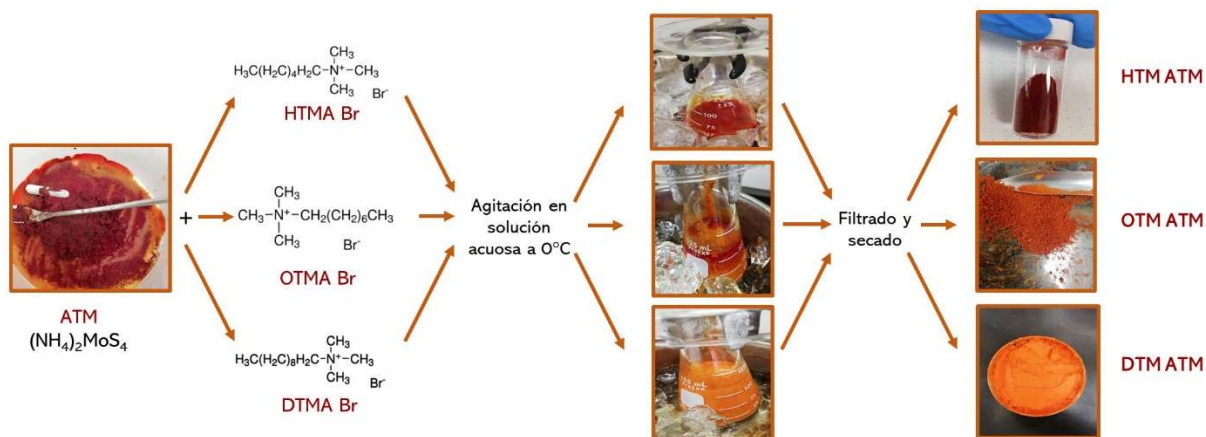
Fue sintetizado siguiendo el método de Berhault y colaboradores [84] en donde se colocaron 12.7 g (10.2 mmol) de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Sigma-Aldrich) en un matraz bola de fondo plano y se disolvieron con agitación magnética en 70 mL de agua desionizada. Una vez formada una solución homogénea se agrega un exceso de solución de sulfuro de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  40-48% Sigma-Aldrich) observándose una solución de coloración rojiza, la cual se mantiene en agitación durante tres horas a  $60^\circ\text{C}$  con ayuda de un baño de aceite. Una vez transcurridas las tres horas, la solución se colocó en un baño de hielo para fomentar la precipitación de cristales alargados color rojo oscuro de tiomolibdato de amonio (etiquetado como ATM), los cuales se almacenan en atmósfera inerte hasta su uso.

#### 3.2 Síntesis de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio

A partir del ATM se prepararon los tiomolibdatos de hexiltrimetilamonio (ATM HTM), octiltrimetilamonio (ATM OTM) y deciltrimetilamonio (ATM DTM), siguiendo el método en solución acuosa reportado por Alonso et al. [73] con algunas modificaciones, resumido en el esquema de la Figura 3.1. La reacción general es:



En donde R=hexilo, octilo y decilo, según corresponda.



**Figura 3.1.** Método de síntesis empleado para la obtención de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio.

Para obtener los materiales se disuelven 1.62 g (6.2 mmol) de ATM en 50 mL de agua desionizada y a la solución se le agregaron 12.4 mmol del bromuro de hexiltrimetilamonio, octiltrimetilamonio o deciltrimetilamonio ( $\geq 98\%$  Sigma Aldrich), según corresponda, manteniéndose en agitación durante tres horas en un baño de hielo para evitar la disolución de los materiales formados. Para los tres materiales se observó la precipitación instantánea de polvo fino, de color rojo intenso para ATM HTM, con menor intensidad para el ATM OTM y color naranja claro para el ATM DTM. Al término de las reacciones, los precipitados se filtraron por succión y fueron lavados con agua destilada fría. Posteriormente fueron secados en una estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas para obtener polvos finos, los cuales fueron almacenados en atmósfera inerte hasta su uso.

### 3.3 Síntesis de tiomolibdatos modificados con Fe

Los precursores ATM, HTM ATM, OTM ATM y DTM ATM fueron modificados con la adición de Fe proveniente del nitrato férrico nonahidratado ( $\text{Fe}_3\text{NO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), en una proporción atómica Fe:Mo 1:1, siguiendo el método reportado por Romero-Sánchez et al. [59] y análogo a la preparación con otros metales [85], esquematizado en la Figura 3.2. La síntesis se llevó a cabo disolviendo 6.2 mmol de el precursor correspondiente junto con 2.5 g (6.2 mmol) de  $\text{Fe}_3\text{NO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 40 mL de acetona y manteniendo en agitación a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  durante tres horas. En todos los casos, se obtuvo la formación de un precipitado fino color café oscuro, los cuales fueron filtrados por succión utilizando una membrana Millipore y lavados con acetona. Los materiales fueron almacenados en atmósfera inerte hasta su descomposición térmica.



**Figura 3.2.** Síntesis de tiomolibdatos con hierro.

### 3.4 Obtención de electrocatalizadores

Los electrocatalizadores fueron obtenidos a partir de la descomposición térmica de los precursores, llevada a cabo en un reactor Parr tipo lote de alta presión (mostrado en la Figura 3.3) a 350°C, agitación a 600 rpm y 450 psi de presión de hidrógeno, utilizando decalina como disolvente, siguiendo métodos estudiados para reacciones de hidrodesulfuración. Los materiales obtenidos fueron recuperados por filtración y lavados con alcohol isopropílico. Posteriormente fueron secados a 60°C durante 12 h y fueron etiquetados según su precursor: MoS<sub>2</sub> HTM para el catalizador obtenido de la descomposición de tiomolibdato de hexiltrimetil amonio y MoS<sub>2</sub> OTM y DTM para los obtenidos a partir de la descomposición de tiomolibdato de octiltrimetilamnio y deciltrimetilamonio, respectivamente. La Tabla 3.1 muestra la relación de catalizadores obtenidos a partir de sus precursores. Después de realizar análisis termogravimétrico a los materiales se observó una cantidad importante de humedad, por lo que se realizó tratamiento térmico a 150°C en un horno tubular en atmósfera inerte (N<sub>2(g)</sub>) durante dos horas.



**Figura 3.3.** Reactor de alta presión utilizado para la descomposición térmica de los precursores tiometalatos.

**Tabla 3.1.** Precursores tiomolibdatos y electrocatalizadores preparados a partir de su descomposición térmica.

<b>Precursor</b>		<b>Electrocatalizador</b>
<b>Material</b>	<b>Notación</b>	
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	ATM	$\text{MoS}_2$
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2 \text{MoS}_4$	ATM HTM	$\text{MoS}_2$ HTM
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2 \text{MoS}_4$	ATM OTM	$\text{MoS}_2$ OTM
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2 \text{MoS}_4$	ATM DTM	$\text{MoS}_2$ DTM
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ Fe:Mo=1:1	FeATM	FeMoS
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$ Fe:Mo=1:1	FeATM HTM	FeMoS HTM
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$ Fe:Mo=1:1	FeATM OTM	FeMoS OTM
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MoS}_4$ Fe:Mo=1:1	FeATM DTM	FeMoS DTM

### 3.5 Métodos electroquímicos

#### 3.5.1 Celda de trabajo

Fue utilizada una celda de vidrio estándar de tres electrodos, donde el electrodo de referencia era el electrodo de Ag/AgCl previamente calibrado (calibración mostrada en anexos), el contraelectrodo estaba compuesto por una placa de platino y el electrodo de trabajo fue un electrodo de carbón vítreo con un diámetro de 3 mm.

Se utilizó una solución de ácido sulfúrico 0.5 M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M) preparado a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grado reactivo ACS de Sigma-Aldrich. Las mediciones se realizaron a una temperatura de  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

#### 3.5.2 Preparación de electrodos de trabajo

Para la preparación de electrodos de trabajo, fueron preparadas tintas electrocatalíticas a partir de 5 mg de los materiales dispersos en 500  $\mu\text{L}$  de una solución con una composición de 79.6% v/v de agua destilada, 20% v/v de alcohol isopropílico y 0.4 % v/v de una solución del ionómero Nafion al 5%. Para la dispersión de los materiales sólidos en la solución, se colocaron los viales en ultrasonido hasta observar una dispersión homogénea. Posteriormente fueron realizados dos depósitos de 3  $\mu\text{L}$  en el electrodo de carbón vítreo, secando por aproximadamente 20 minutos cada depósito por la técnica de secado rotacional a una velocidad de 700 rpm.

#### 3.5.3 Voltametría cíclica

Previo a las mediciones electrocatalíticas, se realizó la activación y estabilización de la superficie electroquímica utilizando la técnica de voltametría cíclica. Se utilizó el mismo electrolito de trabajo, después de 20 minutos de burbujeo con  $\text{N}_{2(\text{g})}$ . El rango de potencial utilizado fue 0.1 a 0.75 V vs. RHE, delimitado a partir de estudios preliminares de los materiales, buscando no modificar la superficie obtenida en la preparación. En total fueron realizados 20 ciclos con una velocidad de barrido de 50 mV/s.

#### 3.5.4 Medición de la reacción de evolución de hidrógeno

La HER se midió en el electrolito de trabajo previamente saturado con burbujeo de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  durante 20 min. Las mediciones fueron realizadas utilizando la técnica de voltametría de barrido lineal con un potencial de inicio de 0.1 V vs. RHE con una polarización previa de cinco segundos. Las mediciones se realizaron en sentido catódico con una velocidad de barrido de 2 mV/s.

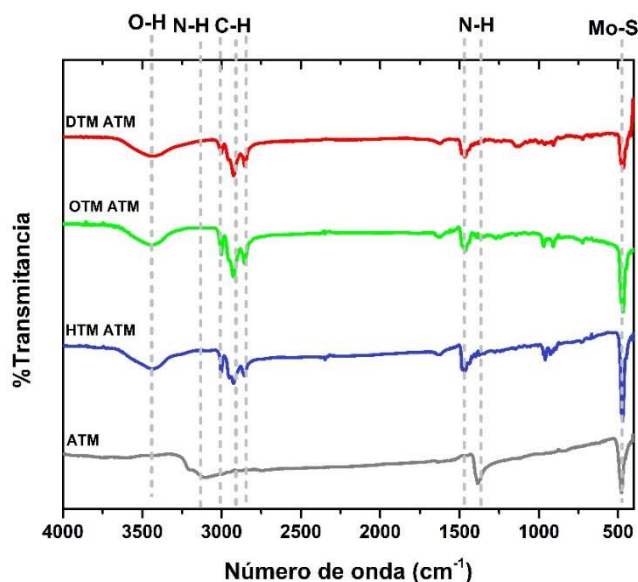
Adicionalmente se utilizó rotación de 1600 rpm en el RDE para corroborar si los materiales poseían actividad hacia la HOR.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización de precursores electrocatalíticos

#### 4.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los precursores ATM, HTM ATM, OTM ATM y DTM ATM fueron caracterizados por la técnica de FT-IR para confirmar la sustitución del ion amonio por el ion de alquiltrimetilamonio correspondiente. En la Figura 4.1 se muestran los espectros obtenidos, en donde para todos los precursores se observa un pico entre los números de onda de 480 a 470  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al doble enlace Mo=S del anión tiomolibdato. Esta banda es dependiente del catión presente en la molécula, teniendo 479  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra ATM y 474  $\text{cm}^{-1}$ , 470  $\text{cm}^{-1}$  y 468  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras HTM ATM, OTM ATM, y DTM ATM, respectivamente, siendo congruente con reportes en materiales similares [72,86]. Para la muestra ATM se observan dos bandas asociadas al enlace N-H presente en el ion amonio, a 1385  $\text{cm}^{-1}$  para la flexión y 3126  $\text{cm}^{-1}$  para el estiramiento [87], mientras que para los precursores con iones de alquiltrimetilamonio se presentan bandas asociadas a los estiramientos de C-H de las cadenas alifáticas en números de onda entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  [88]. De esta manera se confirma la sustitución de los iones amonio por las cadenas alquílicas correspondientes. Adicionalmente para los precursores con cadenas alquílicas, se presenta una banda en números de onda cercanos a los 3450  $\text{cm}^{-1}$ , la cual está asociada al estiramiento del enlace O-H del agua.



**Figura 4.1.** Espectros de FT-IR del tiomolibdato de amonio y los tiomolibdatos modificados con cadenas alquílicas.

## 4.1.2 Análisis termogravimétrico

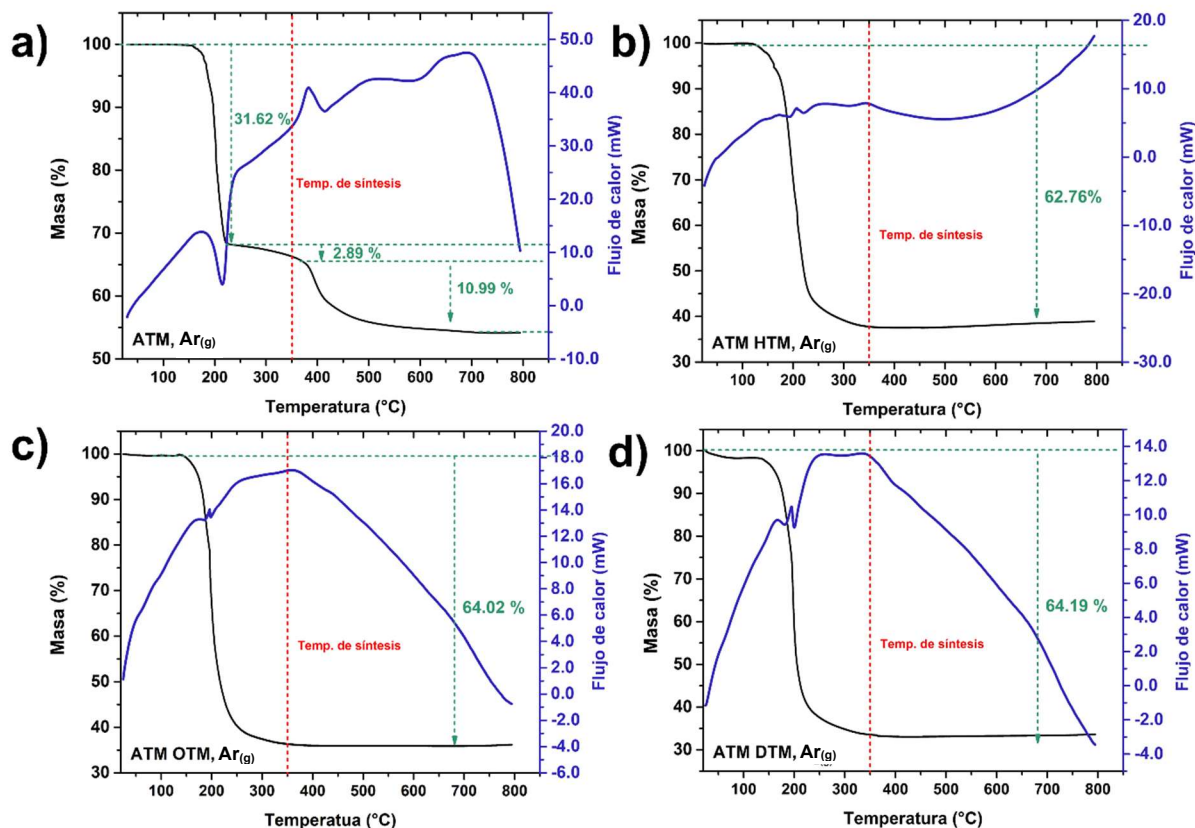
### 4.1.2.1 Atmósfera inerte

El análisis termogravimétrico de los precursores fue realizado para estimar el contenido de carbón en los electrocatalizadores producto de la descomposición térmica. Las muestras se descompusieron en argón, siguiendo los reportes de Alonso et al. para materiales similares [88,89].

Se ha reportado que la descomposición de tiometalatos de amonio se lleva a cabo en por lo menos dos pasos: después de la pérdida de humedad e impurezas a temperaturas por debajo de los 200°C, se presenta la pérdida de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , el cual a su vez se descompone en  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$  y  $\text{NH}_3_{(\text{g})}$ , dando como resultado la especie  $\text{MoS}_3$  [90,91]. Posteriormente, se espera la pérdida de azufre elemental para obtener  $\text{MoS}_2$  amorfo y un paso adicional es el ordenamiento de las cristalitas de  $\text{MoS}_2$ , sin una pérdida significativa en el porcentaje de masa.

Fueron analizados los termogramas de los precursores ATM, ATM HTM, ATM OTM, ATM DTM y adicionalmente, el precursor FeATM en atmósfera inerte, acompañados con la gráfica de DSC (del inglés *Differential Scanning Calorimetry*) mostrados en la Figura 4.2.

En el caso del material ATM a una temperatura de 157.80°C, se observa una primera pérdida de masa (31.62%), estabilizándose a los 225°C, además de ser acompañada por un proceso endotérmico en la curva de DSC. Una pérdida de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , representado por  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NH}_3$ , significaría una pérdida de masa del 26.01%, por lo que es posible que en el material existan impurezas, incluyendo humedad y posiblemente un exceso de azufre, además de las moléculas mencionadas. Esto coincide con reportes de materiales similares [91]. Posterior a la temperatura de 225°C, se obtiene otra pérdida del 2.89%, estabilizándose cerca de los 367°C, seguida de otra pérdida de masa inmediata del 10.99%, la cual se estabiliza cerca de los 500°C, manteniéndose constante hasta los 800°C. La suma de estos dos procesos corresponde al 13.88% de masa, dejando como residuo el 54.10% y esos fenómenos son acompañados de un proceso claramente exotérmico a partir de los 379°C. Lo anterior es similar a los procesos esperados, siendo la pérdida de S elemental (12.26%), determinando que el residuo corresponde a un compuesto cercano al  $\text{MoS}_2$  estequiométrico.



**Figura 4.2.** Termogramas de los materiales en atmósfera de Ar (a)ATM, (b)ATM HTM, (c)ATM OTM y (d)ATM DTM.

En las Figuras 4.2 (b-d) se observa que la descomposición térmica de los precursores con cadenas alquílicas es llevada a cabo de manera similar entre ellos: en un solo paso y estabilizándose cerca de los 300°C. Esto indicaría que en la temperatura de descomposición térmica para la síntesis de los electrocatalizadores (350°C), éstos ya habrían sido estabilizados y su composición permanecería constante en atmósfera inerte.

El porcentaje de pérdida de masa permanece en el rango del 62 al 64% en todos los casos. En la Tabla 4.1 se muestra el porcentaje de pérdida de masa teórico si el residuo de la descomposición térmica fuese  $\text{MoS}_2$  estequiométrico, considerando que la molécula de partida en todos los casos era el tiometalato de alquiltrimetilamonio correspondiente sin impurezas. Reportes de la descomposición térmica de otros tiometalatos de tetraalquilamonio han propuesto como ruta de descomposición la eliminación completa del carbón en las moléculas al pasar de los precursores a los catalizadores [86,92], sin embargo, existen diferencias en los termogramas presentados en

dichos reportes y los presentes en este trabajo, además de tratarse de moléculas distintas. La estabilización de masa de los materiales presentes en este trabajo se da a temperaturas más bajas que en las referencias mencionadas. En otros reportes se ha establecido la composición química de materiales obtenidos después de la descomposición térmica de tiometalatos de tetraalquilamonio, utilizando un analizador por combustión acoplado a cromatografía de gases, encontrando carbón todos los casos [93]. Tomando en cuenta a la especie  $\text{MoS}_2$  como residuo teórico y los resultados obtenidos experimentalmente, existen diferencias de un 6%, 7.7% y 7.76% para ATM HTM, ATM OTM y ATM DTM, respectivamente, pudiendo ser restos de especies de carbón entre las capas de  $\text{MoS}_2$  o adsorbido en las superficies. El estudio se fue completado con la descomposición térmica en atmósfera de  $\text{O}_2$ , discutido más adelante.

En el caso del precursor con hierro, el proceso de descomposición es más complicado, como mostrando el termograma en la sección de anexos. La pérdida de masa inicia después de la temperatura ambiente, continuando hasta los  $131^\circ\text{C}$  y posteriormente se observa un cambio de pendiente en la pérdida de masa, el cual parece finalizar cerca de los  $500^\circ\text{C}$  y posteriormente la masa sigue disminuyendo lentamente hasta los  $800^\circ\text{C}$ , demostrando que la presencia de hierro modifica el proceso de descomposición.

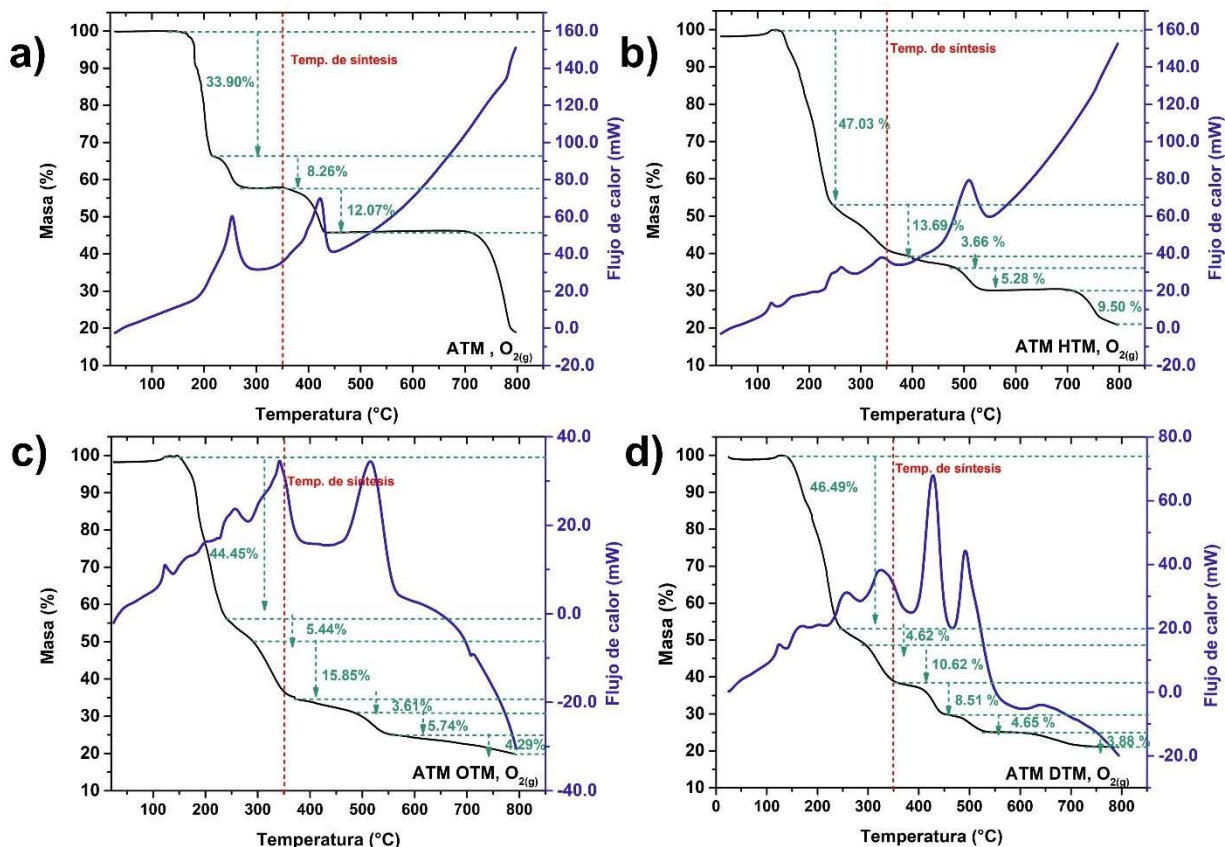
**Tabla 4.1.** Resultados del análisis termogravimétrico de los precursores electrocatalíticos en atmósfera de Ar.

	ATM	ATM HTM	ATM OTM	ATM DTM
T <sub>1</sub>	152.97	158	145	25
T <sub>2</sub>	227.35	356	350	126
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>1</sub> -masa <sub>2</sub> )	31.72	62.76	64.02	1.65
T <sub>3</sub>	227.35	n.a.	n.a.	133
T <sub>4</sub>	367.01	n.a.	n.a.	350
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>3</sub> -masa <sub>4</sub> )	2.89	n.a.	n.a.	64.19
T <sub>5</sub>	367.01	n.a.	n.a.	n.a.
T <sub>6</sub>	500	n.a.	n.a.	n.a.
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>5</sub> -masa <sub>6</sub> )	10.99	n.a.	n.a.	n.a.
Residuo	54.50	37.24	35.98	33.20
Residuo teórico, considerando MoS <sub>2</sub>	61.30	31.24	28.16	25.64

n.a.: no aplicable.

#### 4.1.2.2 Atmósfera de O<sub>2</sub>

El análisis termogravimétrico en atmósfera de oxígeno fue realizado para complementar los estudios realizados en atmósfera inerte e identificar las moléculas fraccionadas en la descomposición térmica de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio, ya que se esperaba que, en este medio, se propicie la oxidación completa del carbón presente en las muestras. Los termogramas obtenidos se presentan la Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Análisis termogravimétrico de los precursores (a)ATM, (b)ATM HTM, (c)ATM OTM y ATM DTM (d) en atmósfera de O<sub>2(g)</sub>.

La descomposición de un tiometalato de amonio, el tiotungstato de amonio se ha reportado en atmósfera de aire [91], en donde existe una etapa en la descomposición, abarcando desde los 260 a 500°C, involucrando la transformación de WS<sub>2</sub> a WO<sub>3</sub>, el cual se vuelve más cristalino entre los 302 y 471°C. Este proceso, además es acompañado de un pico fuertemente exotérmico en el análisis de DTA. En la Figura 4.3(a) se observa la descomposición térmica del material análogo al reportado, el ATM en atmósfera de oxígeno. En este análisis se observa la primera pérdida de masa (33.9%) a partir de los 157.1°C, estabilizándose a los 221°C. Se ha reportado que no existen

diferencias en los primeros pasos de la descomposición térmica del tiotungstato de amonio en atmósferas de aire y de  $N_{2(g)}$  [91], por lo que esta primera pérdida puede estar asociada a la molécula de  $(NH_4)_2S$ , que correspondería a un 26%, además de la presencia de posibles impurezas o exceso de azufre. Posteriormente, se presenta una pérdida de masa del 8.26% desde los 221°C. Finalmente se observan dos pérdidas de masa: una del 12.6%, que correspondería con la salida de azufre elemental y que permanece con una masa estable hasta aproximadamente 700°C. Después de esta temperatura, se origina una última pérdida que corresponde a la sublimación del  $MoO_3$  [94].

Los tiometalatos de alquiltrimetilamonio preparados se descomponen en varias etapas, incluso se observan etapas de descomposición asociadas a oxidaciones después de la temperatura utilizada para la síntesis de los materiales, debido a la oxidación de especies carbonáceas residuales. Los resultados obtenidos en la descomposición son presentados en la Figura 4.3(b-d) y en la Tabla 4.2.

Al realizar la descomposición térmica en atmósfera de oxígeno, y por la naturaleza de los materiales, las posibles pérdidas de masa pueden estar asociadas a moléculas como  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ , sin embargo, debido a la complejidad de las descomposiciones obtenidas, no es posible atribuir moléculas específicas a las pérdidas de masa presentadas, pero puede concluirse que después de la temperatura de síntesis, existen residuos de carbón que presentan fenómenos de oxidación. En los anexos se presentan los porcentajes de pérdida de masa teórica que se llevarían a cabo por algunas moléculas específicas.

**Tabla 4.2.** Procesos resultantes de la descomposición térmica de los precursores en atmósfera de oxígeno.

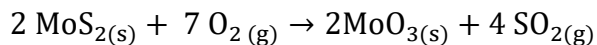
	<b>ATM</b>	<b>ATM HTM</b>	<b>ATM OTM</b>	<b>ATM DTM</b>
T <sub>1</sub> (°C)	157.1	144.10	150.90	134.10
T <sub>2</sub> (°C)	221.92	246.88	239.29	251.86
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>1</sub> -masa <sub>2</sub> )	33.90	47.03	44.45	46.49
T <sub>3</sub> (°C)	221.92	244.53	239.29	251.86
T <sub>4</sub> (°C)	280.53	394.19	293.00	294.15
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>3</sub> -masa <sub>4</sub> )	8.26	13.69	5.44	4.62
T <sub>5</sub> (°C)	357.78	394.19	293.00	294.15
T <sub>6</sub> (°C)	429.62	489.76	375.24	352.13
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>5</sub> -masa <sub>6</sub> )	12.6	3.66	15.85	10.62
T <sub>7</sub> (°C)	701.22	489.79	375.24	352.13
T <sub>8</sub> (°C)	795.09	535.61	489.77	460.66
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>7</sub> -masa <sub>8</sub> )	26.781	5.28	3.61	8.51
T <sub>9</sub> (°C)	n.a.	702.38	489.77	460.66
T <sub>10</sub> (°C)	n.a.	800.00	561.05	535.08
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>9</sub> -masa <sub>10</sub> )	n.a.	9.50	5.74	5.65
T <sub>11</sub> (°C)	n.a.	n.a.	578.36	612.86
T <sub>12</sub> (°C)	n.a.	n.a.	800.00	727.55
$\Delta$ masa (%) (masa <sub>11</sub> -masa <sub>12</sub> )	n.a.	n.a.	4.29	3.88
Residuo experimental a 800°C (%)	19.09	21.602	18.83	21.09
Residuo teórico, MoO <sub>3</sub> (%)	55.54	28.11	25.34	23.07

## 4.2 Caracterización de electrocatalizadores

### 4.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Ha sido reportado para sistemas similares que la descomposición térmica de los precursores se lleva a cabo entre los 200 y 300°C en atmósfera de N<sub>2</sub> [95], sin observarse cambios de masa a temperaturas más elevadas. Por lo que después del tratamiento térmico para la obtención de los electrocatalizadores se espera que se formen los sulfuros correspondientes, con la posibilidad de contener carbón residual.

El análisis termogravimétrico fue empleado para obtener una aproximación de la cantidad de carbón presente en los materiales obtenidos a partir de la descomposición térmica de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio [96]. Se realizó la descomposición térmica de las muestras en atmósfera de aire desde la temperatura ambiente hasta los 700°C, con la finalidad de obtener MoO<sub>3</sub> como residuo de acuerdo con la siguiente reacción [97,98]:

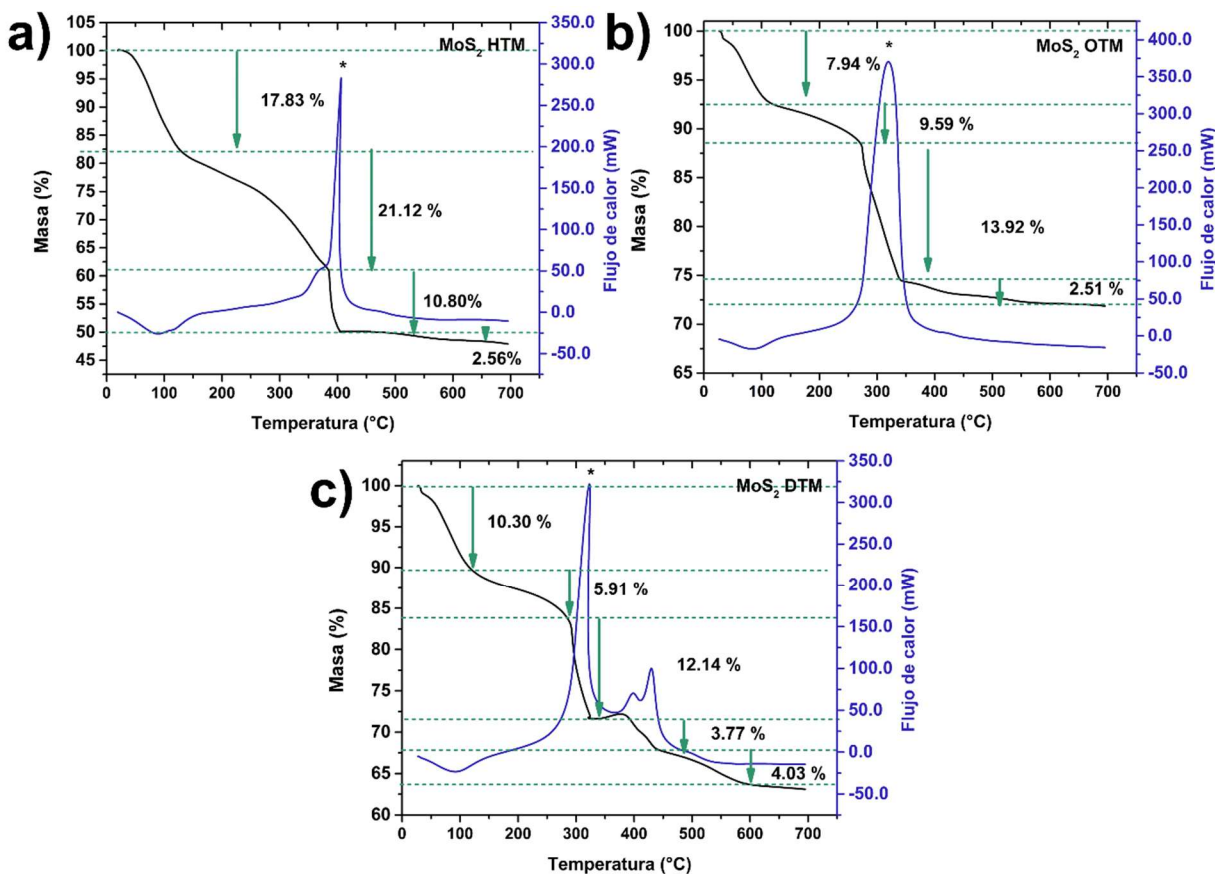


Se esperaría que el carbón presente en las muestras se oxide completamente debido a la presencia de oxígeno del aire, alrededor de los 600°C generando CO<sub>2</sub>.

La descomposición de MoS<sub>2</sub> en aire ha sido reportada por diversos grupos para probar la estabilidad de dicho material. La pérdida de masa correspondiente a la transición de MoS<sub>2</sub> a MoO<sub>3</sub> se reporta en temperaturas cercanas a los 300°C, terminando alrededor de los 590 a 600°C, acompañada de un pico de DSC notablemente exotérmico [99].

En los materiales medidos, se observan pérdidas de masa graduales desde el inicio de los termogramas a temperatura ambiente. En todos los casos, se consideró que el porcentaje de pérdida de masa hasta alrededor de los 130°C corresponde a un exceso de humedad presente en las muestras, observándose como un primer paso en la descomposición de los materiales. Posteriormente se muestran pérdidas de masa adicionales en todos los materiales, mostrando los termogramas acompañados de las curvas de DSC en la Figura 4.4.

El contenido de carbón fue determinado considerando MoO<sub>3</sub> como residuo y compensación por el porcentaje de humedad, esto se presenta en la Tabla 4.4.



**Figura 4.4.** Análisis termogravimétrico de los sulfuros obtenidos a partir de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio en atmósfera de oxígeno. a) MoS<sub>2</sub> HTM, b) MoS<sub>2</sub> OTM y c) MoS<sub>2</sub> DTM.

La mayor pérdida de masa de los materiales estudiados se registró para el MoS<sub>2</sub> HTM. Esto podría indicar que la muestra presentaba un elevado contenido de carbón en la descomposición o que en el momento de la descomposición térmica no se obtuvo MoS<sub>2</sub> como producto, quedando productos intermedios que continuaron transformándose en el análisis termogravimétrico, por lo que sería este un material más inestable, en comparación con los demás. En el caso de los materiales MoS<sub>2</sub> OTM y MoS<sub>2</sub> DTM, sí existe una correlación proporcional de la cantidad de carbón en los precursores calculada con la cantidad presente en los electrocatalizadores a partir de los resultados presentados.

**Tabla 4.3.** Resultados obtenidos a partir del análisis por TGA de los electrocatalizadores en atmósfera de oxígeno.

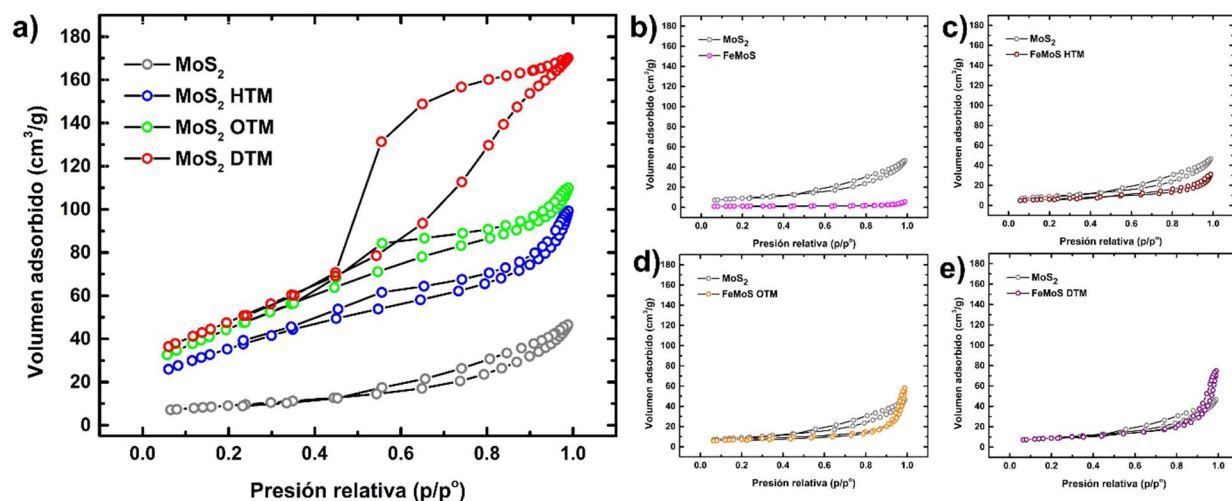
	<b>MoS<sub>2</sub> HTM</b>	<b>MoS<sub>2</sub> OTM</b>	<b>MoS<sub>2</sub> DTM</b>
<b>T<sub>1</sub></b>	19.45	26.50	27.14
m <sub>1</sub> (%)	100.00	100.00	100.00
<b>T<sub>2</sub></b>	131.00	111.40	123.49
m <sub>2</sub> (%)	81.91	92.78	89.55
$\Delta m(1-2)$	18.09	7.21	10.44
<b>T<sub>3</sub></b>	383.47	268.88	271.10
m <sub>3</sub> (%)	58.68	88.67	84.89
$\Delta m(2-3)$	23.23	4.109	4.66
<b>T<sub>4</sub></b>	404.52	344.93	326.26
m <sub>4</sub> (%)	50.07	74.39	71.63
$\Delta m(3-4)$	8.62	14.28	13.63
<b>T<sub>5</sub></b>	694.77	694.62	440.80
m <sub>5</sub> (%)	47.91	71.85	67.91
$\Delta m(4-5)$	2.137	2.53	3.71
<b>T<sub>6</sub></b>	n. a	n. a.	694.98
m <sub>6</sub> (%)	n. a.	n. a.	63.09
$\Delta m(6-6)$	n. a	n. a	4.81

**Tabla 4.4.** Porcentaje de carbón presente en los materiales calculado a partir de los datos de TGA

<b>Material</b>	<b>Porcentaje de residuo (%)</b>	<b>Porcentaje de carbón calculado (%wt.)</b>
MoS <sub>2</sub> HTM	47.91	23.99
MoS <sub>2</sub> OTM	71.85	10.20
MoS <sub>2</sub> DTM	63.09	18.99

#### 4.2.2 Área superficial BET y distribución de tamaño de poro BJH

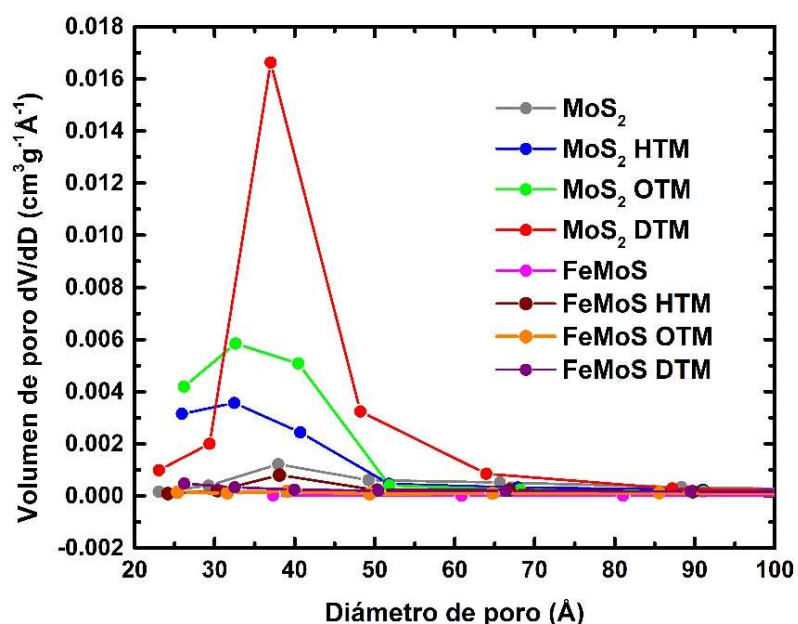
Las isothermas de adsorción y desorción de los materiales obtenidos, se encuentran en la Figura 4.5, en donde las isothermas de los electrocatalizadores obtenidos de tiomolibdatos de amonio modificados presentan diferencias con respecto a la de  $\text{MoS}_2$ . Los electrocatalizadores obtenidos a partir de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio contrastándose con  $\text{MoS}_2$ , mostrados en la Figura 4.5a, presentan isothermas clasificadas como tipo IV, con una histéresis tipo H2 asociada a el fenómeno de condensación capilar en adsorbentes mesoporosos [100], lo cual es confirmado con la distribución de diámetro de poro centrada en un rango de 20 a 40 Å (mostrada en la Figura 4.6 para todos los materiales). En el caso del material  $\text{MoS}_2$  se observa una curva de histéresis tipo H4 la cual está asociada a materiales con poros en forma de ranura.



**Figura 4.5.** Isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores a)  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  HTM,  $\text{MoS}_2$  OTM y  $\text{MoS}_2$  DTM. Comparación entre las isothermas de a)  $\text{MoS}_2$  vs. FeMoS, b)  $\text{MoS}_2$  vs. FeMoS HTM, b)  $\text{MoS}_2$  vs. FeMoS OTM, c)  $\text{MoS}_2$  vs. FeMoS DTM.

Se observa un aumento en los valores de área superficial conforme aumenta la cantidad de carbón en los precursores usados, mostrados en la Tabla 4.5, siendo hasta 5 veces mayor al comparar  $\text{MoS}_2$  OTM con el material de referencia  $\text{MoS}_2$  y un poco más de cinco veces mayor al comparar este mismo con  $\text{MoS}_2$  DTM. Esto está relacionado a la salida de las especies carbonáceas en la descomposición térmica; al haber un mayor contenido de carbón es probable que la proporción que salga sea mayor y se genere un sistema poroso más desarrollado. Concordando con esto, se presenta un aumento en el volumen total de poro de los materiales en el mismo orden  $\text{MoS}_2 < \text{MoS}_2 \text{ HTM} < \text{MoS}_2 \text{ OTM} < \text{MoS}_2 \text{ DTM}$ , llamando la atención que a pesar de que la

diferencia de área superficial entre MoS<sub>2</sub> OTM y MoS<sub>2</sub> DTM no es tan marcada, la diferencia de su volumen total de poro es considerable, teniendo 0.165 y 0.261 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. La distribución de diámetro de poro de los materiales MoS<sub>2</sub> HTM y MoS<sub>2</sub> OTM se centra casi de manera equitativa entre diámetros de 20 a 50 Å, mientras que en el material MoS<sub>2</sub> DTM se ve una tendencia marcada hacia 40 Å, como se muestra en la Figura 4.6.



**Figura 4.6** Distribución de diámetro de poro a partir del modelo de BJH de los electrocatalizadores preparados.

Para los materiales obtenidos a partir de tiomolibdatos modificados con hierro, las curvas de histéresis se ven notablemente más cerradas al compararse con el MoS<sub>2</sub> (Figura 4.5 c-e), sin embargo también se clasifican como tipo IV y en el caso FeMoS (Figura 4.5b), se mostró la menor cantidad de gas adsorbido y una baja área superficial BET. Se presentaron curvas de histéresis tipo H4 para el material FeMoS HTM y H3 para los materiales, FeMoS OTM y FeMoS DTM, ambas asociadas a poros en forma de ranura. En el caso de los materiales con curva H3 no se ve un límite de adsorción a altas presiones relativas y este fenómeno se asocia a agregados de partículas laminares dando lugar a poros en forma de ranura. La disminución en la cantidad de gas adsorbido, el área superficial y el volumen total de poro indicaría que el producto de reacción cuando se añade hierro es diferente a los sulfuros modificados únicamente con cadenas alquílicas, existiendo la

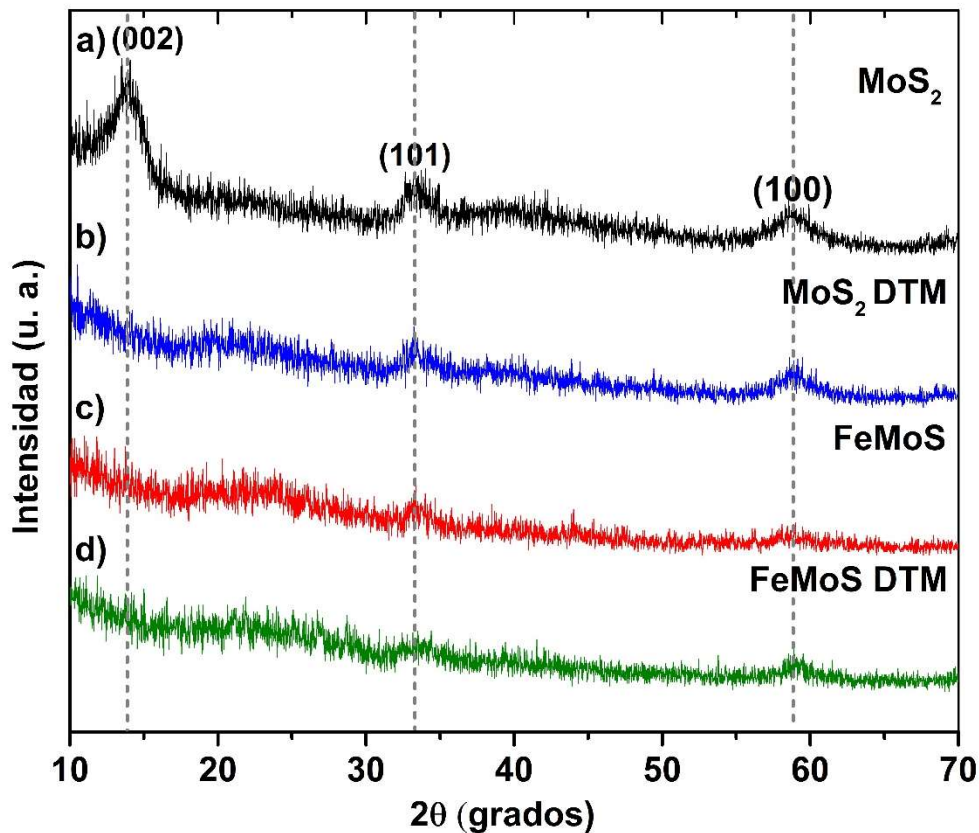
posibilidad de que el hierro se encuentre disperso en la superficie. Esto se ha visto en materiales similares al ser promovidos por otros metales de transición [101].

**Tabla 4.5.** Resultados de área superficial BET y volumen total de poro.

<b>Material</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen total de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
MoS <sub>2</sub>	32.756	0.069
MoS <sub>2</sub> HTM	131.701	0.146
MoS <sub>2</sub> OTM	167.861	0.165
MoS <sub>2</sub> DTM	177.405	0.261
FeMoS	4.185	0.008
FeMoS HTM	22.460	0.049
FeMoS OTM	25.178	0.088
FeMoS DTM	30.953	0.117

#### 4.2.3 Difractometría de Rayos X (XRD)

Las muestras MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> DTM, FeMoS y FeMoS DTM fueron analizadas como materiales representativos, basándose en los resultados de las pruebas electroquímicas correspondientes, mostradas más adelante. Los difractogramas se presentan en la Figura 4.7, notando las características de materiales pobremente cristalinos, como ha sido reportado para este tipo de materiales [59]. En el caso de MoS<sub>2</sub>, se observa como principal reflexión en  $2\theta=13.93^\circ$ , correspondiente a la familia de planos (002). La intensidad de esta reflexión está asociada con el apilamiento de capas de MoS<sub>2</sub> en el eje “c”. En esta muestra, además se observan reflexiones en valores de  $2\theta= 33.39^\circ$  y  $58.84^\circ$ , correspondiendo a los planos (101) y (100) de la fase 2H de MoS<sub>2</sub>, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 87-2416.



**Figura 4.7.** Difractogramas de rayos X de los electrocatalizadores MoS<sub>2</sub> (a), MoS<sub>2</sub> DTM (b), FeMoS (c) y FeMoS DTM (d).

En el caso del material MoS<sub>2</sub> DTM, la reflexión de los planos (002) se encuentra notablemente atenuada, en comparación con la muestra MoS<sub>2</sub>, indicando una disminución en el apilamiento en la dirección del eje “c” importante en la muestra, debido a la descomposición

térmica en la presencia de carbón proveniente de las cadenas alquílicas, confiriendo a los materiales una alta dispersión, generando cristalitas con apenas pocas capas atómicas [74]. Este efecto ha sido observado en materiales similares [40,59]. En el caso de los materiales FeMoS y FeMoS DTM se observa el mismo efecto además de verse atenuadas las reflexiones correspondientes a los planos (101) y (100). No se distinguen reflexiones adicionales debido a la presencia de hierro, posiblemente debido a que en estos materiales el hierro o las fases formadas con hierro se encuentran de forma muy dispersa.

En el caso de los materiales MoS<sub>2</sub> DTM, FeMoS y FeMoS DTM podría decirse que su carácter amorfo es más notorio que en el material MoS<sub>2</sub>, ya que, especialmente en el último, apenas se distinguen las reflexiones correspondientes al MoS<sub>2</sub>. No se distinguieron reflexiones asociadas a los óxidos de molibdeno.

#### 4.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los materiales MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> DTM, FeMoS y FeMoS DTM fueron estudiados por XPS para conocer la naturaleza química de sus componentes a nivel de superficie, además de estimar la proporción atómica de los mismos. En todos los materiales fueron detectados Mo, S, C y O, mientras que en los materiales FeMoS y FeMoS DTM adicionalmente se presenta una señal para Fe, lo anterior se muestra en la sección de anexos en el espectro general los cuatro materiales.

La composición atómica a partir de los espectros generales se presenta en la Tabla 4.6. En todos los casos se reportaron porcentajes importantes de oxígeno, lo cual puede deberse a la exposición de los materiales al ambiente en el transcurso de su preparación a su caracterización, además del método de síntesis a partir de los precursores utilizados y la tendencia de los componentes de las muestras a oxidarse. Existe un incremento en el porcentaje de oxígeno conforme se modifica el precursor electrocatalítico, ya sea por la adición de cadenas alquílicas o de hierro como promotor, concordando con reportes de materiales similares [59]. Al comparar los materiales MoS<sub>2</sub> DTM y FeMoS DTM con las demás muestras, cuyos precursores poseían cadenas alquílicas, al no incrementar significativamente la cantidad de C con respecto a la de oxígeno, pero sin incrementarse de manera importante el oxígeno, puede indicarse que la adición de estas cadenas propicia, además de la formación de especies de C-O, la formación de especies oxidadas de Mo y de S y en estos materiales se descarta una tendencia de un mayor contenido de carbón superficial al agregar carbón a los precursores, de acuerdo a la Tabla 4.6. En el caso de los materiales con hierro, el porcentaje de este elemento detectado en la superficie es bajo, así que además de formarse especies Fe-O, la presencia de hierro también propicia oxidación del Mo y S, comparando el porcentaje de oxígeno entre los materiales MoS<sub>2</sub> y FeMoS. Es importante notar que la cantidad relativa de carbón en la superficie del material MoS<sub>2</sub> DTM mostrada en la Tabla 4.6 es muy similar a la obtenida en el análisis por TGA del electrocatalizador en atmósfera de oxígeno.

Las relaciones atómicas de S/Mo de los materiales MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub> DTM son 1.60 y 1.79, lo cual concuerda con este tipo de materiales, siendo un valor cercano al esperado [59]. Cuando los materiales poseen hierro, se observa una disminución importante de la cantidad de Mo superficial, por lo que al obtener las relaciones S/Mo, resultan en 2.0 y 3.59 para FeMoS y FeMoS DTM, respectivamente, pudiendo significar que el azufre no está coordinado únicamente con Mo, al ser

esta relación es muy elevada. En este caso, el S también podría estar coordinado con el Fe y oxígeno.

En el caso de las proporciones de hierro superficial, la relación atómica esperada Fe/Mo es igual a 1. Sin embargo, en los materiales FeMoS y FeMoS DTM las relaciones detectadas fueron de 0.38 y 0.36, respectivamente, mostrando que, a nivel superficial, existe una deficiencia de hierro, además de que este pudiese encontrarse coordinado con oxígeno.

**Tabla 4.6.** Porcentaje atómico obtenido a partir de los espectros generales de XPS.

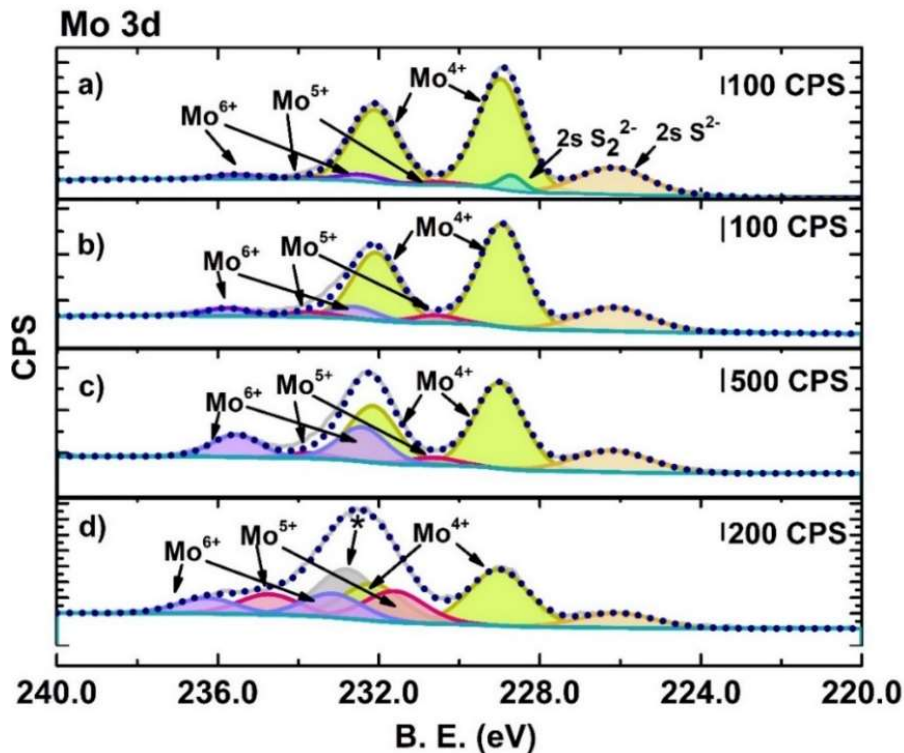
Porcentaje atómico	%C 1s	%Mo 3d	%S 2p	%O 1s	%Fe 2p
<b>MoS<sub>2</sub></b>	24.96	22.17	35.48	17.39	n. a.
<b>MoS<sub>2</sub> DTM</b>	17.83	16.25	29.12	36.79	n. a.
<b>FeMoS</b>	29.82	8.06	16.17	42.90	3.06
<b>FeMoS DTM</b>	21.21	4.32	15.55	57.28	1.54

n. a.: no aplicable

Para identificar los estados de oxidación de las especies presentes en la superficie de los materiales, se presentan los espectros de alta resolución de los elementos Mo, S, C, O, además de Fe en los últimos dos materiales. Fue realizada la descomposición de las especies utilizando líneas Gaussianas-Lorentzianas (GL30), después de la extracción de un fondo tipo Shirley. Las posiciones de los componentes encontrados se presentan en la Tabla 4.7.

La descomposición de la señal de alta resolución de Mo 3d del material MoS<sub>2</sub> (Figura 4.8(a)) demostró coexisten en el material las especies Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup> y Mo<sup>6+</sup>, representadas con dobletes en las posiciones de energía de amarre de Mo 3d<sub>5/2</sub> de 228.98, 230.58 y 232.42 eV, respectivamente mientras que la señal para Mo 3d<sub>3/2</sub> se observó con un ΔB.E. de 3.13 eV para todos los casos. Lo anterior indica que las fases presentes son el disulfuro, donde el Mo se encuentra con un estado de oxidación 4+, una especie intermedia entre el sulfuro y óxido (oxisulfurada) con una valencia de 5+, además de estar presente el trióxido de molibdeno con una valencia de 6+, como es reportado para este tipo de materiales [59,102–104]. Además, en el espectro son observadas dos señales de contribución de S 2s en la forma S<sup>2-</sup> y S<sub>2</sub><sup>2-</sup> en las posiciones 226.17 y 228.69 eV, respectivamente [105]. En el caso del material MoS<sub>2</sub> DTM (Figura 2.15(b)), las mismas especies de Mo fueron

observadas, con las posiciones de Mo 3d<sub>5/2</sub> en 228.95, 230.27 y 232.41 eV, mostrando un ligero corrimiento hacia menor B.E. con respecto al material MoS<sub>2</sub>, además de observar una señal de S 2s en 226.16 eV. En el caso de FeMoS (Figura 4.8(c)), las posiciones de las señales de las distintas especies mencionadas aparecieron a mayor B.E., en el caso de Mo<sup>4+</sup> localizándose en 229.02 eV y 232.15 eV para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Mo<sub>3/2</sub>, respectivamente, mientras que la posición de Mo 3d<sub>5/2</sub> para Mo<sup>5+</sup> fue observada en 230.96 eV y en 232.58 eV para Mo<sup>6+</sup>, esto podría indicar la existencia de modificaciones electrónicas en el molibdeno debido a la presencia de hierro y ha sido reportado por otros autores [69]. En la muestra FeMoS DTM (Figura 4.8(d)) el corrimiento de las especies a mayores valores de energía de amarre también fue observado, además de identificarse la presencia de un componente intermedio entre la posición de Mo<sup>5+</sup> y Mo<sup>6+</sup> 3d<sub>5/2</sub>, posicionado en 232.79 eV, marcada con un asterisco (\*). La contribución de especies con valencia intermedia se ha visto reportada en algunos casos, en forma de un componente [106] y en este caso puede deberse a la presencia de distintas especies oxisulfuradas.

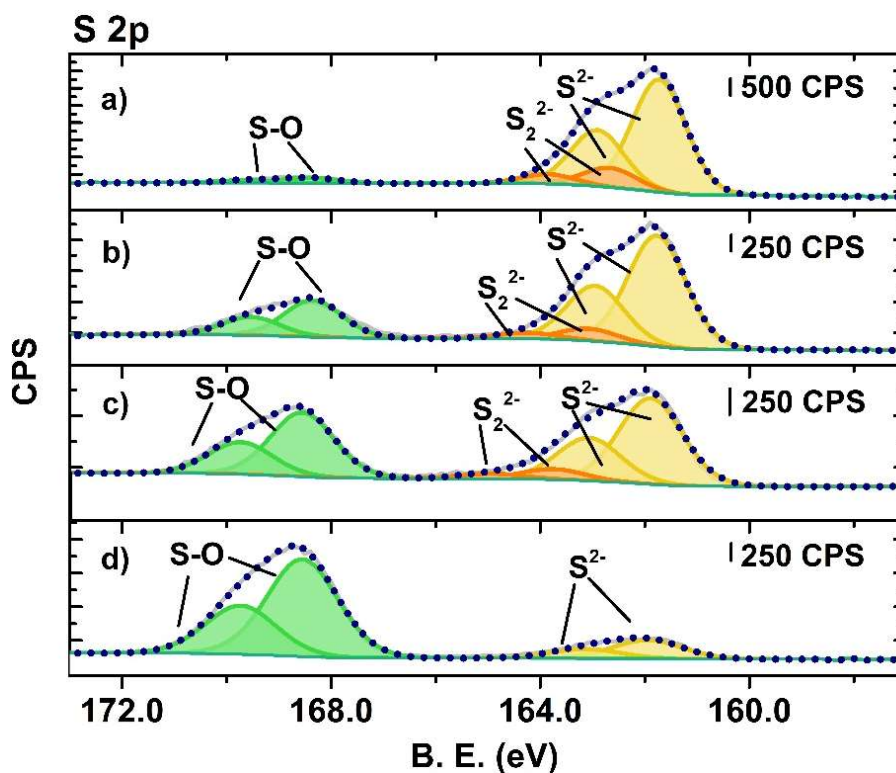


**Figura 4.8.** Descomposición de los espectros de alta resolución de Mo 3d. a) MoS<sub>2</sub>, b) MoS<sub>2</sub> DTM, c) FeMoS, d) FeMoS DTM.

Al comparar las especies observadas, de acuerdo con el porcentaje relativo mostrado en la Tabla 4.8, en los materiales MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> DTM y FeMoS predomina la especie sulfurada Mo<sup>4+</sup>,

mientras que en el material FeMoS DTM, predomina la suma de las especies intermedias oxisulfuradas  $\text{Mo}^{5+}$  y (\*). Se observa además, que la cantidad relativa de especie oxidada  $\text{Mo}^{6+}$  incrementa en los materiales que presentan hierro, incrementando en el orden ascendente:  $\text{MoS}_2 < \text{MoS}_2 \text{ DTM} < \text{FeMoS DTM} < \text{FeMoS}$ .

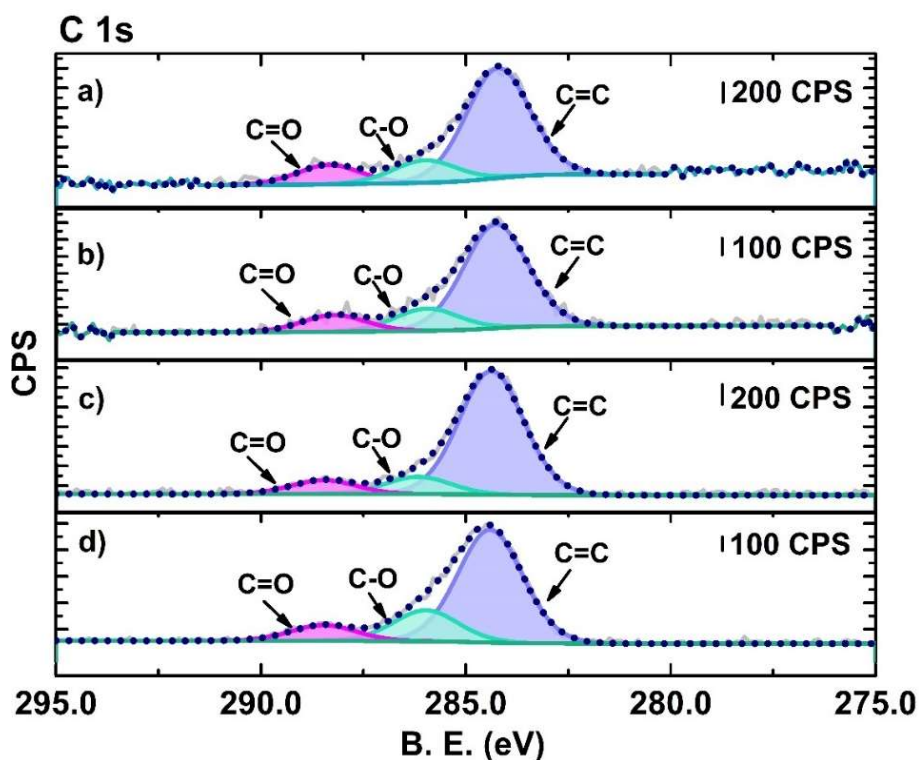
Para las señales de S 2p, en la Figura 4.9, la descomposición mostró la presencia de tres dobletes con un  $\Delta\text{B.E.}$  de 1.18 eV entre S  $2p_{3/2}$  y S  $2p_{1/2}$ . La señal a menor B. E. con una posición de 161.73 eV para S  $2p_{3/2}$  en el material  $\text{MoS}_2$  (Figura 4.9(a)), corresponde a la presencia de  $\text{S}^{2-}$  [107], asociada al disulfuro de molibdeno, mientras que la señal en 162.67 eV corresponde a la presencia de iones  $\text{S}_2^{2-}$ , los cuales se han asociado con puentes disulfuro, los cuales al ser sitios insaturados, han sido reportados como sitios altamente activos hacia la HER [108], también pueden asociarse a especies oxisulfuradas [104,109]. A mayores energías de amarre se observa la presencia de otra señal entre los valores de 168.4 a 169.6 entre los distintos materiales para S  $2p_{3/2}$ . Se observa que esta señal crece conforme se modifica el  $\text{MoS}_2$ , tanto con la adición de cadenas alquílicas en el precursor, y potenciándose más cuando el hierro está presente, llegando a ser el componente mayoritario de la descomposición del material FeMoS DTM. Esta señal se asocia a



**Figura 4.9.** Descomposición de la señal de alta resolución de S 2p. a)  $\text{MoS}_2$ , b)  $\text{MoS}_2 \text{ DTM}$ , c)  $\text{FeMoS}$ , d)  $\text{FeMoS DTM}$ .

distintas especies oxisulfuradas (S-O) presentes en la muestra, lo cual concuerda con la descomposición de la señal de Mo.

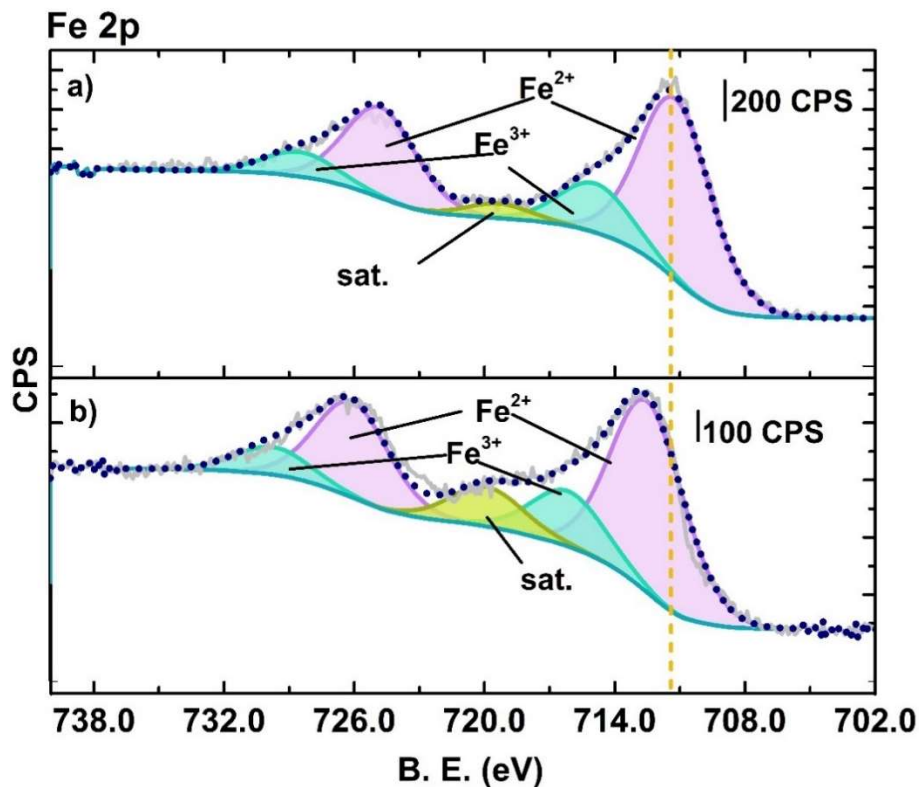
En el caso del carbón, éste fue detectado en todos los materiales a nivel superficial. Las fuentes de este elemento pueden ser la presencia de residuos del disolvente utilizado para la descomposición térmica, además de la adición de grupos alquílicos en los precursores, como es el caso de los materiales MoS<sub>2</sub> DTM y FeMoS<sub>2</sub> DTM. La descomposición de la señal de alta resolución es presentada en la Figura 4.10. En todos los casos, se observó un pico centrado en  $284.3 \pm 0.1$  eV, posicionándose en 284.3 eV para el material MoS<sub>2</sub>, 284.2 eV para MoS<sub>2</sub> DTM, y en 284.4 eV para los materiales FeMoS y FeMoS DTM, dicho pico se extendió asimétricamente hasta energías de amarre cercanas a los 290 eV. La descomposición de la señal demostró que el componente mayoritario es el carbón grafitico C=C, posicionándose en 284.2 eV para MoS<sub>2</sub>, 284.3 eV para MoS<sub>2</sub> DTM y 284.4 eV para FeMoS y FeMoS DTM. Se determinó la presencia de especies C-O en 286.0 eV para MoS<sub>2</sub>, 285.95 para MoS<sub>2</sub> DTM, 286.2 para FeMoS y 286.0 para FeMoS DTM. Además se observó un tercer componente a mayores energías, centrado en 288.3 eV para



**Figura 4.10.** Descomposición de la señal de alta resolución de C 1s. a) MoS<sub>2</sub>, b) MoS<sub>2</sub> DTM, c) FeMoS, d) FeMoS DTM.

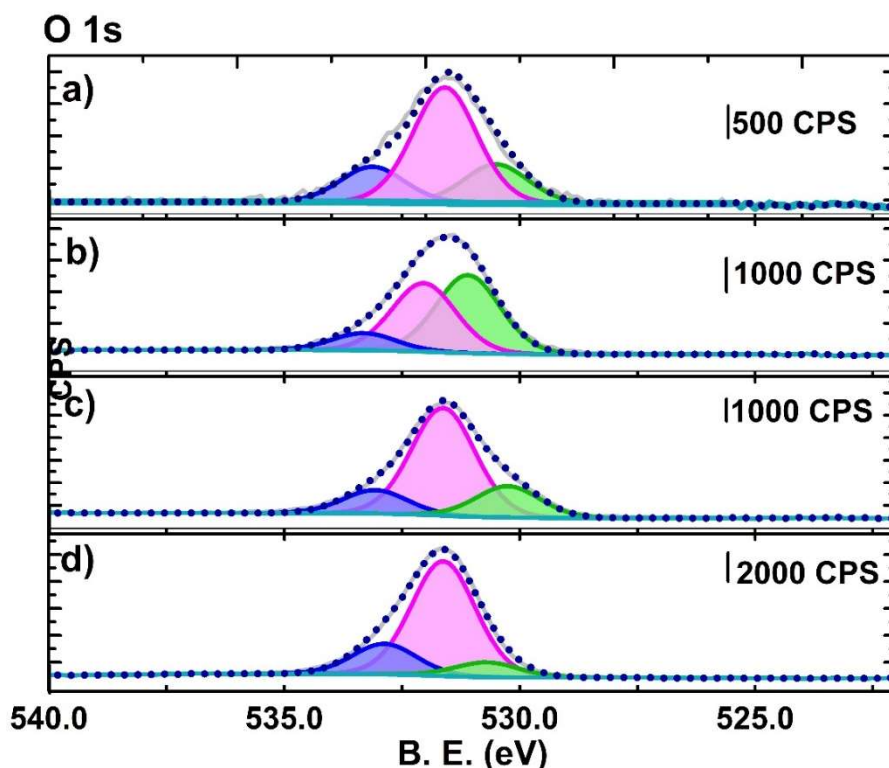
MoS<sub>2</sub>, 288.2 eV para MoS<sub>2</sub> DTM, y 288.5 eV para FeMoS y FeMoS DTM, posiblemente debido a la presencia de especies carbonílicas [110].

La señal de Fe 2p, mostrada en la Figura 4.11 fue analizada en los materiales FeMoS y FeMoS DTM. En el primero, la descomposición mostró una señal centrada en 711.2 eV para Fe 2p<sub>3/2</sub>, con un  $\Delta$ B.E. de 13.6 eV para Fe 2p<sub>1/2</sub>. Las señales fueron atribuidas a la presencia de especies de Fe<sup>+2</sup>, formando especies oxisulfuradas, FeS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. La otra señal detectada se posicionó en 714.9 eV, posiblemente debido a la presencia de especies Fe<sup>3+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, relacionadas con el anión [109,111]. Adicionalmente, fue visible un pico satélite posicionado en 719.3 eV, como es reportado para la presencia de Fe<sup>3+</sup> [112]. En el caso del material FeMoS DTM se observaron las mismas señales en la descomposición, sin embargo existe un corrimiento de los picos hacia mayores energías en comparación con el material FeMoS, como se muestra en la Tabla 4.7, indicando modificaciones electrónicas en el Fe presente en el material con respecto a la muestra FeMoS [113].



**Figura 4.11.** Descomposición de la señal de Fe 2p de los materiales preparados a) FeMoS, b) FeMoS DTM.

Las señales de O 1s se encontraron centradas en 531.6, 531.4, 531.5 y 531.6 eV para los materiales MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> DTM, FeMoS y FeMoS DTM, respectivamente. Su descomposición, mostrada en la Figura 4.12 dio lugar a un componente principal, centrado en 531.59 eV MoS<sub>2</sub> 531.1 eV para MoS<sub>2</sub> DTM y 531.6 eV para los materiales FeMoS y FeMoS DTM, pudiendo atribuirse a la presencia de especies Mo-O, Fe-O, C-O, S-O [114]. Además de los dos componentes mencionados, se localizó un componente a menores energías, centrado en 530.14 eV, el cual puede ser atribuido a la presencia de especies oxidadas de hierro [115] en los materiales FeMoS y FeMoS DTM. Por último, el componente a energías alrededor de 533 eV puede deberse a las especies de carbón oxidadas [116].



**Figura 4.12.** Descomposición de la señal de alta resolución de O 1s. a) MoS<sub>2</sub>, b) MoS<sub>2</sub> DTM, c) FeMoS, d) FeMoS DTM.

**Tabla. 4.7.** Posiciones observadas para las especies determinadas a partir de la descomposición de las ventanas de alta resolución.

<b>Señal</b>	<b>MoS<sub>2</sub> B. E. (eV)</b>	<b>MoS<sub>2</sub> DTM B. E. (eV)</b>	<b>FeMoS B. E. (eV)</b>	<b>FeMoS DTM B. E. (eV)</b>
<b>Mo<sup>4+</sup>, Mo 3d<sub>5/2</sub></b>	228.98	228.95	229.02	229.02
<b>Mo<sup>5+</sup> Mo 3d<sub>5/2</sub></b>	230.58	230.37	230.96	231.60
<b>Mo<sup>6+</sup> Mo 3d<sub>5/2</sub></b>	232.42	232.41	232.58	233.14
<b>Mo intermedio</b>	n. a.	n. a.	n. a.	232.79
<b>S<sup>2-</sup> 2s</b>	226.17	226.19	226.20	226.13
<b>S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 2s</b>	228.69	228.79	n.a	n.a.
<b>S<sup>2-</sup> S 2p<sub>3/2</sub></b>	161.73	161.77	161.89	161.95
<b>S<sub>2</sub><sup>2-</sup> S 2p<sub>3/2</sub></b>	162.67	163.07	163.75	n. a.
<b>S-O S 2p<sub>3/2</sub></b>	168.41	168.35	168.55	168.55
<b>C=C C 1s</b>	284.21	284.27	284.37	284.41
<b>C-O C 1s</b>	286.00	285.95	286.16	285.98
<b>C=O C 1s</b>	288.35	288.22	288.47	288.47
<b>O 1s</b>	530.51	531.10	530.25	530.70
<b>O 1s</b>	531.59	532.04	531.63	631.63
	533.13	533.31	533.63	532.87
<b>Fe<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub></b>	n. a.	n. a.	711.18	712.48
<b>Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub></b>	n. a.	n. a.	714.90	716.17
<b>Sat.</b>	n. a.	n. a.	719.35	719.92

n.a.= no aplicable

**Tabla 4.8.** Porcentaje atómico de las especies encontradas en el análisis de descomposición de las señales de alta resolución

Especie		MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> DTM	FeMoS	FeMoS DTM
Mo (%at.)	4+	<b>90.77</b>	<b>84.20</b>	<b>67.45</b>	<b>36.93</b>
	5+	3.47	6.04	6.02	<b>20.47</b>
	6+	5.76	6.02	26.53	15.6
	Intermedio	n. a.	n. a.	n. a.	<b>19.56</b>
S (%at.)	S <sup>2-</sup>	<b>81.61</b>	<b>69.36</b>	<b>53.49</b>	16.15
	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	14.19	7.62	6.51	n. a.
	S-O	4.20	23.02	40.00	<b>83.86</b>
Fe (%at.)	2+	n. a.	n. a.	<b>78.69</b>	<b>77.60</b>
	3+	n. a.	n. a.	21.31	22.40
C (%at.)	C=C	<b>72.37</b>	<b>72.67</b>	<b>79.77</b>	<b>70.59</b>
	C-O	14.80	15.64	11.24	19.47
	C=O	12.83	11.76	8.98	9.94

### 4.3 Estudios electroquímicos

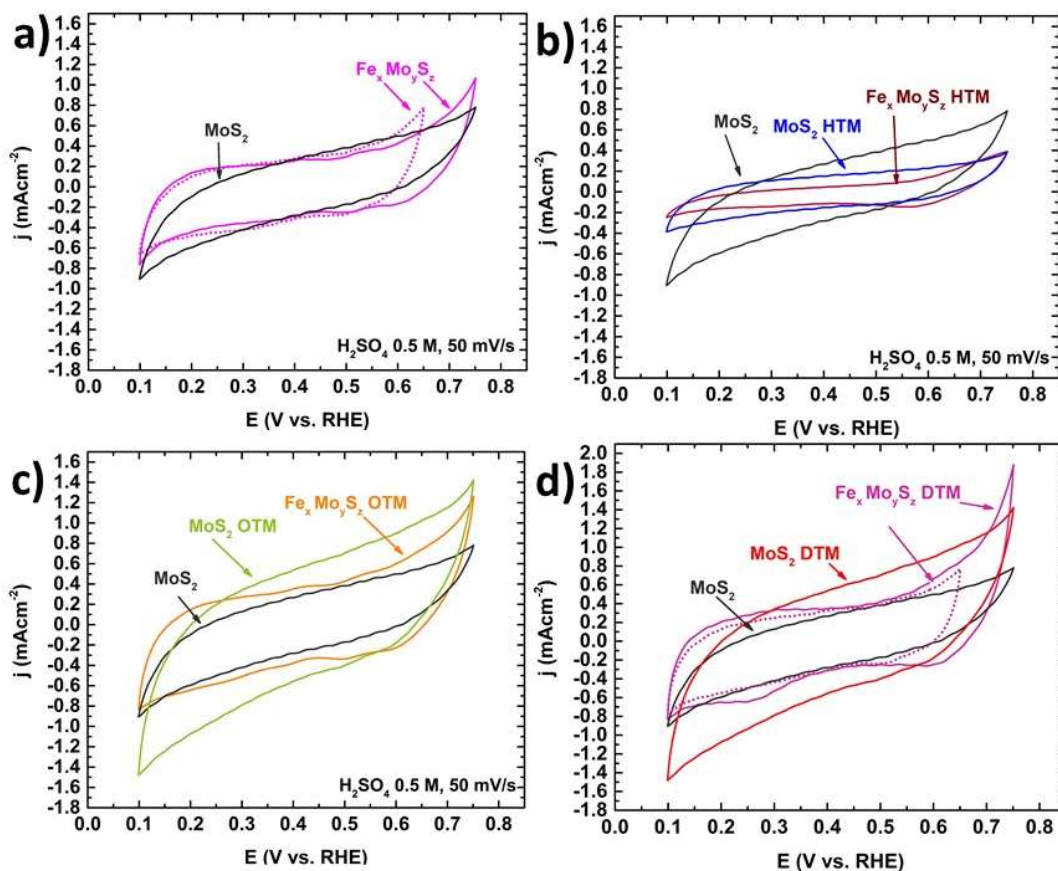
#### 4.3.1 Electroquímica de superficie

Con el fin de estudiar electrocatalíticamente una superficie electroquímica limpia y estable, los materiales preparados fueron tratados con voltametría cíclica, limitando el rango de potencial en valores donde no se presentan cambios importantes en la superficie. En la Figura 4.13 se muestran las curvas de voltametría cíclica obtenidas después de la estabilización electroquímica de la superficie con una ventana de potencial de 0.1 hasta 0.75 V (RHE) en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito. Adicionalmente, en los materiales en los que estaba presente el hierro en su preparación, se realizó una activación de superficie limitándose en 0.65 V (RHE) para conocer si existía algún efecto en la superficie que afectara su actividad electrocatalítica, basándose en el diagrama de Pourbaix mostrado en los anexos.

Las curvas de electroquímica de superficie obtenidas después de la activación, mostradas en la 4.13a contrastan los cambios entre los materiales  $\text{MoS}_2$  y  $\text{FeMoS}$  con las dos activaciones mencionadas, mientras que las Figuras 4.13b-4.13d se presentan agrupadas según los sustituyentes alquílicos utilizados en la preparación de sus precursores. En el caso del  $\text{MoS}_2$  (4.13a, curva negra) no se presentan picos distintivos de corriente farádica en las regiones de oxidación ni reducción. Lo mismo sucede con el material  $\text{FeMoS}$  (4.13a, curva violeta), solo se observa un aumento en la onda de la región de potencial de oxidación límite, comparando la activación hasta 0.65 V (línea punteada) y luego a 0.75 V (línea sólida), posiblemente debiéndose al paso de la especie  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , basado en el diagrama de Pourbaix de los anexos.

Al comparar la superficie del  $\text{MoS}_2$  con el  $\text{MoS}_2$  HTM (Figura 4.13b) se observa una disminución de la corriente capacitiva para el segundo material dentro del rango de potencial estudiado, sin modificar la forma de la curva. En el material  $\text{FeMoS}$  HTM se observa una onda centrada alrededor de 0.55 V(RHE) en la región de reducción que no se observa en las curvas de los demás materiales, posiblemente debido a la presencia de hierro en el material. La Figura 4.13c muestra la comparación del  $\text{MoS}_2$  con el material  $\text{MoS}_2$  OTM, observándose un efecto contrario al del  $\text{MoS}_2$  HTM, incrementando la corriente capacitiva. En material  $\text{FeMoS}$  OTM la corriente capacitiva disminuye con respecto al  $\text{MoS}_2$  OTM, pero permanece mayor que el  $\text{MoS}_2$ . Además, se observan algunas ondas en el rango de 0.3 a 0.6 V(RHE) que no están presentes en los otros dos materiales, posiblemente debido a la presencia de especies de hierro. Por último, en la Figura 4.13d

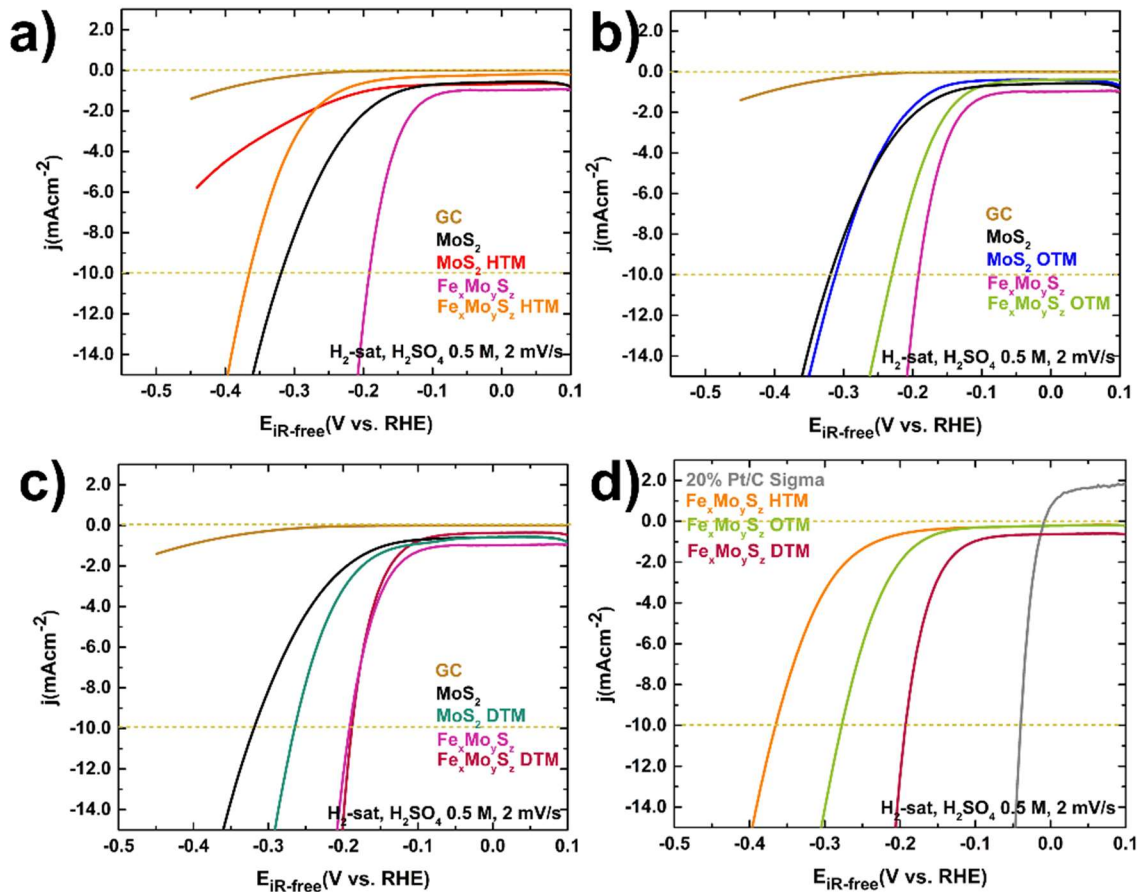
se compara al MoS<sub>2</sub> con MoS<sub>2</sub> DTM, en donde también se ve un aumento de la corriente capacitiva y al pasar al material FeMoS DTM vuelve a disminuir, como se observó en los materiales de la Figura 4.13c. En este caso también se estudiaron los dos rangos de potencial para la activación mencionados para el material FeMoS. El efecto en la HER se discute en 4.3.3. En la curva con activación a 0.75 V (RHE) se observa una onda similar a la del material FeMoS HTM, en respuesta a un pico más pronunciado en la región de oxidación que inicia en 0.5 V, alcanzando una densidad de corriente de cerca de 2 mA/cm<sup>2</sup>, pudiendo estar asociado a la oxidación del Fe en la superficie del material, como se ha mencionado. Además, se observan dos ondas en la región de oxidación centradas aproximadamente en 0.25 y 0.6 V, posiblemente debido a la reducción de especies de hierro en la superficie correspondientes al potencial de límite de oxidación. Es importante notar que la superficie de todos los materiales es diferente al material de referencia MoS<sub>2</sub>, comprobando que se obtienen materiales con características diferentes a partir de la modificación del precursor.



**Figura 4.13.** Voltamogramas cíclicos de los electrocatalizadores obtenidos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M degasificado con N<sub>2(g)</sub> con una velocidad de barrido de 50 mV/s.

### 4.3.2 Estudio de la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido

El efecto de la adición de cadenas alquílicas en el precursor y posteriormente la adición de hierro en la HER se comparan en las Figuras 4.14a a 4.14d. Mientras que en la Tabla 4.9 se presentan los valores de sobrepotencial para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> en la HER ( $\eta @ 10 \text{ mA/cm}^2$ ), el resultado de pendiente de Tafel obtenido a partir de los gráficos mostrados en la Figura 4.14 y el valor de la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ), como indicadores de la actividad electrocatalítica hacia la HER.



**Figura 4.14.** Curvas de polarización de la HER de los materiales preparados, obtenidas en 0.5 M saturado con H<sub>2</sub> con una velocidad de barrido de 2 mV/s y una velocidad de rotación de 1600 rpm utilizando un RDE.

Además, en la Figura 4.14 se agregó el resultado de la medición de la actividad del carbón vítreo (GC, del inglés *glassy carbon*) como referencia ya que los materiales fueron depositados sobre éste. Para el GC se observa una actividad limitada hacia la HER al verse retardado el inicio de la reacción y densidad de corriente baja DTM con un sobrepotencial de 450 mV, sin embargo se

comprueba que los resultados mostrados con las demás curvas se deben únicamente a las propiedades de los materiales indicados, ya que todas las curvas difieren a ésta. También en la Figura se demuestra que el material de referencia MoS<sub>2</sub> sintetizado por el método indicado es activo hacia la HER, sin embargo posee una densidad de corriente de intercambio baja en comparación con los materiales medidos, además de una pendiente de Tafel relativamente alta, ambos datos mostrados en la Tabla 4.9. En el caso del material MoS<sub>2</sub> HTM, mostrado en la Figura 4.14b no se observa un efecto positivo en la curva de HER en comparación con el MoS<sub>2</sub>, reflejándose en el valor de  $\eta @ 10 \text{ mA/cm}^2$ , a su vez, no se observa una mejora en el material promovido FeMoS HTM, con respecto al MoS<sub>2</sub> corroborado con la curva y los valores en la tabla. Estos fenómenos pueden tener origen en cierta inestabilidad de los productos de síntesis cuando se usó el precursor ATM HTM, ya que se observaron además al momento de preparar las tintas electrocatalíticas cambios en la coloración de la mezcla de disolventes utilizados, aún después de darle un tratamiento térmico al material. Además para este material, se observaron pérdidas muy elevadas de masa en el análisis termogravimétrico comparado a lo esperado, indicando que el material obtenido no era estable.

La Figura 4.14b muestra que sí existe un efecto positivo de los materiales MoS<sub>2</sub> OTM y FeMoS OTM con respecto al MoS<sub>2</sub>, sin embargo, el material con menor sobrepotencial para el inicio de reacción es FeMoS en este caso, además de tener una mayor  $j_0$  y menor pendiente de Tafel. A pesar de lo anterior, el material FeMoS OTM muestra un efecto positivo al compararse con MoS<sub>2</sub> OTM, indicando que sí existe un efecto de promotor electrocatalítico por parte del hierro.

En la Figura 4.14c en donde se comparan MoS<sub>2</sub> DTM y FeMoS DTM con MoS<sub>2</sub> se demuestra también que existe un efecto positivo en el material al contar con cadenas alquílicas en el precursor electrocatalítico al compararlo con el MoS<sub>2</sub>, y además este material también se ve promovido por el hierro. Al comparar FeMoS y FeMoS DTM se observa que el potencial de inicio de reacción es muy similar, además del sobrepotencial a los  $10 \text{ mA/cm}^2$ , como se muestra en la tabla, sin embargo, conforme se avanza en el sobrepotencial, el material FeMoS DTM genera mayores corrientes para la HER, lo cual es posiblemente a una mejor distribución de sitios activos ocasionada por la porosidad y área superficial lograda en los materiales, ya que de los materiales promovidos, éste es el que cuenta con mayor área superficial y volumen total de poro, como se

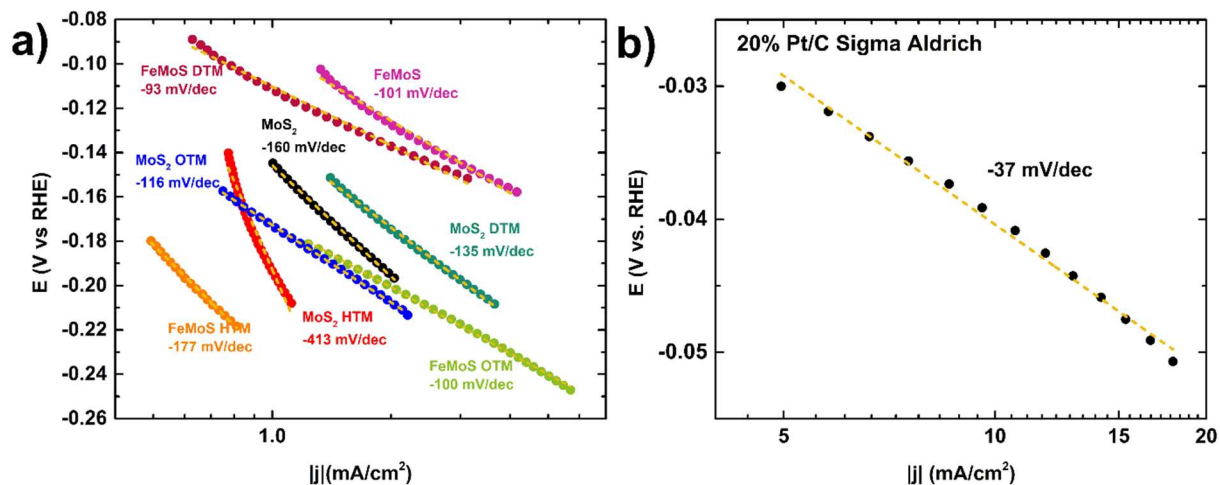
mostró con el análisis por fisisorción. En el caso de FeMoS DTM, se observaron efectos importantes en XPS, lo que pudo contribuir a este resultado.

Si se comparan los resultados de los materiales preparados a partir de precursores con cadenas alquílicas, se observa que son diferentes entre sí, indicando que cambian sus propiedades con respecto a la longitud de los sustituyentes alquilo presentes en los precursores. En esta comparación, los mejores resultados son obtenidos por el material MoS<sub>2</sub> DTM. Esto puede relacionarse con los resultados del análisis por fisisorción, ya que el material MoS<sub>2</sub> DTM es el que posee mayor área superficial y volumen total de poro, pudiendo presentar una mayor dispersión de las capas de MoS<sub>2</sub>, generando una mayor cantidad de sitios activos, lo cual a su vez podría estar relacionado a que al tener cadenas alquílicas más largas en el MoS<sub>2</sub> DTM, la carga de carbón en el precursor era mayor y al momento de realizar la descomposición, éste salió de la estructura dejando una mayor cantidad de poros en los materiales, favoreciendo al área superficial disponible para la reacción. Se puede hablar de un efecto de sinergia entre el método de síntesis a partir de precursores con cadenas alquílicas y la presencia de hierro en el caso de los materiales donde se uso ATM DTM ya que se obtuvieron mejores resultados al compararlos con el material donde se partió únicamente de ATM. El hecho de que el material FeMoS presente buenos resultados está relacionado con un fenómeno electrónico inducido en el Mo por su presencia, como se comprobó con los resultados de XPS, indicando que el hierro es un metal promotor en la HER para el MoS<sub>2</sub>.

Por último, en la Figura 4.14d se comparan los materiales más activos de cada grupo, además de la comparación con un material comercial de referencia, el 20% Pt en masa soportado en carbón Vulcan®. Corroborando que, de los materiales sintetizados, el más activo es FeMoS DTM, a pesar de no superar al Pt/C en su actividad.

La representación semilogarítmica para la obtención de las pendientes de Tafel de los materiales estudiados se presenta en la Figura 4.15, acompañadas con el valor de su pendiente. En la Figura 4.15a se comparan los sulfuros obtenidos a partir de tiomolibdatos modificados, y en la Figura 4.15b se presenta el material Pt/C. Los valores obtenidos en los materiales con mejores resultados para la HER se encuentran en un rango de -93 a -135 mV/dec, siendo cercanos a los 120 mV/dec, indicando que el paso determinante de la velocidad es la etapa de Volmer [117]. Este dato difiere con los materiales MoS<sub>2</sub> HTM, aumentando hasta -413 mV/dec, demostrando no ser un material muy activo al igual que material FeMoS<sub>2</sub> HTM con -177 mV/dec. También el valor

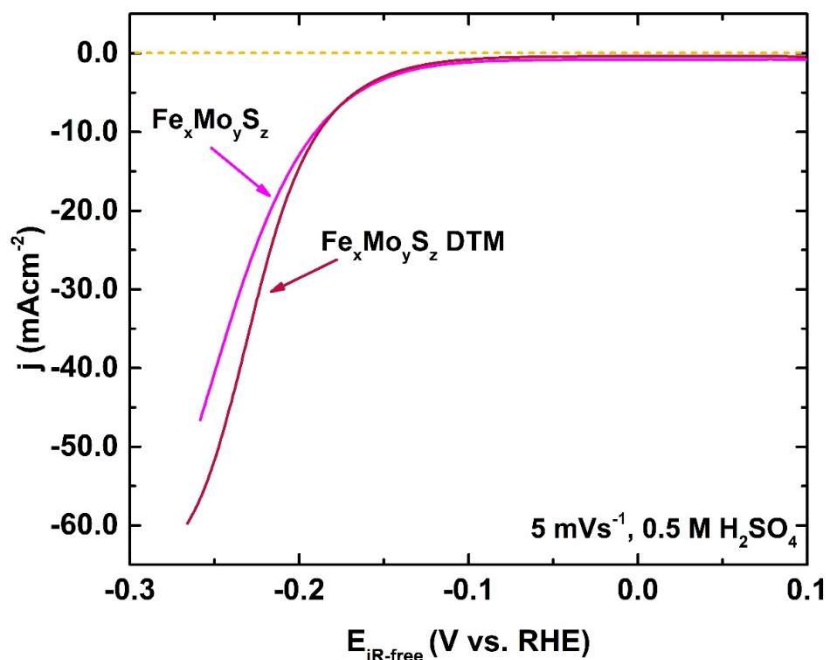
se desvía para el MoS<sub>2</sub>, con un valor de -160 mV/dec. Como se había demostrado en la Figura 4.15b, el material más activo es el Pt/C, confirmándose con una pendiente de Tafel de -37 mV/dec.



**Figura 4.15.** Gráficos de Tafel de los materiales estudiados. a) sulfuros de molibdeno obtenidos a partir de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio y sus modificaciones con hierro (colores corresponden a Figura 5.9). b) 20% Pt/C Sigma-Aldrich. Las líneas punteadas corresponden a la recta producto del ajuste lineal.

**Tabla 4.9.** Resultados electrocatalíticos de los sulfuros preparados para la HER.

Material	$\eta$ @ 10 mA/cm <sup>2</sup>	Pendiente de Tafel (mV/dec)	Densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) (mA/cm <sup>2</sup> )
MoS <sub>2</sub>	0.32	-160	0.008
MoS <sub>2</sub> HTM	n. a.	-413	0.023
MoS <sub>2</sub> OTM	0.31	-116	0.026
MoS <sub>2</sub> DTM	0.28	-135	0.075
FeMoS	0.20	-101	0.122
FeMoS HTM	0.36	-177	0.0103
FeMoS OTM	0.28	-100	0.037
FeMoS DTM	0.19	-93	0.180
20% Pt/C Sigma	0.04	-37	1.067



**Figura 4.16.** Comparación de la curva de polarización de HER para FeMoS y FeMoS DTM extendida a corrientes más altas.

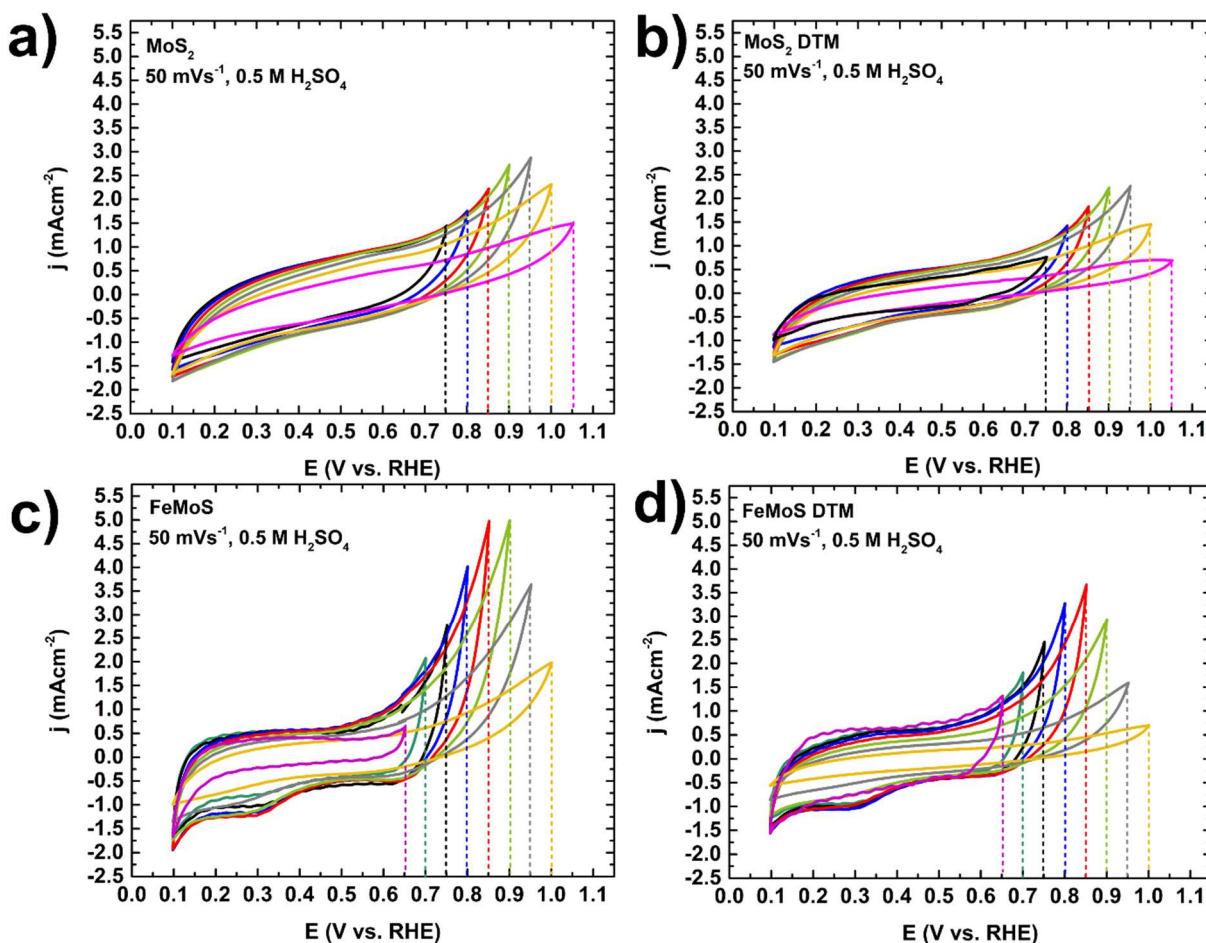
Aparentemente la actividad electrocatalítica hacia la HER para los materiales FeMoS y FeMoS DTM son similares en la Figura 4.15c, donde se puede observar que la primera región (hasta una  $j$  de aproximadamente  $10 \text{ mA/cm}^2$ ) de la curva de HER de los estos se traslapan. Sin embargo, al continuar el barrido de potencial y alcanzar mayores densidades de corriente, la curva de FeMoS DTM requiere menores sobrepotenciales para densidades de corriente más altas, como se observa en la Figura 4.16. Esto podría significar que existe una mayor densidad de sitios activos que en FeMoS, a su vez logrando un efecto de sinergia.

#### 4.3.3 Evolución de la superficie electroquímica y relación con la HER

La estabilidad de la superficie de los materiales fue estudiada a profundidad con la intención de identificar a las especies disponibles en la misma por el efecto de potencial. Esto se llevó a cabo modificando el límite superior de potencial en barridos de voltametría cíclica, con base en el diagrama de Pourbaix de  $\text{MoS}_2$  en presencia de agua (mostrado en anexos). Los experimentos consistieron en barrer la superficie con voltametría cíclica, inicialmente 20 ciclos en un rango de 0.1 V a 0.65 V (RHE) y subsecuentemente una medición de la HER. Posteriormente, el potencial de límite superior fue aumentado en 50 mV, acompañado con su medición electrocatalítica de HER y así consecutivamente hasta observar la desactivación del material hacia la HER.

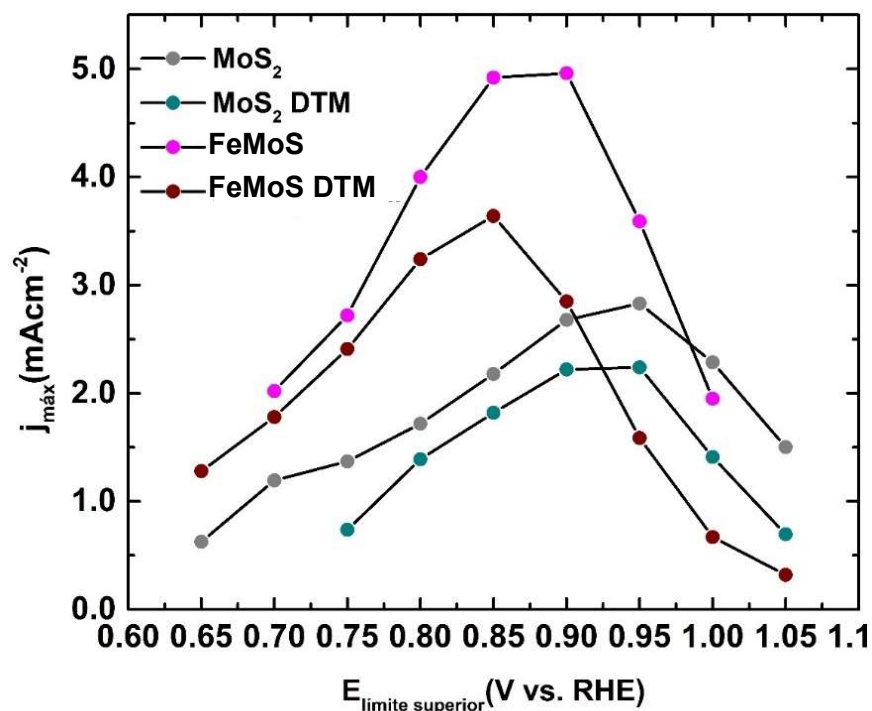
En la Figura 4.17 se presentan las curvas de voltametría cíclica mencionadas para los materiales  $\text{MoS}_2$  (a),  $\text{MoS}_2$  DTM (b),  $\text{FeMoS}$  (c) y  $\text{FeMoS}$  DTM (d). En todos los casos, conforme se amplía el rango de potencial hacia potenciales más positivos, aumenta la onda de oxidación del límite hasta un punto máximo, y a partir de cierto valor de potencial dicha onda disminuye. Este efecto se esquematiza y compara entre materiales en la Figura 4.18, en donde se grafica la densidad de corriente máxima alcanzada con respecto al potencial de límite superior. Aquí se observa con facilidad el efecto del hierro en la superficie de los materiales, ya que los materiales con hierro alcanzaron mayores densidades de corriente de oxidación con respecto a los que no lo presentan, debido a la oxidación de estas especies además de las del  $\text{MoS}_2$ . También, en dicha Figura, se observa que el límite de potencial de oxidación donde se presenta la densidad de corriente máxima alcanzada coincide para los materiales con hierro, siendo 0.85 V (RHE), mientras que los materiales sin hierro también coinciden entre sí, con una densidad de corriente máxima cuando el potencial se limita en 0.95 V (RHE). Después de los potenciales mencionados, la densidad de corriente de la onda de oxidación disminuye, lo cual indica que la superficie del material ha sido modificada posiblemente debido a un efecto de pasivación, debido a la corrosión del molibdeno y en presencia de azufre y el hierro, siguiendo los procesos en los diagramas de Pourbaix incluidos en los anexos. En este diagrama, en el pH de trabajo (0.3 para  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M) se puede observar que la especie  $\text{MoS}_2$  es estable en un rango de potencial de aproximadamente -0.02 hasta 0.3 V vs (SHE) (el valor de 0 V en potencial SHE vs RHE= 0.018 para  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M), pasando después a ser más estable la especie  $\text{MoO}_2^+$  en un rango de aproximadamente 0.3 V hasta cerca de 0.95 V y a partir de potenciales más positivos, la especie más estable es  $\text{HMoO}_4^-$ , coincidiendo esta región

con la disminución de corriente de oxidación en los materiales MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub> DTM. Lo anterior indica que el estado de oxidación del molibdeno en el potencial de trabajo pasa de 4<sup>+</sup>, 5<sup>+</sup> y 6<sup>+</sup>, en las regiones mencionadas, respectivamente.



**Figura 4.17.** Curvas de voltametría cíclica con distintos límites superiores de potencial. a) MoS<sub>2</sub>, b) MoS<sub>2</sub> DTM c) FeMoS y d) FeMoS DTM.

El efecto de la activación de la superficie se ve claramente reflejado en el desempeño de la HER en los materiales estudiados. Esto puede observarse en la Tabla 4.10, con los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización de HER de los materiales estudiados (mostradas en anexos) correspondientes a las ventanas de activación correspondientes a la Figura 4.17, además en la Tabla 4.11 se presentan los valores de pendientes de Tafel de las curvas medidas. Se observa que el indicador de sobrepotencial a 10 mA/cm<sup>2</sup> no varía mucho en las curvas obtenidas con los límites de activación de superficie hasta 0.75 V (RHE) de manera general.



**Figura 4.18.** Densidad de corriente máxima de la onda de oxidación en la activación de la superficie con respecto al potencial del límite superior.

En los casos específicos, por el ejemplo en el material  $\text{MoS}_2$  se observa una diferencia de 16 mV al activar limitando en 0.65 y 0.70, aunque según el diagrama de Pourbaix, las especies estables propuestas son las mismas. En este material, empieza a haber cambios notorios en el sobrepotencial a partir de la activación limitada a 0.90 V, acercándose a donde la especie más estable del Mo es una especie oxidada a  $\text{Mo}^{6+}$ . La misma tendencia ocurre con el material  $\text{MoS}_2$  DTM, observándose que el carbón presente en el precursor muestra no influencia las especies de molibdeno presentes, sin embargo, el sobrepotencial es menor en todos los casos al compararse con el  $\text{MoS}_2$ , demostrando el efecto positivo para la HER de partir de un precursor con cadenas alquílicas.

**Tabla 4.10.** Sobrepotencial ( $\eta$ ) necesario para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> después de los distintos tratamientos electroquímicos de la superficie.

Límite superior de activación (V vs. RHE)	$\eta@ 10 \text{ mA/cm}^2$			
	MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> DTM	FeMoS	FeMoS DTM
0.65	--	--	0.20	0.18
0.70	0.32	0.26	0.19	0.18
0.75	0.32	0.26	0.19	0.18
0.80	0.32	0.26	0.19	0.20
0.85	0.32	0.27	0.20	0.22
0.90	0.34	0.28	0.21	0.29
0.95	8.67 mA/cm <sup>2</sup> @ 0.383 V (RHE)	0.336	9.45 mA/cm <sup>2</sup> @0.38 V	5.500 mA/cm <sup>2</sup> @ 0.388
1.00	4.703 mA/cm <sup>2</sup> @ 0.390 V (RHE)	6.470 mA/cm <sup>2</sup> @ 0.385 V (RHE)	4 mA/cm <sup>2</sup> @ 0.39 V	2.000 mA/cm <sup>2</sup> @ 0.39 V (RHE)
1.05	2.580 mA/cm <sup>2</sup> @ 0.393 V (RHE)	3.540 @ 0.385 V (RHE)	--	--

Cuando el hierro está presente en la síntesis de los materiales, el cambio en el sobrepotencial con las distintas activaciones es notorio a partir de la activación hasta 0.80 V, pero es más evidente a partir de los 0.90 V. Según el diagrama de Pourbaix del hierro (sección de anexos), éste es estable en un estado de oxidación 2+ en un rango de potencial de -0.60 V hasta aproximadamente 0.78 V vs SHE, lo cual equivaldría a alrededor de -0.582 a 0.798 V vs. RHE en el sistema de trabajo; a potenciales más positivos de éste, la especie estable es Fe<sup>3+</sup>, por lo que a esta especie se le designaría una menor actividad hacia la HER, correspondiendo a los datos obtenidos.

Con los resultados obtenidos puede notarse que las especies que predominan cuando la actividad electrocatalítica hacia la HER es mayor son las especies de Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup> y Fe<sup>2+</sup>. Estas

especies fueron detectadas en los materiales en los estudios por XPS, sin embargo, es importante remarcar que las condiciones en las que se realizaron dichos estudios son distintas a las condiciones de trabajo dentro de la celda, ya que en las condiciones de la celda influyen el pH y el potencial de trabajo, pudiendo obtener un mejor acercamiento a las especies superficiales que influyen en la HER.

**Tabla 4.11.** Pendientes de Tafel correspondientes al estudio de evolución de la superficie.

<b>Límite superior de activación (V vs. RHE)</b>	<b>Pendiente de Tafel (mV/dec)</b>			
	<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b>MoS<sub>2</sub> DTM</b>	<b>FeMoS</b>	<b>FeMoS DTM</b>
<b>0.65</b>	-185	--	-98	-113
<b>0.70</b>	-152	--	-94	-97
<b>0.75</b>	-160	-133	-101	-93
<b>0.80</b>	-164	-135	-104	-114
<b>0.85</b>	-169	-152	-125	-146
<b>0.90</b>	-185	-170	-155	-171
<b>0.95</b>	-219	-213	-251	-240
<b>1.00</b>	-304	-282	-815	-774
<b>1.05</b>	-598	-498	--	--

## 5. Conclusiones y perspectivas

La descomposición térmica de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio produce sulfuros de molibdeno con características de materiales pobremente cristalinos, y con distinta naturaleza según los sustituyentes alquilo utilizados, esto se observó a partir de la caracterización de los materiales siguiendo las diversas técnicas mencionadas. Además, estudios electrocatalíticos preliminares confirmaron que los materiales obtenidos a partir de los distintos precursores son diferentes entre sí, ya que la electroquímica de su superficie y su actividad hacia la HER es distinta.

Se demostró que existe una tendencia en el área superficial de los materiales, en la que ésta aumenta conforme aumenta la cantidad de carbón en los precursores utilizados. Esto es, debido a que la descomposición térmica de dichos compuestos origina sistemas porosos más desarrollados. Sin embargo, no se observó una tendencia a una mayor cantidad de carbón presente en los electrocatalizadores con respecto a la cantidad de carbón en los precursores, según los estudios de TGA y las proporciones atómicas relativas de la superficie obtenidas por XPS. Esto podría ser estudiado a fondo utilizando otras técnicas.

Se observó un efecto positivo en la HER en los materiales obtenidos a partir de los tiomolibdatos de octiltrimetilamonio y deciltrimetilamonio con respecto al  $\text{MoS}_2$ , lo cual a su vez se relacionó con mayores áreas superficiales y volúmenes de poro, además de una importante dispersión, corroborada con la técnica de XRD. El sulfuro obtenido a partir del tiomolibdato de hexiltrimetilamonio, presentó inestabilidad y actividad electrocatalítica baja, posiblemente debido a una descomposición térmica incompleta.

Entre los sulfuros obtenidos de los tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio, la mejor actividad electrocatalítica se atribuyó al  $\text{MoS}_2$  DTM, debido a la dispersión lograda en la descomposición térmica, propiciando una mayor densidad de sitios activos.

Todos los materiales preparados presentaron carbón en la superficie, incluso el  $\text{MoS}_2$  sin la adición de cadenas alquílicas en su precursor, indicando que este proviene de dos fuentes: el disolvente utilizado (decalina) y residuos de las cadenas alquílicas, esto fue comprobado con el análisis por XPS. Es importante mencionar que no se observó la presencia de carburos en la superficie por la técnica.

Existe un notable efecto promotor del hierro en la actividad hacia la HER en el MoS<sub>2</sub>, además de presentarse un fenómeno de sinergia al agregar Fe a los materiales MoS<sub>2</sub> OTM y MoS<sub>2</sub> DTM, logrando modificar la energía de los sitios activos hacia valores más favorables a través de fenómenos electrónicos y la dispersión de sitios activos, como era esperado. El hierro en los materiales MoS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub> DTM está presente en la forma de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>, encontrándose coordinado con azufre y oxígeno, además de afectar al Mo. En el material FeMoS<sub>2</sub> DTM se observó un desplazamiento a mayor energía de las señales de hierro en los estudios de XPS, en comparación con FeMoS, indicando que posiblemente en el primero, la interacción con el sulfuro se logró a una mayor extensión.

De los materiales promovidos, la mayor actividad electrocatalítica hacia la HER fue atribuida al FeMoS DTM, logrando obtener mayores densidades de corriente de HER con respecto al sobrepotencial y fue el material con mayor densidad de corriente de intercambio de los materiales preparados. En este material fue notable la presencia de la especie de Mo<sup>5+</sup>, correspondiente a especies oxisulfuradas, además de especies de valencia intermedia, menor a 6+, por lo que estas especies oxisulfuradas y la modificación del hierro son los responsables de la mejora de la actividad electrocatalítica.

Los resultados obtenidos indican que la exploración de sulfuros a partir de la descomposición térmica de distintos tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio a los estudiados en este trabajo, podría generar resultados interesantes en reacciones electrocatalíticas, además de poderse estudiar con mayor profundidad el efecto en sus estructuras, el efecto promotor del hierro y el origen del efecto sinergia. Otro punto importante para desarrollar en investigaciones futuras sería la obtención de estos materiales por métodos de síntesis con condiciones más suaves.

## Bibliografia

- (1) Gao, H.; Liao, S.; Zhang, Y.; Jia, X.; Zhou, L.; Zheng, Z.; Yang, Y. *Ionics (Kiel)*. **2020**, *26* (3), 1315–1323. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03336-3>.
- (2) Feng, Y.; Gago, A.; Timperman, L.; Alonso-Vante, N. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (3), 1009–1022. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.085>.
- (3) BP Statistical Review of World Energy. 2021.
- (4) Abe, J. O.; Popoola, A. P. I.; Ajenifuja, E.; Popoola, O. M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (29), 15072–15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- (5) BP. Statistical Review of World Energy. 2022.
- (6) Tarhan, C.; Çil, M. A. *J. Energy Storage* **2021**, *40*, 102676. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676>.
- (7) Abdelkareem, M. A.; Elsaid, K.; Wilberforce, T.; Kamil, M.; Sayed, E. T.; Olabi, A. *Sci. Total Environ.* **2021**, *752*, 141803. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>.
- (8) Topsoe, H. In *Catalytic Steam Reforming*; 1984.
- (9) Stamenkovic, V. R.; Strmcnik, D.; Lopes, P. P.; Markovic, N. M. **2016**, No. December. <https://doi.org/10.1038/NMAT4738>.
- (10) Wang, Y.; Ruiz Diaz, D. F.; Chen, K. S.; Wang, Z.; Adroher, X. C. *Mater. Today* **2020**, *32*, 178–203. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>.
- (11) Winter, M.; Brodd, R. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4245–4270. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.
- (12) Sandstede, G.; Cairns, E. J.; Bagotsky, V. S.; Wiesener, K. *Handbook of Fuel Cells*. December 15, 2010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470974001.fl04011>.
- (13) Grove, W. R. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1842**, *21* (140), 417–420. <https://doi.org/10.1080/14786444208621600>.
- (14) Thomas, J. M.; Edwards, P. P.; Dobson, P. J.; Owen, G. P. *J. Energy Chem.* **2020**, *51*, 405–415. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.087>.
- (15) Sheng, W.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11), B1529. <https://doi.org/10.1149/1.3483106>.
- (16) Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasché, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A. *Energy Environ. Sci.* **2014**,

- 7 (7), 2255–2260. <https://doi.org/10.1039/C4EE00440J>.
- (17) Zhao, G.; Chen, J.; Sun, W.; Pan, H. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (20), 2010633. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202010633>.
- (18) Alonso-Vante, N. *Chalcogenide Materials for Energy Conversion*; Springer International Publishing, 2018.
- (19) Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T. *Fuel Cells* **2005**, *5* (2), 187–200. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/fuce.200400045>.
- (20) Bodner, M.; Hofer, A.; Hacker, V. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2015**, *4* (4), 365–381. <https://doi.org/10.1002/wene.150>.
- (21) Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (12), 4901–4934. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- (22) Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (15), 5308–5309. <https://doi.org/10.1021/ja0504690>.
- (23) Tahir, M.; Pan, L.; Idrees, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2017**, *37*, 136–157. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>.
- (24) Wang, H. Jiang, L. Y., Li, N. B. T.-M.-B. S. in M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2017; pp 249–272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803410-1.00009-8>.
- (25) ElGuindy, M. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Buschow, K. H. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilshner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S., Veyssi re, P., Eds.; Elsevier: Oxford, 2001; pp 7117–7121. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01260-2>.
- (26) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (46), 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- (27) Skúlason, E.; Tripkovic, V.; Björketun, M. E.; Gudmundsdóttir, S.; Karlberg, G.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (42), 18182–18197. <https://doi.org/10.1021/jp1048887>.
- (28) Li, C.; Baek, J. B. *ACS Omega* **2020**, *5* (1), 31–40. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03550>.
- (29) Bouroushian, M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2010.

- (30) Dey, S.; Jain, V. K. *Platin. Met. Rev.* **2004**, *48* (1), 16–29.
- (31) Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>.
- (32) Lieth, R. M. A.; Terhell, J. C. J. M. Lieth, R. M. A., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1977; pp 141–223. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-2750-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-017-2750-1_4).
- (33) Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. *Science* (80-.). **2007**, *317* (5834), 100–102. <https://doi.org/10.1126/science.1141483>.
- (34) Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Bonde, J.; Jørgensen, K. P.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *JACS Commun.* **2005**, 5308–5309. <https://doi.org/10.1021/ja0504690>.
- (35) Morales-Guio, C. G.; Stern, L.-A.; Hu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6555–6569. <https://doi.org/10.1039/C3CS60468C>.
- (36) Zheng Yao, Jiao Yan, Jaroniec Mietek, Z. Q. S. *Angew. Minireviews* **2015**, 52–65. <https://doi.org/10.1002/anie.201407031>.
- (37) Cao, Y. *arXiv.org, e-Print Arch., Condens. Matter* **2020**, 1–47.
- (38) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299. <https://doi.org/10.1021/ja201269b>.
- (39) Dai, X.; Du, K.; Li, Z.; Liu, M.; Ma, Y.; Sun, H.; Zhang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *49* (7), 27242–27253. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08420>.
- (40) Wu, Y.; Zarei-Chaleshtori, M.; Torres, B.; Akter, T.; Diaz-Moreno, C.; Saupe, G. B.; Lopez, J. A.; Chianelli, R. R.; Villagrán, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (32), 20669–20676. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.028>.
- (41) Wang, S.; Zhang, D.; Li, B.; Zhang, C.; Du, Z.; Yin, H.; Bi, X.; Yang, S. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (25), 1801345. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201801345>.
- (42) Li, Y.; Chang, K.; Sun, Z.; Shangguan, E.; Tang, H.; Li, B.; Sun, J.; Chang, Z. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (1), 998–1009. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02043>.
- (43) Cao, Y. *ACS Nano* **2021**, *15* (7), 11014–11039. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01879>.
- (44) Ma, F.; Liang, Y.; Zhou, P.; Tong, F.; Wang, Z.; Wang, P.; Liu, Y.; Dai, Y.; Zheng, Z.; Huang, B. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *244*, 122642.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122642>.
- (45) Meng, X.; Yu, L.; Ma, C.; Nan, B.; Si, R.; Tu, Y.; Deng, J.; Deng, D.; Bao, X. *Nano Energy* **2019**, *61*, 611–616. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.049>.
- (46) Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (19), 7296–7299. <https://doi.org/10.1021/ja201269b>.
- (47) Dai, X.; Du, K.; Li, Z.; Sun, H.; Yang, Y.; Zhang, W.; Zhang, X. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (29), 8877–8888. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.062>.
- (48) Nikam, R. D.; Lu, A.-Y.; Sonawane, P. A.; Kumar, U. R.; Yadav, K.; Li, L.-J.; Chen, Y.-T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (41), 23328–23335. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07960>.
- (49) Guo, Z.; Ma, Q.; Xuan, Z.; Du, F.; Zhong, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6* (20), 16730–16735. <https://doi.org/10.1039/C5RA26689K>.
- (50) Yan, Y.; Xia, B.; Ge, X.; Liu, Z.; Wang, J.-Y.; Wang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (24), 12794–12798. <https://doi.org/10.1021/am404843b>.
- (51) Tang, W.; Jian, J.; Chen, G.; Bian, W.; Yu, J.; Wang, H.; Zhou, M.; Ding, D.; Luo, H. *Energy Mater. Adv.* **2021**, *2021*, 8140964. <https://doi.org/10.34133/2021/8140964>.
- (52) Wu, L.; Hensen, E. J. M.; Hofmann, J. P.; Longo, A.; Dzade, N. Y.; de, L. N. H.; Dzade, N. Y.; de, L. N. H.; Sharma, A.; Bol, A. A.; Hendrix, M. M. R. M. *ChemSusChem* **2019**, *12* (19), 4383–4389.
- (53) Huang, X.; Leng, M.; Xiao, W.; Li, M.; Ding, J.; Tan, T. L.; Lee, W. S. V.; Xue, J. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (6), 1604943. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201604943>.
- (54) Wu, W.; Niu, C.; Wei, C.; Jia, Y.; Li, C.; Xu, Q. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58* (7), 2029–2033. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201812475>.
- (55) Li, H.; Tsai, C.; Koh, A. L.; Cai, L.; Contryman, A. W.; Fragapane, A. H.; Zhao, J.; Han, H. S.; Manoharan, H. C.; Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K.; Zheng, X. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (1), 48–53. <https://doi.org/10.1038/nmat4465>.
- (56) Thakur, D. S.; Delmon, B. *J. Catal.* **1985**, *91* (2), 308–317. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90344-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90344-6).
- (57) Lauritsen, J. V.; Kibsgaard, J.; Olesen, G. H.; Moses, P. G.; Hinnemann, B.; Helveg, S.; Nørskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F. *J. Catal.* **2007**, *249* (2), 220–233. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2007.04.013>.

- (58) Fuentes, S.; Diaz, G.; Pedraza, F.; Rojas, H.; Rosas, N. *J. Catal.* **1988**, *113*, 535–539.
- (59) Romero-Sánchez, L. B.; Alonso-Núñez, G.; Prieto-García, R.; Díaz de León, J. N.; Fuentes, S.; Del Valle, M.; Vega-Granados, K.; Paraguay-Delgado, F.; Cruz-Reyes, J. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2021**, *133* (2), 1027–1044. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02040-6>.
- (60) Merki, D.; Vrubel, H.; Rovelli, L.; Fierro, S.; Hu, X. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (8), 2515–2525. <https://doi.org/10.1039/c2sc20539d>.
- (61) Li, G.; Zhang, D.; Qiao, Q.; Yu, Y.; Peterson, D.; Zafar, A.; Kumar, R.; Curtarolo, S.; Hunte, F.; Shannon, S.; Zhu, Y.; Yang, W.; Cao, L. **2016**, 10–16. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05940>.
- (62) Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. **2007**, *317* (July), 100–103.
- (63) Liao, L.; Zhu, J.; Bian, X.; Zhu, L.; Scanlon, M. D.; Girault, H. H. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (48), 5326–5333. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300318>.
- (64) Conway, B. E.; Tilak, B. V. **2002**, *47*.
- (65) Zhang, X.; Zhang, Q.; Sun, Y.; Guo, J. *Fuel* **2016**, *184*, 559–564. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.048>.
- (66) Ren, X.; Wu, D.; Ge, R.; Sun, X.; Ma, H.; Yan, T.; Zhang, Y.; Du, B.; Wei, Q.; Chen, L. *Nano Res.* **2018**, *11* (4), 2024–2033. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1818-6>.
- (67) Tran, P. D.; Chiam, S. Y.; Boix, P. P.; Ren, Y.; Pramana, S. S.; Fize, J.; Artero, V.; Barber, J. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (8), 2452–2459. <https://doi.org/10.1039/c3ee40600h>.
- (68) Shao, L.; Qian, X.; Wang, X.; Li, H.; Yan, R.; Hou, L. *Electrochim. Acta* **2016**, *213*, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.113>.
- (69) Xue, J.-Y.; Li, F.-L.; Zhao, Z.-Y.; Li, C.; Ni, C.-Y.; Gu, H.-W.; Young, D. J.; Lang, J.-P. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (16), 11202–11209. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01814>.
- (70) Morozan, A.; Johnson, H.; Roiron, C.; Genay, G.; Aldakov, D.; Ghedjatti, A.; Nguyen, C. T.; Tran, P. D.; Kinge, S.; Artero, V. *ACS Catal.* **2020**, *10* (24), 14336–14348. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03692>.
- (71) Yao, X.; Zhu, J.; Wang, H.; Yang, K.; Shu, Y.; He, J. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *587*, 152842. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152842>.

- (72) McDonald, J. W.; Friesen, G. D.; Rosenhein, L. D.; Newton, W. E. **1983**, 72, 205–210.
- (73) Alonso, G.; Aguirre, G.; Rivero, I. A.; Fuentes, S. *Inorganica Chim. Acta* **1998**, 274, 108–110.
- (74) Romero-Rivera, R.; Del Valle, M.; Alonso, G.; Flores, E.; Castellón, F.; Fuentes, S.; Cruz-Reyes, J. *Catal. Today* **2008**, 130, 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.099>.
- (75) Romero-Rivera, R.; Berhault, G.; Alonso-Núñez, G.; Del Valle, M.; Paraguay Delgado, F.; Fuentes, S.; Salazar, S.; A., A.; Cruz-Reyes, J. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 434 (4), 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.005>.
- (76) Alonso, G.; Espino, J.; Berhault, G.; Alvarez, L.; Rico, J. L. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 266, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.030>.
- (77) Chianelli, R. R.; Pecoraro, T. A. 1981.
- (78) Kelty, S. P.; Berhault, G.; Chianelli, R. R. **2007**, 322, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.017>.
- (79) Romero-Rivera, R.; Camacho, A. G.; Del Valle, M.; Alonso, G.; Fuentes, S.; Cruz-Reyes, J. *Top Catal* **2011**, 54, 561–567. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9620-2>.
- (80) Romero, L.; Valle, Del Valle, M.; Romero-Rivera, R.; Alonso, G.; Ávalos-Borja, M.; Fuentes, S.; Paraguay-Delgado, F.; Cruz-reyes, J. *Catal. Today* **2015**, 250, 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.024>.
- (81) Afanasiev, P.; Xia, G.; Berhault, G.; Jouguet, B. **1999**, No. 5, 3216–3219.
- (82) Espinoza-Armenta, Y.; Cruz-Reyes, J.; Paraguay-Delgado, F.; Del Valle, M.; Alonso, G.; Fuentes, S.; Romero-Rivera, R. *Applied Catal. A, Gen.* **2014**, 486, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.017>.
- (83) Ge, Y.; Wu, Y.; Ma, L.; Li, X. (James); Román, M.; Chianelli, R. R.; Torres, B.; Villagrán, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, 47 (65), 27839–27847. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.114>.
- (84) Berhault, G.; Mehta, A.; Pavel, A. C.; Yang, J.; Rendon, L.; Jos, M.; Araiza, L. C.; Moller, A. D.; Chianelli, R. R. **2001**, 19, 9–19. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3124>.
- (85) Nava, H.; Ornelas, C.; Aguilar, A.; Berhault, G.; Fuentes, S.; Alonso, G. **2003**, 86 (4), 257–265.
- (86) Alonso, G.; Yang, J.; Siadati, M. H.; Chianelli, R. R. **2001**, 325, 193–197.

- (87) Vega-Granados, K.; Del Valle, M.; Licea-Claverie, A.; Alonso-Núñez, G.; Romero-Rivera, R.; López-Sosa, L.; Ávalos-Borja, M.; Cruz-Reyes, J. *Catal. Letters* **2017**, *147* (6), 1339–1346. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2041-5>.
- (88) Alonso, G.; Valle, Del Valle, M.; Cruz, J.; Licea-Claverie, A.; Petranovskii, V.; Fuentes, S. **1998**, *52*, 55–61.
- (89) Alonso, G.; Del Valle, M.; Cruz, J.; Petranovskii, V.; Licea-Claverie, A.; Fuentes, S. *Catal. Today* **1998**, *43* (1–2), 117–122.
- (90) Brito, J. L.; Ilija, M.; Hernández, P. *Thermochim. Acta* **1995**, *256* (2), 325–338. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02178-Q](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02178-Q).
- (91) Hunyadi, D.; Vieira Machado Ramos, A. L.; Szilágyi, I. M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *120* (1), 209–215. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4513-4>.
- (92) Alonso, G.; Berhault, G.; Aguilar, A.; Collins, V.; Ornelas, C.; Fuentes, S.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **2002**, *208* (2), 359–369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3553>.
- (93) Poisot, M.; Bensch, W.; Fuentes, S.; Alonso, G. *Thermochim. Acta* **2006**, *444* (1), 35–45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.025>.
- (94) Hu, S.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (26), 8126–8127. <https://doi.org/10.1021/ja801448c>.
- (95) Nava, H.; Pedraza, F.; Alonso, G. **2005**, *99* (January), 65–71.
- (96) Chen, W.; Wu, W.; Pan, Z.; Wu, X.; Zhang, H. *J. Alloys Compd.* **2018**, *763*, 257–266. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.301>.
- (97) Wang, J.; Luo, C.; Gao, T.; Langrock, A.; Mignerey, A. C.; Wang, C. *Small* **2015**, *11* (4), 473–481. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.201401521>.
- (98) Wong, K. C.; Lu, X.; Cotter, J.; Eadie, D. T.; Wong, P. C.; Mitchell, K. A. R. **2008**, *264*, 526–534. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.04.004>.
- (99) Ye, L.; Xu, H.; Zhang, D.; Chen, S. *Mater. Res. Bull. J.* **2014**, *55*, 221–228. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08103>.
- (100) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

- (101) Alvarez, L.; Espino, J.; Ornelas, C.; Rico, J. L.; Cortez, M. T.; Berhault, G.; Alonso, G. **2004**, *210*, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.09.002>.
- (102) Kendall, L.; Chamaani, A.; Piontkowski, Z.; Beechem, T. E.; Ridley, M.; Opila, E. J.; Zangari, G.; McDonnell, S. J. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (12), 13676–13683. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02234>.
- (103) Lee, S.-J.; Son, Y.-S.; Choi, J.-H.; Kim, S.-S.; Park, S. Y. *Catalysts*. 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11101229>.
- (104) Weber, T.; Muijsers, J. C.; van Wolput, J. H. M. C.; Verhagen, C. P. J.; Niemantsverdriet, J. W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (33), 14144–14150. <https://doi.org/10.1021/jp961204y>.
- (105) Fominski, V.; Romanov, R.; Fominski, D.; Soloviev, A.; Rubinkovskaya, O.; Demin, M.; Maksimova, K.; Shvets, P.; Goikhman, A. *Nanomaterials*. 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10050871>.
- (106) Jayaseelan, V.; Kalaiezhily, R. K.; Shinde, N. B.; Kamala Bharathi, K.; Navaneethan, M.; Eswaran, S. K. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2022**, *33* (11), 8741–8746. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06798-2>.
- (107) Zhang, W.; Shi, S.; Zhu, W.; Yang, C.; Li, S.; Liu, X.; Hu, N.; Huang, L.; Wang, R.; Suo, Y.; Li, Z.; Wang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (38), 32720–32726. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b08967>.
- (108) Xu, Q.; Liu, Y.; Jiang, H.; Hu, Y.; Liu, H.; Li, C. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (2), 1802553. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201802553>.
- (109) Descostes, M.; Mercier, F.; Beaucaire, C.; Zuddas, P.; Trocellier, P. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2001**, *181* (1–4), 603–609. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00627-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00627-9).
- (110) Chen, X.; Wang, X.; Fang, D. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures* **2020**, *28* (12), 1048–1058. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851>.
- (111) Guo, Y.; Tang, J.; Henzie, J.; Jiang, B.; Xia, W.; Chen, T.; Bando, Y.; Kang, Y. M.; Hossain, M. S. A.; Sugahara, Y.; Yamauchi, Y. *ACS Nano* **2020**, *14* (4), 4141–4152. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08904>.
- (112) Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (8), 2441–2449.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>.

- (113) Liu, W.; Han, L.; Wang, H. T.; Zhao, X.; Boscoboinik, J. A.; Liu, X.; Pao, C. W.; Sun, J.; Zhuo, L.; Luo, J.; Ren, J.; Pong, W. F.; Xin, H. L. *Nano Energy* **2020**, *77*, 105078. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105078>.
- (114) Kautek, W.; Gordon, J. G. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (9), 2672–2677. <https://doi.org/10.1149/1.2087008>.
- (115) Chen, S.; Perathoner, S.; Ampelli, C.; Wei, H.; Abate, S.; Zhang, B.; Centi, G. *J. Energy Chem.* **2020**, *49*, 22–32. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.01.011>.
- (116) Hendi, A. H.; Osman, A. M.; Khan, I.; Saleh, T. A.; Kandiel, T. A.; Qahtan, T. F.; Hossain, M. K. *ACS Omega* **2020**, *5* (49), 31644–31656. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03985>.
- (117) Murthy, A. P.; Theerthagiri, J.; Madhavan, J. **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07763>.

## 6 Anexos

<b>6.1</b>	<b>Publicaciones científicas en el periodo de estudio</b>	<b>97</b>
<b>6.2</b>	<b>Resultados obtenidos en estancia de investigación: síntesis, caracterización y estudio electroquímico de paladio modificado con selenio</b>	<b>102</b>
6.2.1	Antecedentes	102
6.2.2	Hipótesis	110
6.2.3	Objetivos específicos	110
6.2.4	Desarrollo Experimental	111
6.2.5	Resultados y discusión	114
6.2.6	Conclusiones y perspectivas	131
6.2.7	Anexos	132
<b>6.3</b>	<b>Anexos de sistema de sulfuros de molibdeno obtenidos a partir de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio promovidos por hierro</b>	<b>134</b>
6.3.1	Análisis termogravimétrico	134
6.3.2	Espectros generales de XPS de los materiales	135
6.3.3	Calibración del electrodo de referencia	136
6.3.4	Determinación del área electroquímicamente activa por el método de la capacitancia de la doble capa	136
6.3.5	Diagramas de Pourbaix	138
6.3.6	Mediciones electroquímicas	140
<b>6.4</b>	<b>Fundamentos de estudios electroquímicos</b>	<b>141</b>
6.4.1	Área electroquímicamente activa por el método de la capacitancia de la doble capa	141
6.4.2	Corrección por resistencia descompensada utilizando el método de interrupción de corriente	142
6.4.3	Análisis de Tafel en la reacción de evolución de hidrógeno y obtención de corriente de intercambio	144
6.4.4	Estudio de la ORR	147
6.4.5	CO stripping	148

<b>6.5</b>	<b>Fundamento de técnicas de caracterización fisicoquímica .....</b>	<b>150</b>
6.5.1	Análisis termogravimétrico .....	150
6.5.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	150
6.5.3	Determinación de área superficial BET y distribución de diámetro de poro BJH a través de fisisorción de N <sub>2</sub> .....	151
6.5.4	Difractometría de rayos X (XRD) .....	154
1.1.1	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .....	155
6.5.5	Microscopía Electrónica de Transmisión .....	158
<b>6.6</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>160</b>

## 6.1 Publicaciones científicas en el periodo de estudio

# Chemistry, Surface Electrochemistry, and Electrocatalysis of Carbon-Supported Palladium-Selenized Nanoparticles

Juan Manuel Mora-Hernández, Karla Vega-Granados, Luis A. Estudillo-Wong, Christine Canaff, and Nicolas Alonso-Vante\*

Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acsaem.0c02370>

Read Online

ACCESS

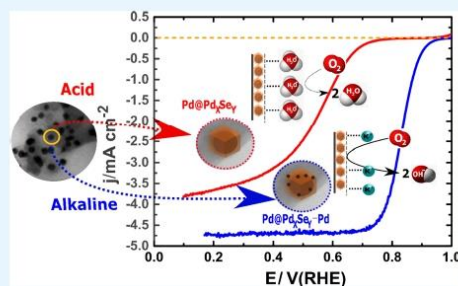
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Carbon-supported palladium selenide ( $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}$ ) nanoparticles (NPs) were synthesized as oxygen reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells in an alkaline electrolyte. A simple chemical route of synthesis followed by a heat treatment, in a reducing atmosphere, led to the formation of a chalcogenide shell on carbon-supported palladium NPs used as a precursor. The chalcogenide shell, investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, and cyclic voltammetry, consisted of various main components, such as  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$  and  $\text{Pd}_7\text{Se}_4$ . The typical finger-print surface reactions of Pd, in acidic and alkaline electrolytes, were suppressed. Applied oxidation electrode potential was identified in both media. These experiments showed that the palladium–selenide material is very stable against oxidation in an acidic medium, moreover less stable in an alkaline medium. Palladium clusters were developed in an alkaline electrolyte and remained stable during the potential interval used. The oxygen reduction reaction (ORR) study, in acidic and alkaline media, on palladium selenide shows that the covalent and noncovalent interactions that the species undergo in the electrolyte play a role in electrocatalysis. The palladium–selenide materials are tolerant to methanol during the ORR as compared to Pd/C. This property was used as a proof-of-concept in a direct methanol microflow fuel cell device.

**KEYWORDS:** oxygen reduction reaction, methanol tolerance, nanoparticles, selenides, alkaline, microfuel cell, DMFC



## INTRODUCTION

The tailoring of a novel electrocatalyst with high alcohol tolerance and selectivity to perform the cathodic oxygen reduction reaction (ORR) has been an important strategy in our group.<sup>1–3</sup> Substantial progress has been made in the development of platinum group metal (PGM)-free ORR electrocatalysts,<sup>4,5</sup> unfortunately, these materials still present an electrochemical activity and stability below PGM electrocatalysts.<sup>6,7</sup> Nonetheless, as it is well known, the high cost and limited abundance of Pt inspire the development of Pt-free catalysts. Palladium-based catalysts play a significant role in the ORR process. These materials present the highest electrochemical activity among bare materials after Pt in an acidic medium,<sup>8</sup> and show a comparable activity to Pt in an alkaline medium.<sup>9,10</sup> In the same line, Pd-based catalysts also displayed an enhanced ORR activity in an alkaline medium<sup>11,12</sup> as compared to the acidic medium.<sup>13</sup> Henceforth, the study of ORR on Pd-based nanostructured materials can be a strategy to design and understand the structure, morphology, and surface properties of Pd compounds at the nanometer scale. An effective way to improve the catalytic activity of electrocatalysts based on PGM (e.g., Pt, Pd, Au, and Ag) is either to alloy them with Co, Ni, Fe, Cu, Al, and so forth,<sup>14,15</sup> or to coordinate

them with chalcogens, for example, S and Se. The material modifications alter the electronic, optical, and catalytic properties of the catalytic center, through the ligand and microstrain phenomena.<sup>16</sup> In the search for efficient and stable materials; it turns out that transition metal chalcogenides, because of their multiple oxidation states, are suitable heterogeneous electrocatalysts applied in numerous redox reactions in acidic and alkaline media.<sup>3,17</sup> Carbon-supported platinum selenide,  $\text{Pt}_x\text{Se}_y/\text{C}$ , has been reported as a methanol-tolerant cathode and successfully tested in a direct-methanol micro-laminar flow fuel cells (DM- $\mu$ LFFCs) in an acidic medium.<sup>18,19</sup> It has been reported that the surface modification of Pt and Ru by Se or S improved the activity and tolerance of the catalytic center toward the ORR in an acidic electrolyte, containing methanol or formic acid as the fuel.<sup>1,19–21</sup> Its surface modification by selenium promotes the catalytic center

Received: September 24, 2020

Accepted: November 3, 2020

# The effect on the electrocatalytic activity of the chemical interaction of selenium with palladium centers: oxygen reduction and methanol oxidation reactions in alkaline medium

Karla Vega-Granados<sup>1,2</sup> , Christine Canaff<sup>1</sup>, Luis-Alberto Estudillo-Wong<sup>3</sup> , Gabriel Alonso-Núñez<sup>4</sup>, Juan Cruz-Reyes<sup>2</sup> and Nicolas Alonso-Vante<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> IC2MP, UMR-CNRS 7285, University of Poitiers, 4 rue Michel Brunet, F-86073 Poitiers Cedex 9, France

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Mexico

<sup>3</sup> Departamento de Biociencias e Ingeniería, CIEMAD-IPN, Instituto Politécnico Nacional, Calle 30 de junio de 1520, Alcaldía GAM, C.P. 07340, Ciudad de México, Mexico

<sup>4</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California C.P. 22860, Mexico

E-mail: [Nicolas.alonso.vante@univ-poitiers.fr](mailto:Nicolas.alonso.vante@univ-poitiers.fr)

Received 20 March 2021, revised 9 May 2021

Accepted for publication 19 May 2021

Published 14 June 2021



CrossMark

## Abstract

The chemical reactivity of two different selenium precursors ( $\text{SeO}_2$  and Se) with nanoparticulated palladium was studied in a simple aqueous phase synthesis to generate palladium selenides ( $\text{Pd}_x\text{Se}_y$ ). As confirmed by XRD, XPS, TEM and energy dispersive spectroscopy analyses, the products generated showed different degrees of selenization according to the nature of the chemical precursor. Such degree of selenization was more important with elemental selenium, in contrast to  $\text{SeO}_2$ . Surface electrochemistry and CO stripping in alkaline medium, clearly revealed the different interactions and stability of  $\text{Pd}_x\text{Se}_y$  achieved with the Pd/C precursor depending on the selenium source. The electrocatalysis of the oxygen reduction reaction was also influenced by the Se source, first in the different degree of reactivity, and second in the selectivity of the reduction product between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as well as the tolerance to the methanol oxidation reaction.

Keywords: surface electrochemistry, oxygen reduction reaction, alkaline, electrocatalysis, palladium-selenides

 Supplementary material for this article is available online

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

\* Author to whom any correspondence should be addressed.



## Electrochemical interfaces on chalcogenides: Some structural perspectives and synergistic effects of single-surface active sites

Karla Vega-Granados<sup>1,2</sup>, Yadira Gochi-Ponce<sup>3</sup> and Nicolas Alonso-Vante<sup>2</sup>

### Abstract

The use of single-atom metals (SAM) as catalysts of energy conversion reactions is a recent topic, which has gained popularity in the last two decades. Transition metal dichalcogenides emerged as important electrocatalysts since it was discovered that their chalcogenide edge sites are active towards the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) and could also serve as supports for other metals within the same applications. Currently, several groups have reported a novel metal–chalcogenide arrangement, with the possibility of isolating metals at specific sites on chalcogenides to enhance their properties resulting in a synergistic effect in which both chalcogenide and single-atom metal features are exploited, either as promoters or active sites. Theoretical studies have been the basis of these reports.

### Addresses

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad, Parque Industrial Internacional, Tijuana, Mexico

<sup>2</sup> Tecnológico Nacional de México/ IT Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N, Mesa de Otay, 22500, Tijuana, Mexico

<sup>3</sup> IC2MP, UMR-CNRS 7825, University of Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, F-86973, Poitiers Cedex 9, France

Corresponding authors: Vega-Granados, Karla ([vega.karla@uabc.edu.mx](mailto:vega.karla@uabc.edu.mx)); Gochi-Ponce, Yadira ([yadira.gochi@tectijuana.edu.mx](mailto:yadira.gochi@tectijuana.edu.mx))

Current Opinion in Electrochemistry 2022, 33:100955

This review comes from a themed issue on **Electrocatalysis**

Edited by **Nicolas Alonso-Vante**

For a complete overview see the [Issue](#) and the [Editorial](#)

Available online 15 February 2022

<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.100955>

2451-9103/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

### Keywords

Single-atom catalysts, Transition metal dichalcogenides, Synergistic effect, HER, Electrocatalysis.

### Introduction

In the exploration of multifunctional materials, SAM appear as a promising and great alternative to improve the catalytic activity, selectivity, and long-term stability

of electrocatalysts for energy conversion. Combining metals at this scale with suitable supports produces activity-enhancement effects that are one of the key points that has made single-atom catalysts (SACs) a hot research topic [1,2].

In practice, transition metal chalcogenides are recently being explored as SAM supports, in addition to establishing that they possess remarkable activity and useful properties for different electrocatalytic reactions. Most transition metal dichalcogenides (TMDCs) are semiconducting materials and belong to inorganic materials that display (electro)catalytic, optical, and electronic properties. The origin of these properties comes from the interaction of valence electrons of the metal and the chalcogen atoms [3], defining their energetic features, which subsequently dictate how the material behaves as a support or catalyst against reactive molecules, giving applications in pollutants degradation, H<sub>2</sub> generation, the oxygen reduction reaction (ORR), photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction (PCO<sub>2</sub>RR), nitrogen reduction reaction (NRR), and batteries, among others [4–7].

As mentioned, an interesting developing theme among two-dimensional TMDCs is their use as supports for metals. In this case, electronic changes are induced in both the metal and the support, which subsequently manifest themselves as enhanced catalytic properties. This phenomenon has been described extensively using metal nanoparticles [8,9], and more recently, with isolated metal atoms, since tailoring these materials offers the opportunity to organize individual transition metals to form surface active sites. Figure 1 presents the schematization of the convergence point of two relatively recent topics in electrocatalysis, which are transition metal chalcogenides and SAM.

The use of atomic-scale materials that is emerging as the target for designing highly efficient catalysts from fine-tuning their nature and surface interactions, introduces a wide range of phenomena specific to the atomic scale, including particle size effects, metal-support interactions, and spillover. Here, we discuss the effects on (electro) and (photo)-catalytic activity of the combination of SAM with TMDCs, as well as their



## Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using novel unsupported FeMoS catalysts prepared by in-situ activation from Fe (III)-containing thiomolybdate salts

L. B. Romero-Sánchez<sup>1</sup> · G. Alonso-Núñez<sup>2</sup> · R. Prieto-García<sup>1</sup> ·  
J. N. Díaz de León<sup>2</sup> · S. Fuentes<sup>2</sup> · M. Del Valle<sup>1</sup> · K. Vega-Granados<sup>1</sup> ·  
F. Paraguay-Delgado<sup>3</sup> · J. Cruz-Reyes<sup>1</sup>

Received: 16 March 2021 / Accepted: 22 July 2021 / Published online: 7 August 2021  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2021

### Abstract

Unsupported, carbon-containing molybdenum sulfide ( $\text{MoS}_2$ ) and bimetallic iron-molybdenum sulfide (FeMoS) catalysts are obtained by *in-situ* decomposition of (a) ammonium thiomolybdate (ATM), (b) Fe(III)-containing ATM, (c) hexyltrimethylammonium thiomolybdate (HTMATM), and (d) Fe(III)-containing HTMATM, labeled Mo-1, Mo-2, Mo-3 and Mo-4 catalysts. Their activity and selectivity are tested in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT). HDS activity of the novel bimetallic Mo-4 catalyst is nearly two times greater than that of the reference Mo-1 catalyst, with a less favorable selectivity towards hydrogenation products compared to the reference. Surface iron and carbon contents of the catalysts are found to affect their activity as follows; Mo-4 > Mo-3  $\approx$  Mo-1 > Mo-2.

**Keywords** Hydrodesulfurization · FeMoS · Tetraalkylammonium · Carbon · Activation

### Introduction

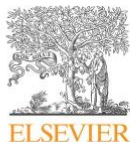
Transition metal sulfides were developed in the 1930s as hydrotreating catalysts [1–5] and have also been useful in fields like tribology [6], electrocatalysis [7] and hydrogen production [8]. For the HDS reaction, molybdenum and tungsten sulfides

✉ J. Cruz-Reyes  
juancruz@uabc.edu.mx

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad, Parque Industrial Internacional, Tijuana, B. C, Mexico

<sup>2</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Carretera Tijuana-Ensenada Km 107, Ensenada, B.C, Mexico

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Av. Miguel de Cervantes Saavedra, Complejo Industrial, Chihuahua, Chih, Mexico



# Solvothermal synthesis of three-dimensional molybdenum and rhenium diselenides and their performance in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene



K. Vega-Granados<sup>a</sup>, J. Aliaga<sup>b,\*</sup>, J. Araya<sup>c</sup>, G. Alonso-Núñez<sup>d</sup>, M.H. Farías<sup>d</sup>, F. Paraguay-Delgado<sup>e</sup>, E. Benavente<sup>b,f</sup>, G. González<sup>g</sup>, J. Cruz-Reyes<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, Las Palmeras 3360, Ñuñoa, Santiago, Chile

<sup>c</sup> Museo del Mar, Universidad Arturo Prat, Arturo Prat 2120, Iquique, Chile

<sup>d</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California C.P. 22860, Mexico

<sup>e</sup> Departamento de Física de Materiales, Centro de Investigación Materiales Avanzados S.C., Chihuahua 31136, Mexico

<sup>f</sup> Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación (PIDI), Universidad Tecnológica Metropolitana, Ignacio Valdivieso 2409, San Joaquín, Santiago, Chile

<sup>g</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Las Palmeras 3425, Santiago, Chile

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 9 December 2020

Received in revised form 12 February 2021

Accepted 17 February 2021

Available online 20 February 2021

### Keywords:

Rhenium diselenide  
Molybdenum diselenide  
Selenides  
Solvothermal synthesis  
Heterogeneous catalyst

## ABSTRACT

Molybdenum and rhenium selenides hierarchical structures consisting of self-assembled few-layered stacked nanosheets were synthesized via a solvothermal route, by reacting rhenium and molybdenum carbonyls, selenium powder, and *p*-xylene as solvent. Both materials were evaluated and compared in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT). The characterization techniques revealed different morphologies for both diselenides: MoSe<sub>2</sub> has a flowerlike microstructure composed of few-layered stacked nanosheets, while ReSe<sub>2</sub> shows a microspherical structure with smaller and randomly oriented few-layered stacked nanosheets. The HDS catalytic activity displayed by ReSe<sub>2</sub> was more than twice than that obtained for MoSe<sub>2</sub>, with a clear preference for the direct desulfurization (DDS) path.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The synthesis of three-dimensional (3D) nanosheets architectures of molybdenum and rhenium-based transition metal dichalcogenides (TMDCs) has received significant attention for their superior performance as thermal, electro, and photocatalysts [1,2]. Regarding HDS, there is scant research on the use of MoSe<sub>2</sub> and ReSe<sub>2</sub> as catalysts, even when considering the outstanding performance of their sulfidic counterparts [3–5]. The solvothermal synthesis of TMDCs is an emerging and versatile approach to obtain nanostructured materials with hierarchical structures which allow to modulate the crystal growth and incorporation of defects, which is critical for HDS in terms of activity and selectivity [5,6]. Inspired by the recent use of MoSe<sub>2</sub> materials as heterogeneous catalysts, and the interest on the potential applications of ReSe<sub>2</sub> [7–10], we present a novel application of solvothermally synthesized MoSe<sub>2</sub> and ReSe<sub>2</sub> materials in the HDS of DBT, which at the best of our knowledge has not been reported elsewhere.

The present synthesis allows to compare HDS performance of Mo and Re selenides nanostructured by a solvothermal synthesis in terms of their structural characteristics.

## 2. Experimental

Molybdenum and rhenium selenides MSe<sub>2</sub> (M = Mo, Re) were prepared from the corresponding metal carbonyls and excess of selenium (1:4, M: Se) by oxidative decarbonylation under solvothermal (*p*-xylene) conditions with further annealing in argon at 500 °C for 2 h. Detailed information on the material synthesis processes, and the characterizations are presented in the supplementary data. The HDS catalytic performance of these materials was tested using DBT as the model substrate according to Niefind et al. [11].

## 3. Results and discussion

The XRD patterns for both materials are shown in Fig. 1a. XRD patterns agree with the hexagonal 2H-MoSe<sub>2</sub> (JCPDS card number

\* Corresponding author.

E-mail address: [jaliaga@utem.cl](mailto:jaliaga@utem.cl) (J. Aliaga).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129578>

0167-577X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

## **6.2 Resultados obtenidos en estancia de investigación: síntesis, caracterización y estudio electroquímico de paladio modificado con selenio**

Como parte de una estancia de investigación en la Universidad de Poitiers con la guía del Dr. Prof. Nicolás Alonso Vante se incluye en siguiente capítulo anexo.

### **6.2.1 Antecedentes**

#### **6.2.1.1 Calcogenuros de metales nobles**

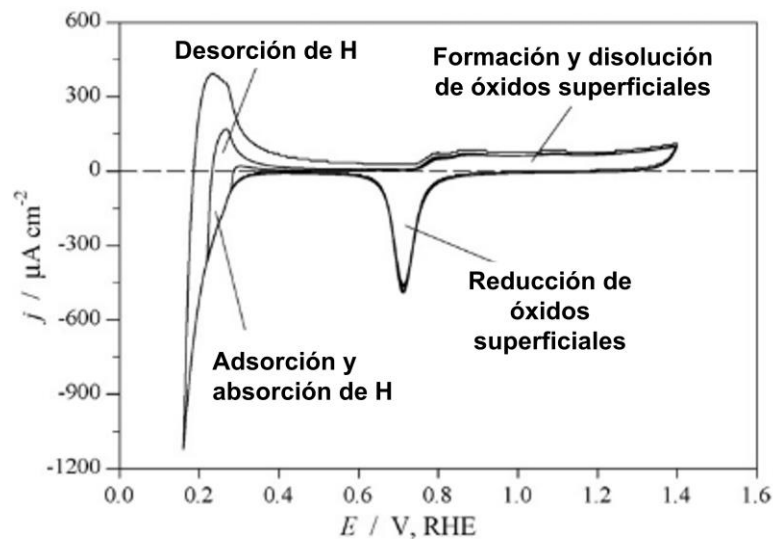
Comúnmente, cuando se realizan estudios electrocatalíticos involucrando compuestos calcogenuros, estos están enfocados en los dicalcogenuros de metales de transición, como el  $\text{MoS}_2$ . Sin embargo, el estudio de calcogenuros de otros grupos de metales de transición también ha sido importante, por ejemplo, en los calcogenuros de metales de grupo 10 (Pd, Pt) la energía de ligadura de los orbitales de valencia -d de los metales es muy cercana a la de los orbitales -p de los calcógenos, fomentando una mayor hibridación entre los orbitales en comparación a elementos de los grupos 4-9 de la tabla periódica. Los calcogenuros de Pt han sido el ejemplo en el estudio de las propiedades electrónicas de los compuestos de metales de este grupo, por ejemplo, se ha determinado que el  $\text{PtS}_2$  es un semiconductor, mientras el  $\text{PtTe}_2$  presenta carácter metálico y el  $\text{PtSe}_2$  presenta un carácter semimetálico, de manera que al sustituir los átomos de un elemento calcógeno por otro calcógeno se obtienen variaciones electrónicas importantes [1]. Se ha demostrado que al coordinar el Pt con diferentes calcógenos (S, Se y Te) y obtener las fases  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtTe}_2$ , sus propiedades hacia la HER no son potencializadas en electrolito ácido en comparación al centro metálico por sí solo, sin embargo se han realizado estudios interesantes para comparar la actividad en función del calcógeno, en donde, en el caso del platino, la energía de adsorción en los sitios de borde aumenta conforme se avanza de manera descendente en la tabla periódica en el grupo de los calcógenos, de manera que el hidrógeno se adsorbe con mayor fuerza en el  $\text{PtS}_2$ , después en el  $\text{PtSe}_2$  y por último en el  $\text{PtTe}_2$ .

Tomando esto en cuenta, el  $\text{PtS}_2$  sería el mejor catalizador para la HER entre los calcogenuros mencionados, sin embargo, existen más factores que hay que tomar en cuenta, como la conductividad, la cual aumenta con el calcogenuro de manera descendente en la tabla periódica, la conductividad entre las capas, la cual está en función del traslape de orbitales entre el metal y el calcógeno, además del número de sitios activos, por lo que es útil obtener una relación entre sitios basales y sitios de borde [1]. Se ha explorado el uso de los calcogenuros de platino en otras

reacciones electrocatalíticas, por ejemplo, en la ORR, se ha demostrado que la presencia de S y Se con el Pt, favorece a la selectividad de la reacción en la presencia de metanol en medio ácido [2–4], sin embargo, en estos trabajos se ha encontrado que el calcógeno se coordina con la superficie del metal, utilizando un método de síntesis en medio acuoso a temperatura ambiente, obteniendo un efecto de decorado, en lugar de obtener el calcogenuro correspondiente. En el caso de calcogenuros de otro metal noble, el Ru, obtenidos a partir de la descomposición de carbonilos con presencia del calcógeno [5], logrando la coordinación del calcógeno con la superficie del centro metálico se ha visto un efecto positivo en la ORR en medio ácido al coordinarse con selenio y azufre [6] de manera que se inhibe o retarda su oxidación, además de presentar al igual selectividad en la presencia de metanol. Algunos calcogenuros de paladio también han sido estudiados como electrocatalizadores, principalmente en las reacciones de ORR y HER, reportando una variada cantidad de fases cristalinas, además de un efecto de coordinación sin modificar la estructura cristalina del Pd, encontrando que al igual que en el Ru, el calcógeno retrasa la oxidación del metal, y en el caso del Se, mejora su actividad hacia la ORR en medio ácido [7].

### 6.2.1.2 La electroquímica de superficie del paladio

El paladio, a diferencia de los demás metales del grupo del platino, tiene la capacidad de absorber hidrógeno en su estructura, en condiciones electroquímicas y en estado gaseoso. Electroquímicamente, la absorción ocurre en la región de potencial donde el fenómeno UPD (del inglés *underpotential deposition*) de hidrógeno se lleva cabo, siendo este el rango de potencial donde es además adsorbido hidrógeno por debajo de su potencial estándar (mostrado en Figura 6.1). También puede llevarse a cabo la absorción de hidrógeno al estudiar el rango de potencial donde se lleva a cabo la HER. La desorción del hidrógeno absorbido se lleva a cabo a potenciales más positivos que el potencial de partida de reacción de la HER, por lo que al realizar barridos de voltametría cíclica de la superficie, una parte considerable de la de corriente anódica en la región del hidrógeno está asociada con la desorción del hidrógeno absorbido, además de los procesos normales de la superficie como la adsorción de aniones y la oxidación de la superficie, haciendo complicada la diferenciación de estos procesos. Además, se ha reportado que ese proceso se lleva a cabo de manera más pronunciada en electrolitos alcalinos en ácidos [8].

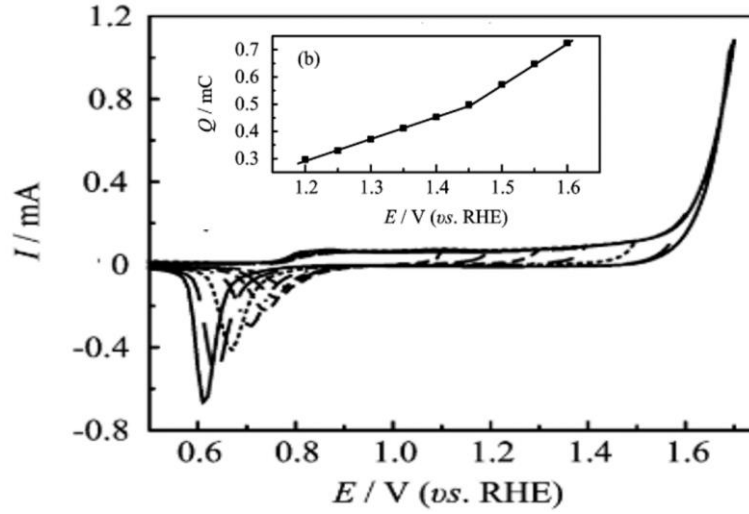


**Figura 6.1.** Voltamograma cíclico de la superficie de paladio policristalino, mostrando los procesos de adsorción y absorción de H. En la región de potenciales bajos, se muestran distintos potenciales límite, en donde gradualmente se muestran los procesos [8].

Se ha reportado, además, que los óxidos de paladio también son de importancia en procesos electrocatalíticos, ya sea como catalizadores, o como inhibidores de algunos procesos, como la

ORR y la electro-oxidación de CO en la superficie de paladio. Dichos procesos se ven afectados por los electrolitos en los que se desarrollan, ya que existe la adsorción de especies iónicas que no siempre son sólo especies espectadoras.

Como se ha mencionado, la adsorción reversible de hidrógeno a potenciales más positivos que donde ocurre la HER, es un fenómeno de importancia en algunos metales nobles, como el Pt, Rh, Ir y Pd. Este proceso comúnmente es utilizado para el cálculo del área superficial real, o el área electroquímicamente activa (ECSA, del inglés *electrochemically active surface area*), es decir, una medida de la disponibilidad de sitios en la superficie para que puedan llevarse a cabo procesos electroquímicos, sin embargo, en el paladio, al ocurrir también el fenómeno de absorción, resulta complicado realizar dicho estudio. En su lugar, para la determinación del ECSA en el paladio, comúnmente se sigue el método de la reducción de óxidos de la superficie, tomando en cuenta que ocurre la adsorción de oxígeno en regiones de potencial más negativas que el potencial de partida de la OER. Este análisis se realiza variando el potencial límite de oxidación al realizar barridos de voltametría cíclica. De manera que después de activar la superficie, pueden realizarse ciclos consecutivos aumentando gradualmente el potencial límite de oxidación en intervalos de 50 mV, como se muestra en la Figura 6.2. Posteriormente se realiza la integración de la región de formación de óxidos superficiales, tomando como línea base la región de la capacitancia de la doble capa y se realiza un gráfico de potencial límite vs. Carga en mC, como es mostrado en el inserto de la Figura 6.2. En la región del gráfico donde ocurre un cambio de pendiente, se considera la adsorción de una monocapa completa de oxígeno, siendo el potencial para el Pd cercano a 1.45 V vs. RHE, se extrapola el punto a la carga y este valor es comparado con  $434 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , obtenido a partir de la densidad de átomos de O.



**Figura 6.2.** Voltamogramas cíclicos de la superficie de una lámina de paladio con variaciones en el potencial límite de oxidación. En el gráfico insertado (b) se presenta el gráfico de la carga obtenida a partir de la integración de la región vs. El potencial límite. Electrolito utilizado: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Figura obtenida de [9].

### 6.2.1.3 El paladio como electrocatalizador

El paladio ha sido utilizado como electrocatalizador en distintas reacciones, destacando por tener la segunda mejor actividad electrocatalítica de un metal puro para la ORR y HOR en medio ácido, sólo después del platino, sin embargo, ésta sigue siendo hasta cinco veces menor [10]. Históricamente el platino ha tenido mayores costos que el paladio, por lo que se pensaba como una alternativa a mejor costo para aplicaciones en electrocatálisis, sin embargo, debido a la alta demanda en los últimos años, su precio se ha elevado considerablemente. Aun así, la abundancia relativa en el planeta es mayor para el paladio que para el platino, por lo que sigue considerado como una posible alternativa a los electrocatalizadores basados en platino. Aunado a eso, el paladio ha demostrado una actividad electrocatalítica superior a la de los materiales basados en Platino en las reacciones involucradas en las celdas de oxidación directa de etanol en medio alcalino. Otro punto a favor para el paladio como electrocatalizador es que éste es considerado como el mejor catalizador anódico en las celdas de oxidación de ácido fórmico, conduciendo a la oxidación directa del ácido fórmico a  $\text{CO}_{2(g)}$ , evitando la producción del  $\text{CO}_{(g)}$  y por consiguiente no presentar fenómenos de envenenamiento del catalizador por la presencia de este gas [11].

Al ser un metal con actividad electrocatalítica prometedora en distintas reacciones, se han realizado esfuerzos por mejorar sus propiedades y potenciar aún más su actividad. Por ejemplo, sabiendo que es un buen electrocatalizador en las reacciones oxidación electroquímica de alcoholes, sus propiedades podrían modificarse para lograr que además de esto funcione como un catalizador catódico eficiente en este tipo de celdas, logrando generar un catalizador bifuncional y sabiendo que es un material con buena actividad para la ORR. El paladio podría modificarse para sobrellevar posibles efectos negativos que se originan en el funcionamiento de las celdas de ese tipo, como es el fenómeno de entrecruzamiento de combustible, el cual se menciona más adelante.

#### 6.2.1.4 Selenuros de paladio

Como se ha mencionado, han sido reportados la obtención de distintas configuraciones que involucran al paladio con el selenio para reacciones electrocatalíticas. En el caso de fases cristalinas definidas, se han reportado la obtención de las fases  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ ,  $\text{Pd}_7\text{Se}_4$  y  $\text{Pd}_4\text{Se}$  a partir de la descomposición de complejos de didecilselenio y acetato de paladio en diferentes proporciones, mostrando que entre las fases obtenidas la fase  $\text{Pd}_4\text{Se}$  es la más activa hacia la HER en medio ácido [12]. Las mismas fases posteriormente fueron estudiadas como electrocatalizadores para la ORR en medio alcalino, encontrando que la fase  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ , sigue un proceso de reducción con transferencia de dos electrones, llegando a la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mientras que la fase  $\text{Pd}_4\text{Se}$  sigue una reducción por cuatro electrones, además de mostrar selectividad a la reacción en presencia de metanol 1 M [13], lo cual es importante en los dispositivos DMFC. En otro estudio, se obtuvo la fase  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$  siguiendo un método de síntesis de polioles, obteniendo un catalizador estable después de una prueba de degradación acelerado (ADT, por sus siglas en inglés) para la ORR en medio alcalino [14]. Materiales similares también han sido obtenidos por el método hidrotermal, partiendo de cloruro de paladio y selenio elemental, los cuales fueron estudiados como electrocatalizadores para la ORR en medio ácido y en presencia de metanol, sin embargo, no es posible obtener conclusiones claras de sus resultados [15]. Con lo anterior, es importante recalcar que los estudios de la modificación del paladio con la adición de calcógenos reportados, involucran varios pasos en la síntesis, y los resultados de los reportes no coinciden entre sí. Por esa razón, en este trabajo se plantea la síntesis de materiales de paladio selenizado siguiendo una ruta de química suave, a partir de dos fuentes de selenio distintas.

### 6.2.1.5 Efectos en selectividad en la ORR

En las celdas tipo PEM, donde el electrolito es una membrana polimérica, el combustible se introduce en el compartimiento anódico donde se espera que reaccione. Sin embargo, el combustible es capaz de permearse a través de la membrana y llegar al compartimiento catódico, donde se lleva a cabo la ORR. Este fenómeno reduce el aprovechamiento del combustible, además de llegar a competir con la reacción catódica, generando un potencial mixto, e incluso puede llegar a envenenar el catalizador catódico, disminuyendo de manera considerable la eficiencia de la ORR, además de generar una acumulación de agua en el cátodo producida por la oxidación de metanol, limitando el acceso de  $O_2$  al cátodo. Este fenómeno es conocido como entrecruzamiento de combustible y representa un problema importante en la eficiencia de las celdas de oxidación directa de metanol y de ácido fórmico [16,17]. Como parte de las estrategias para mitigar este fenómeno, se ha optado por utilizar celdas alcalinas, ya que en este tipo de celdas, las membranas utilizadas involucran el intercambio aniónico, contrario a las celdas en configuración PEM. Lo anterior es debido a que por la afinidad del metanol a los protones, éste puede atravesar la membrana con facilidad, generando en entrecruzamiento al otro compartimento fácilmente [18], además del fenómeno de “inundación” del cátodo, lo que lleva a su degradación y disminución de la eficiencia de la celda.

Otra estrategia ha sido el diseño y el estudio de materiales que sean altamente selectivos hacia la ORR, aún en la presencia de metanol, lo cual también podría ser de utilidad en las celdas que operan con reactivos mixtos [19]. Esto quiere decir, que los materiales al encontrarse en la presencia de otras moléculas además del oxígeno, la eficiencia hacia la ORR no se verá afectada, y no serán ocupados los sitios del catalizador por otras moléculas reactivas. Algunos selenuros han sido reportados como materiales selectivos hacia la presencia de metanol en la ORR [20,21], además de materiales basados en Pd [22] y materiales basados en Pd combinado con otros metales y soportados en carbón [23].

### 6.2.2 Hipótesis

Es posible obtener fases de selenuro de paladio a partir de un método de síntesis de química suave, además, dichas fases presentarán tolerancia a la presencia de metanol y actividad hacia la ORR.

### 6.2.3 Objetivos específicos

- Realizar la selenización de un material de referencia 20% wt. Pd/C a partir de un método de “química suave”.
- Realizar estudios sobre la electroquímica de superficie del paladio y del paladio selenizado en electrolitos ácido y alcalino para observar las modificaciones logradas por la presencia de selenio.
- Utilizar la técnica de *CO stripping* en los materiales de Pd y selenizados para medir los cambios en la superficie ocasionados por la presencia de selenio.
- Evaluar la actividad hacia la ORR de los materiales obtenidos en medio electrolítico ácido y alcalino.
- Evaluar el nivel de tolerancia a la presencia de metanol de los materiales obtenidos.

## 6.2.4 Desarrollo Experimental

### 6.2.4.1 Selenización de paladio

Para la formación de selenuros de paladio, se partió del material comercial 30% Pd/C (E-Tek) con dos variantes: (1) sin ningún tratamiento y (2) con un tratamiento térmico a 200°C en atmósfera de 5% v/v H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> durante dos horas para garantizar una superficie inicial reducida. Los materiales fueron sometidos a un proceso de selenización en fase acuosa a partir de dos reactivos precursores de selenio: SeO<sub>2</sub> y Se elemental. El proceso consistió en colocar en un matraz bola una cantidad del catalizador a selenizar junto con la fuente de selenio, con una relación estequiométrica de Pd:Se 1:1. Ambos componentes fueron dispersados por agitación en una solución acuosa de isopropanol agua 5:1 a temperatura ambiente durante 16 h. Posteriormente, los productos fueron filtrados por succión y lavados con agua Milli-Q varias veces. Se mantuvieron en un horno a 60°C hasta la sequedad y fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera a 200°C en atmósfera de 5% v/v H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> durante dos horas. En la Tabla 6.1 se presentan las muestras preparadas y los reactivos utilizados para su obtención.

**Tabla 6.1.** Electrocatalizadores de paladio preparados.

Muestra	Fuente de Pd	Fuente de Se
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> 1A	Pd/C	SeO <sub>2</sub>
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> 1B	Pd/C	Se
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> 2A	Pd/C red	SeO <sub>2</sub>
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> 2B	Pd/C red	Se

#### **6.2.4.2 Métodos electroquímicos**

##### **Celda de trabajo**

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas en una celda estándar de tres electrodos, construida de PTFE (teflón) para evitar interferencias por productos de la corrosión del vidrio [24,25]. El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de Hg/HgO previamente calibrado (calibración mostrada en la sección de anexos).

En todos los casos se utilizó como contraelectrodo una placa de carbón vítreo y como electrodos de trabajo fueron empleados electrodos de carbón vítreo con un diámetro de 3 mm.

##### **Preparación de electrodos de trabajo**

Las tintas electrocatalíticas fueron preparadas a partir del método reportado por Garsany et al. [26], el cual consiste en 5 mg del material a estudiar dispersos por ultrasonido en una solución stock con una composición de 79.6% v/v de agua Milli-Q, 20% v/v de alcohol isopropílico y 0.4 % v/v del ionómero correspondiente según el medio electrolítico, en este caso, un ionómero para medio alcalino fabricado por la compañía Tokuyama.

Se depositó una alícuota de 3  $\mu$ L en los electrodos de carbón vítreo previamente pulidos con suspensiones de alúmina con tamaño de partícula de 3, 1 y 0.5  $\mu$ m, y fueron secados por el método rotacional a 700 rpm, para asegurar una superficie homogénea [27,28].

##### **Voltametría cíclica**

Antes de realizar los estudios electrocatalíticos, la superficie de los electrodos fue activada utilizando la técnica de voltametría cíclica limitado el rango de potencial antes del inicio de la HER y la OER, de 0.05 a 1.2 V vs. RHE en ambos electrolitos utilizados. Se llevaron a cabo 20 ciclos de activación con una velocidad de barrido de 50 mV/s en todos los casos, a excepción que se indique lo contrario.

##### **Estudio de la oxidación de una monocapa de CO adsorbida en las superficies (CO stripping)**

Los electrodos de trabajo fueron polarizados a un potencial donde no ocurre oxidación en la superficie del material (0.1 V vs. RHE) durante tres minutos, mientras era burbujeado CO<sub>(g)</sub>, con

la finalidad de adsorber una monocapa del gas en la superficie del metal. Posteriormente, manteniendo la polarización del electrodo, fue burbujeado  $N_{2(g)}$  durante 20 min para desplazar al  $CO_{(g)}$  del electrolito. De manera consecutiva, se realizaron 2 ciclos de voltametría, en el potencial de polarización de adsorción de  $CO_{(g)}$  en sentido catódico con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

### **Estudio de la ORR**

La ORR se fue estudiada posterior al burbujeo de  $O_{2(g)}$  en la solución electrolítica durante 20 min, asegurando la saturación de la solución con el gas. Fue utilizada la técnica del electrodo de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés), obteniendo mediciones a 400, 900, 1600 y 2500 rpm. Los datos fueron tratados de acuerdo con la ecuación de Koutecky-Levich. A partir de la extracción de la corriente cinética fueron realizados los gráficos de Tafel, siendo una representación logarítmica de la región de activación de la reacción.

### **Estudio de la MOR**

La MOR fue estudiada para conocer la tolerancia de los materiales estudiados a la oxidación de la molécula. Para este estudio, fue adicionada una cantidad específica de metanol para alcanzar las concentraciones mencionadas en el texto. Se partió de un potencial cercano al de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) en sentido anódico, con una velocidad de barrido de 2 mV/s para disminuir aportes de corriente capacitiva.

### **Estudio de tolerancia a metanol en la ORR**

Para este estudio se siguió el protocolo descrito en la sección de estudio de la ORR, agregando la cantidad de metanol necesaria para alcanzar la concentración de metanol mencionada en el texto.

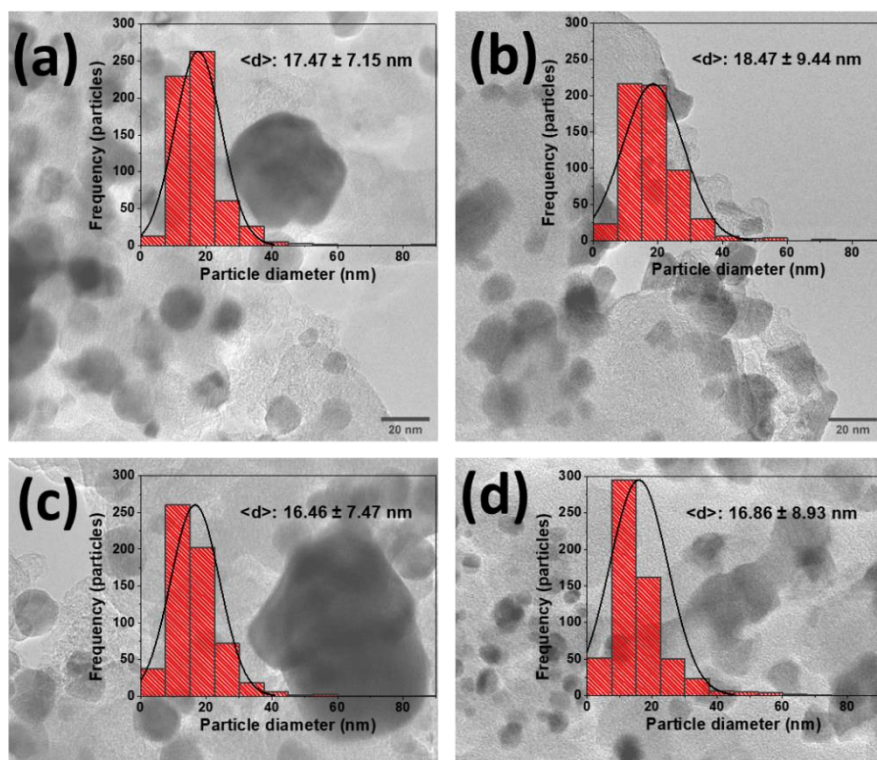
## 6.2.5 Resultados y discusión

### 6.2.5.1 Caracterización fisicoquímica

#### Microscopía electrónica de transición (TEM)

Las micrografías en la Figura 6.3 muestran la morfología obtenida por las distintas muestras preparadas, además de la distribución de diámetro de partícula calculado a partir del diámetro de Feret de 600 partículas seleccionadas aleatoriamente. Se observa que la morfología varía de acuerdo con la fuente de selenio utilizada, en donde manera general los catalizadores preparados a partir de  $\text{SeO}_2$  (1A y 2A) presentan una forma esférica, similar a la forma de Pd/C [29], mientras que en los materiales preparados a partir de Se elemental (1B y 2B) se identifica una mezcla de dos morfologías, esférica, y cuadrada-rectangular.

En cuanto al diámetro de las nanopartículas, se encontró una distribución amplia que va desde 3-4 nm hasta 87 nm en algunos casos, sin embargo, el diámetro promedio para todas las muestras fue similar, mostrado en las distribuciones de la Figura 6.3. Los resultados contrastan con el diámetro promedio para el material Pd/C, mostrando que el diámetro es afectado por el



**Figura 6.3.** Micrografías de TEM de los materiales preparados con su distribución de tamaño de partícula correspondiente. a)  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}$ -1A, b)  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}$ -1B, c)  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}$ -2A, d)  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}$ -2B.

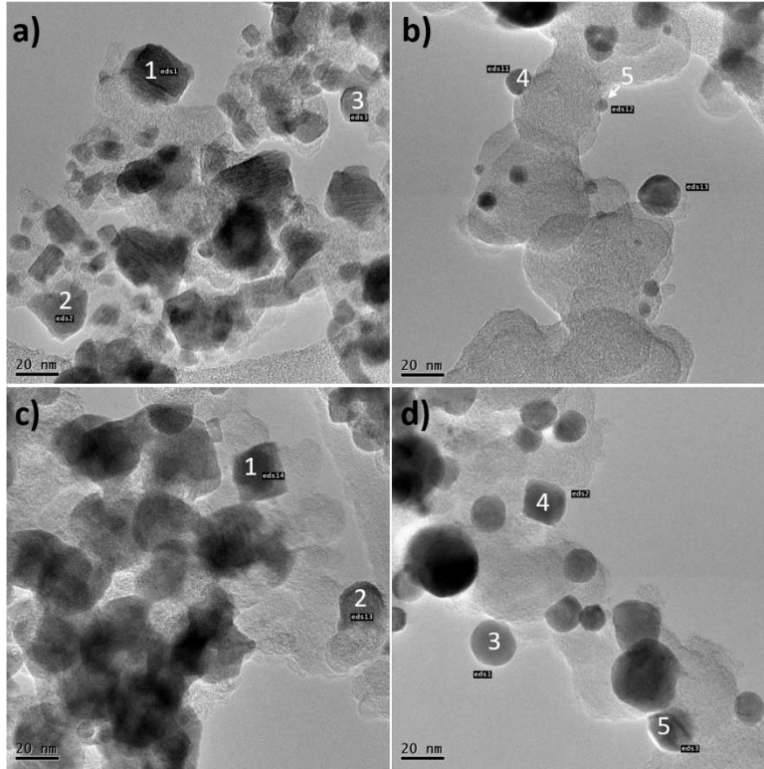
proceso de selenización [29]. Esto puede ser explicado por el efecto *Ostwald ripening* en donde partículas pequeñas se disuelven en la solución durante el proceso de síntesis y posteriormente forman agregados de partículas para disminuir la energía del sistema, tal como ha sido reportado para otros catalizadores de paladio [30].

Se realizó análisis por EDS para evaluar la cantidad de Pd y Se en las muestras estudiadas, encontrándose que en las muestras preparadas a partir de SeO<sub>2</sub> (1A y 2A) la cantidad de Se es baja, tomando en cuenta un valor promedio de varias regiones aleatorias de varias nanopartículas. En el caso de las muestras 1B y 2B, la cantidad de Se es mayor, además de presentar una mayor

**Tabla 6.2.** Porcentaje atómico de Se en nanopartículas a partir del análisis por EDS.

Muestra	% at. Se		
	Máx.	Min.	Promedio
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-1A	3.24	13.84	7.13 ± 3.83
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-1B	0.09	68.43	41.80 ± 28.06
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-2A	2.19	9.77	6.17 ± 3.26
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-2B	2.17	77.76	53.36 ± 27.15

Como ha sido mencionado, las muestras 1B y 2B presentan una morfología variada, que corresponde con su composición elemental, de manera que las partículas con morfología esférica presentan un mayor contenido de Pd, mientras que las partículas con morfología cuadrada-



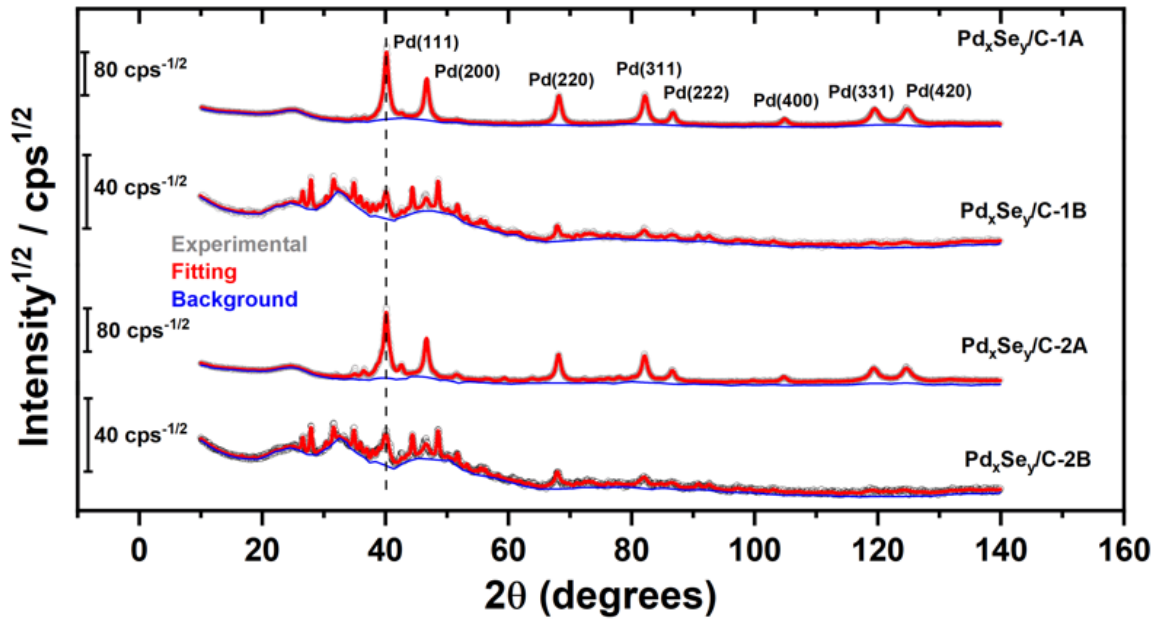
**Figura 6.4.** Variación en la composición elemental de diferentes nanopartículas en las muestras selenizadas a partir de Se elemental. A) y b) corresponden a la Figura Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>-1B. c) y d) corresponden a la Figura Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>-2B.

rectangular contienen un mayor porcentaje atómico de Se, como se muestra en los ejemplos de la Figura 6.4 y la Tabla 6.3.

**Tabla 6.3.** Composición elemental de las partículas mostradas en la Figura 6.4

Zona de EDS →	1		2		3		4		5	
	%Pd	%Se	%Pd	%Se	%Pd	%Se	%Pd	%Se	%Pd	%Se
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-1B	31.91	68.09	36.53	63.47	32.54	67.46	92.35	7.65	94.17	5.83
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-2B	34.03	65.98	29.47	70.53	97.83	2.17	96.76	3.24	95.10	4.90

## Difractometría de rayos X



**Figura 6.5.** Difractogramas de rayos X de los selenuros de paladio junto con el ajuste por el método DFA.

La técnica fue utilizada para identificar las fases presentes en los materiales preparados, encontrándose que las fases principales en las muestras son Pd, Pd<sub>4</sub>Se y Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub>, la primera presente en todos los materiales, como se muestra en la Tabla 6.4 y el ajuste en la Figura 6.5. El análisis por la función de Debye (DFA, del inglés *Debye function analysis*) demostró que en los materiales 1A y 2A la fase mayoritaria es paladio metálico, mientras que en los materiales 1B y 2B es Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub>, demostrando la mayor reactividad del Se con la superficie del Pd, en comparación con el SeO<sub>2</sub>.

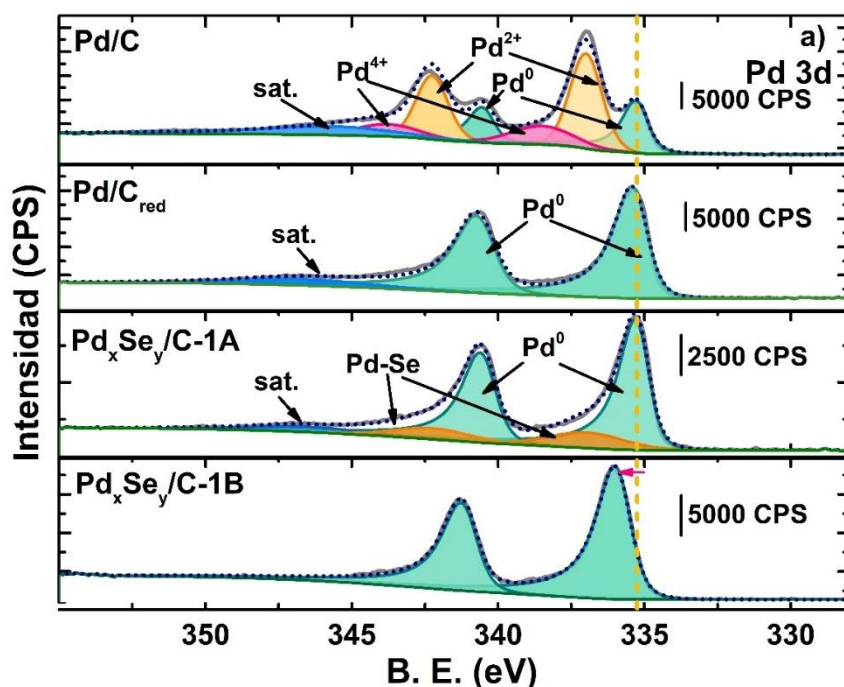
**Tabla 6.4.** Porcentaje de las fases generadas para los selenuros de paladio según en método DFA.

Muestra	Fase (wt.%)		
	Pd	Pd <sub>4</sub> Se	Pd <sub>17</sub> Se <sub>15</sub>
<sup>(a)</sup> Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-1A	96.03	3.97	n.a.
<sup>(a)</sup> Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-1B	27.51	n.a.	72.49
<sup>(b)</sup> Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-2A	75.79	24.21.	n. a.
<sup>(b)</sup> Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-2B	39.05	n. a.	60.95

n. a. : no aplicable

## Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

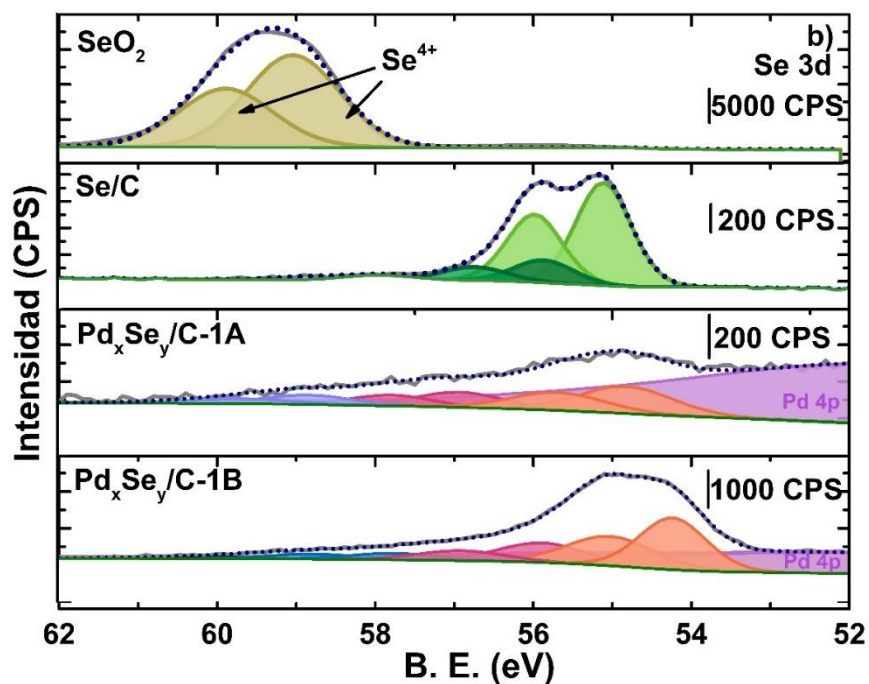
La técnica fue utilizada para identificar el ambiente químico la superficie de los materiales preparados con características diferentes entre sí. En los anexos se encuentran los espectros generales obtenidos. En la Figura 6.6 se muestran los espectros de alta resolución de las regiones de Pd 3d y en la Figura 6.7 los correspondientes a la señal de Se 3d para las distintas muestras. Primero en el análisis del material de partida, Pd/C no realizándose ningún tratamiento antes de su medición (Pd/C-AP), se observa la presencia de tres señales para los acoplamientos spín-órbita Pd 3d<sub>5/2</sub> y Pd 3d<sub>3/2</sub>, en donde la posición de la señal para Pd 3d<sub>5/2</sub> a mayor energía de amarre está asignada a la especie Pd<sup>4+</sup>, presente en el óxido de paladio, PdO<sub>2</sub> [31,32], mientras la señal a 337.0 eV corresponde a Pd<sup>2+</sup> de la especie PdO [33], el componente con una menor contribución está localizado en 335.25 eV, es asociado a la fase metálica de paladio [34], cuya posición corresponde con el único doblete presente en la muestra Pd/C red. Dicha segunda muestra fue sometida a un tratamiento térmico a 200°C en atmósfera reductora de 5% H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> para conocer si hay efectos distintos al selenizar una superficie de paladio oxidada y una reducida. En ambos espectros está presente un pico satélite debido a procesos de resonancia, localizado a 346.6 eV.



**Figura 6.6.** Espectros de alta resolución de la señal de Pd 3d de los materiales de partida y selenizado utilizando las distintas fuentes de selenio.

Se realizó la descomposición de la señal de Pd 3d del material Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/C-1A, mostrando la presencia de dos especies, la primera, doblete localizado a 335.29 eV (350.55 eV) el cual es el componente mayoritario y corresponde a la presencia de Pd metálico, demostrando que éste pasa de un estado oxidado (mostrado en Pd/C-AR) a reducido durante el proceso de selenización. El componente mostrado a mayores energías (337.0 eV (346.26 eV)), se asoció a una especie selenizada de Pd. El pico satélite mencionado para los materiales Pd/C<sub>AR</sub> y Pd/C<sub>red</sub> también fue localizado.

En la muestra Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/C-1B fue localizada una sola especie, con un doblete desplazado hacia mayor energía de amarre con respecto al paladio metálico, localizando los picos en 336.1 y 341.3 eV, resultando de la coordinación química del paladio con átomos de selenio. Este efecto ha sido reportado en selenuros de paladio, debido a una carga residual positiva en el Pd [12]. En este caso, el pico satélite no fue localizado al realizar la descomposición, lo cual se ha visto en aleaciones de Pd con metales sp, (In, Sb) [35].



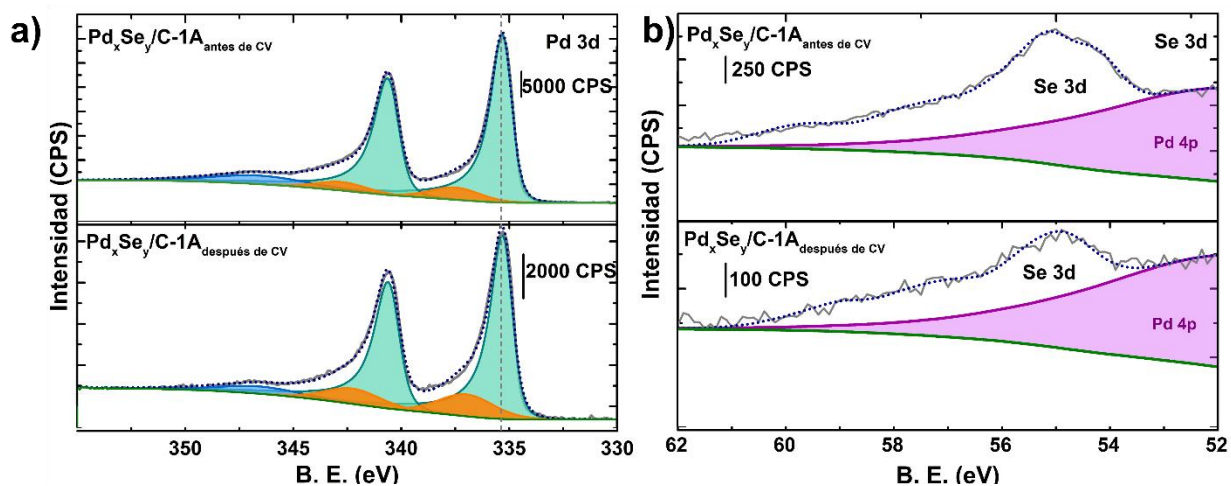
**Figura 6.7.** Espectros de alta resolución de la región de Se 3d de las fuentes de selenio y los materiales selenizados.

Los espectros de alta resolución de la señal de Se 3d presentados en la Figura 6.7, además de los materiales de paladio selenizado, muestran las señales generadas por los reactivos utilizados como fuente de selenio. En el caso del SeO<sub>2</sub>, se realizó una descomposición de la señal en un

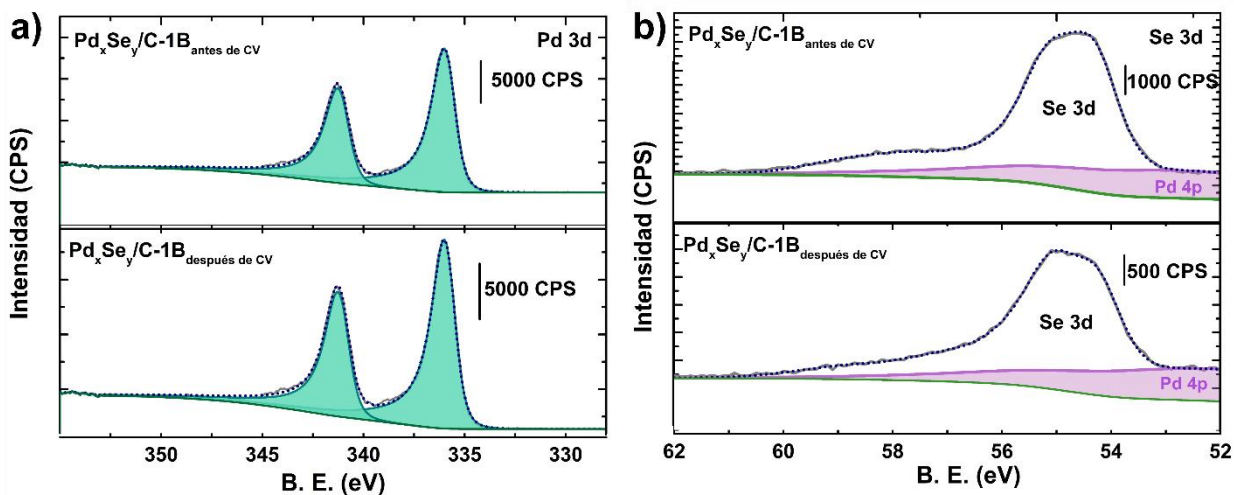
doblete para el acoplamiento  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  ( $\Delta=0.86$  eV), con energías de amarre de 59.03 eV y 59.89 eV, respectivamente. Esto, concuerda con reportes en donde el Se presenta un estado de oxidación  $4^+$  [34]. En la muestra de Se elemental, el doblete está desplazado a menores energías, posicionándose en 55.13 y 56 eV para Se  $3d_{5/2}$  y Se  $3d_{3/2}$ , esto a su vez corresponde con reportes en literatura [34]. Las señales presentes a mayor energía están asociadas a especies con estados de oxidación mayor.

En las muestras de paladio selenizado, la región de Se 3d se traslapa con la región de Pd 4p, de manera más importante para la muestra PdxSe<sub>y</sub>-1A, complicando el proceso de deconvolución. En el ajuste de la señal se encontraron varias especies de Se con pequeñas diferencias en energía de unión entre las dos muestras, localizadas a energías más positivas y negativas con respecto al selenio elemental, demostrando la presencia de variados estados de oxidación del selenio al coordinarse con el paladio. Sin embargo, el componente mayoritario en la señal de Se  $3d_{5/2}$  en ambas muestras está localizado a 54.19 y 54.25 eV para las muestras 1A y 1B, respectivamente, demostrando un estado de oxidación negativo.

En cuanto a los materiales selenizados, éstos se midieron antes y después activación de superficie electroquímica y como es mostrado en la Figura 6.8 y 3.9 para detectar cambios en la superficie selenizada después de los barridos de voltametría cíclica, sin embargo, no se encontraron cambios antes y después del proceso.



**Figura 6.8.** Espectros de alta resolución de las regiones a)Pd 3d y b) Se 3d antes y después de la activación electroquímica del material Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> 1A.

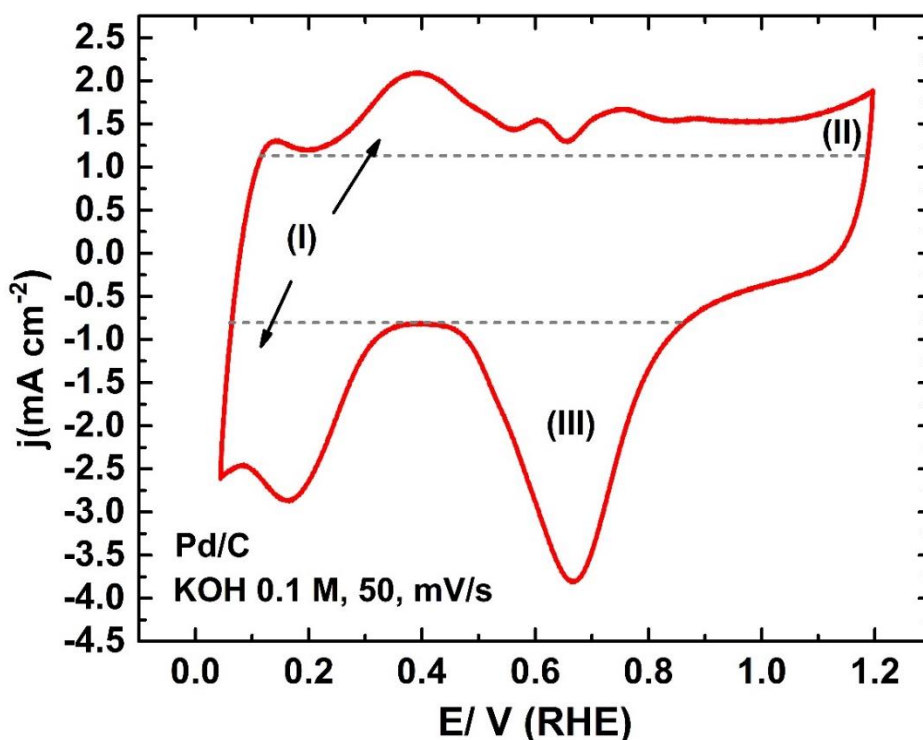


**Figura 6.9.** Espectros de alta resolución de las regiones a)Pd 3d y b) Se 3d antes y después de la activación electroquímica del material Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> 1B.

### 6.2.5.2 Estudios electroquímicos

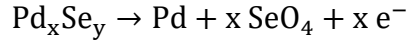
#### Electroquímica de superficie por voltametría cíclica

En la Figura 6.10 se muestra la superficie estabilizada del material Pd/C después de los barridos realizados con la técnica de voltametría cíclica. En ella se pueden identificar las características típicas de la superficie de Pd, en donde la región (I) la parte catódica señala la región del hidrógeno, caracterizada por los fenómenos de adsorción y absorción de hidrógeno en la superficie de Pd, mientras que la parte anódica ocurre la desorción. La región (II) está asignada a la formación de especies Pd-O y en la región (III) se presenta la reducción de dichas especies [36].

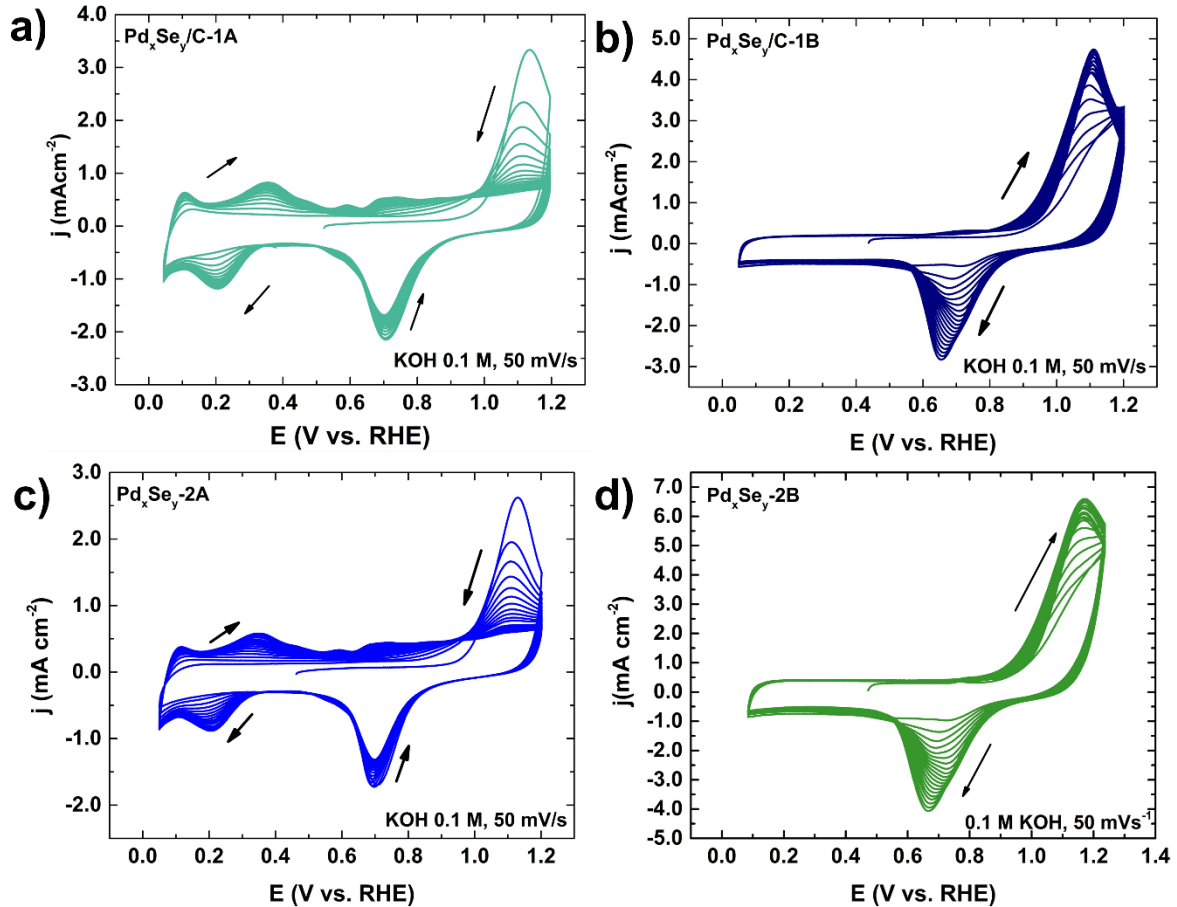


**Figura 6.10.** Electroquímica de superficie estabilizada tras barridos de activación del material comercial Pd/C.

En el caso de los materiales selenizados, en los materiales 1A y 2A se observaron cambios significativos en la superficie del material conforme a los ciclos consecutivos de activación, mismos que no son visibles para los materiales 1B y 2B, como se muestra en la Figura 6.11. Este efecto es explicado por la interacción de la superficie selenizada con el medio electrolítico, resultando en la corrosión de las especies de selenio estables de acuerdo con la reacción general [37]:



Esto, además concuerda con la magnitud del pico anódico en la región (III), mostrándose en un inicio con un valor máximo y disminuyendo conforme al avance progresivo de los barridos, significando un aumento gradual en la exposición de la superficie de Pd.

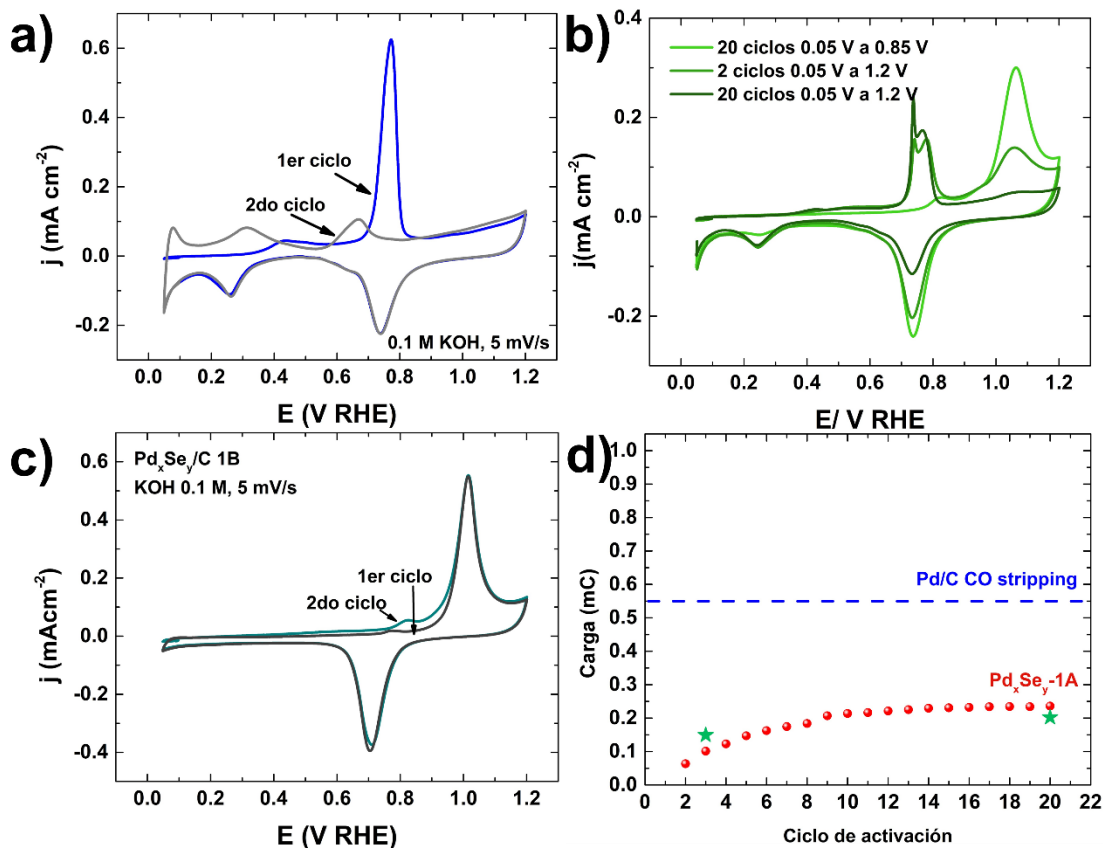


**Figura 6.11.** Curvas de voltametría cíclica correspondientes a la activación de la superficie de los materiales selenizados a)  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C-1A}$ , b)  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C-1B}$ , c)  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C-2A}$ , d)  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C-2B}$ .

Se comprobó que la superficie se estabiliza después de alrededor de 14 barridos, apoyándose de la integración de la región de desorción de hidrógeno en los ciclos de activación, además de la integración de los picos de CO *stripping* obtenidos entre los ciclos de activación (Figura 6.8), revelando que la superficie de Pd expuesta en el material 1A corresponde a cerca del 42% de la superficie de Pd/C.

En los materiales 1B y 2B, la superficie permaneció estable, no mostrándose características de paladio metálico en la región del hidrógeno durante la activación de la superficie, además, el pico en la región (III) se ve aumentado conforme avanzan los ciclos de activación.

### Análisis por CO stripping



**Figura 6.12.** Análisis de CO stripping representativos de los materiales de Paladio. a) Curvas de CO stripping del material de referencia 20% Pd/C. b) Curvas de CO stripping del material  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}$  1A con diferentes condiciones de activación: 1) 20 ciclos de 0.05 a 0.85 V 2) después de dos ciclos de activación de 0.05 a 1.2 V 3) después de 20 ciclos de 0.05 a 1.2 V. c) Curvas de CO stripping del material  $\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}$  1B. d) Integración de la carga de desorción de hidrógeno en función del ciclo de activación para el material 1A (puntos rojos) y CO stripping (estrellas verdes).

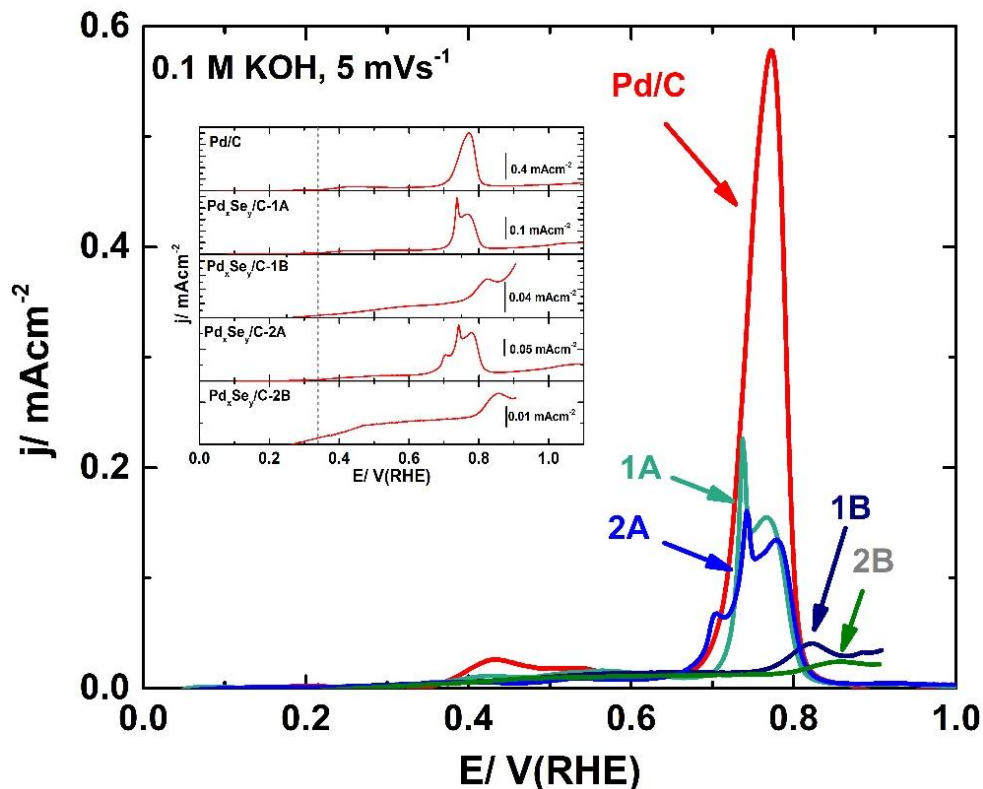
La Figura 6.12a muestra las curvas del experimento de CO stripping en la superficie de paladio del material de referencia. En la primera curva se observa claramente el pico correspondiente a la oxidación de CO, posicionado en 0.77, mientras que en el segundo barrido el

pico no se presenta, como se esperaba. La carga resultante de la integración del pico es mostrada en la Tabla 6.5.

Sabiendo que la superficie de los materiales selenizados varía con la activación de la superficie, se realizaron barridos con diferentes potenciales límite de oxidación para los materiales PdxSe<sub>y</sub> 1A y 2A. Primero la superficie fue activada de 0.05 a 0.85 V (RHE), evitando la oxidación y disolución de las especies selenizadas. En la Figura 6.12b se presenta el primer ciclo de CO stripping después de este tratamiento, mostrando la ausencia del pico de oxidación del gas, indicando que la superficie selenizada evita la adsorción del CO a la superficie del electrodo. Posteriormente, después de los dos ciclos del primer experimento de CO (habiendo pasado dos ciclos desde 0.05 hasta 1.2 V (RHE) se realizó otro estudio de CO stripping, mostrando también la curva en la Figura 6.12b. En este caso, sí se observó la presencia de un pico de oxidación del gas, sin embargo, existen diferencias en la forma y posición de este pico con respecto al material de referencia, ya que el pico se presenta bifurcado, con los componentes posicionados en 0.73 y 0.77 V. Este fenómeno puede atribuirse a que el proceso de oxidación se lleva a cabo en distintos sitios de paladio, como ha sido reportado para el Pt cuando es depositado en distintos dominios de carbón (sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>) [38]. El hecho de que la oxidación de CO inicia a potenciales más negativos con respecto al pico principal, indica un carácter oxofílico del paladio en medio alcalino, similar al que ha sido reportado para el Pt el mismo electrolito. Es importante remarcar que la exposición de sitios de paladio puede atribuirse a la formación de aglomeraciones de paladio generadas en el proceso de activación, los cuales se encuentran en coordinación o interaccionando con una fase selenizada. La Figura 6.13 muestra la comparación de la posición de los picos de oxidación de CO, donde se aprecian los efectos mencionados, además de mostrar que el potencial de inicio de la oxidación de CO es cercano a 0.34 V (RHE), remarcando este fenómeno de oxifilia, favoreciendo la adsorción de especies OH<sup>-</sup> y formación de Pd-OHads.

En el caso de los materiales 1B (Figura 6.12c) y 2B se observa un pico pequeño en comparación a los otros materiales. Sin embargo, demuestra que la activación electroquímica de la superficie genera una pequeña cantidad de clusters de Pd en la superficie selenizada, correspondiendo a alrededor del 8% de la cantidad de Pd en el material de referencia, como es mostrado en la Tabla 6.5. Esto indica que la especie generada a partir de Se elemental, Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub>, presenta una mayor estabilidad en el medio electrolítico utilizado, corroborando con el diagrama

de Pourbaix (potencial vs. pH) de los anexos. Posteriormente, se demostró que la cantidad de aglomerados de paladio aumenta al incrementar el límite de potencial de oxidación, además de

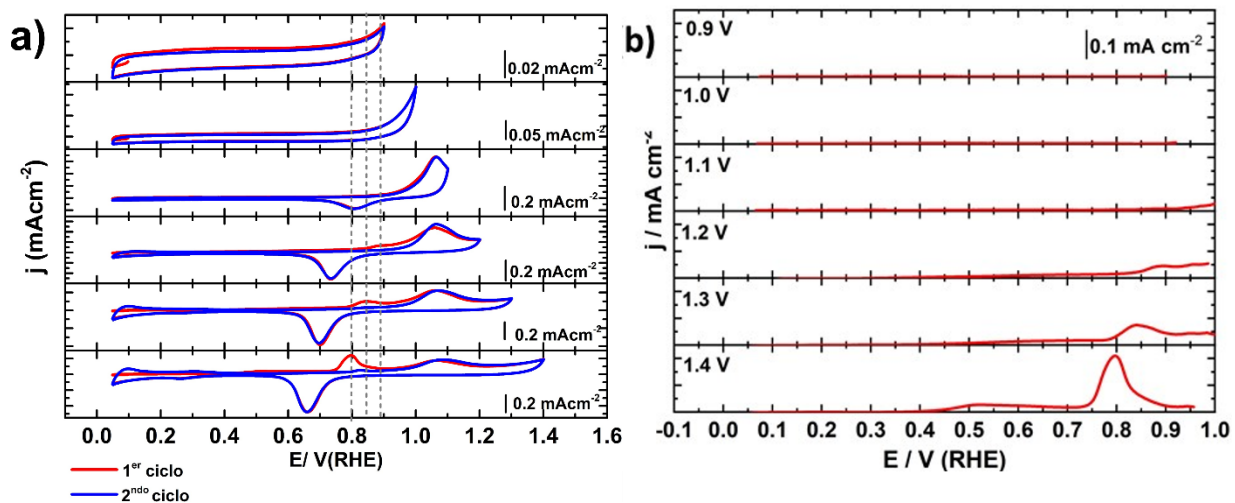


**Figura 6.13.** Comparación de los picos de CO stripping de los materiales selenizados y el material de partida. En la Figura insertada, se presentan los picos de oxidación de CO normalizados, así como las diferencias en los potenciales de inicio de la oxidación.

cambiar la posición del pico de oxidación de CO hacia valores más negativos, indicando modificaciones electrónicas en el paladio interaccionando con la capa selenizada, como se observa en la Figura 6.14.

**Tabla 6.5.** Datos obtenidos a partir de los análisis de CO stripping

Muestra	Carga de oxidación de CO ( $\mu\text{C}$ )	Posición del pico (V/RHE)			
		1	2	3	4
30 wt.% Pd/C	549	0.77	-	-	-
$\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}-1\text{A}$	204	0.77	0.3	-	-
$\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}-1\text{B}$	50	-	-	-	0.82
$\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}-2\text{A}$	189	0.77	0.74	0.70	
$\text{Pd}_x\text{Se}_y/\text{C}-2\text{B}$	38	-	-	-	0.84



**Figura 6.14.** CO stripping de la muestra Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/C-1B después de los ciclos de activación de superficie modificando el límite superior de potencial a 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4 V vs. RHE obtenidos en KOH 0.1 M. b) Pico de oxidación sustraído de las curvas de CO correspondiente a los diferentes límites de activación de superficie.

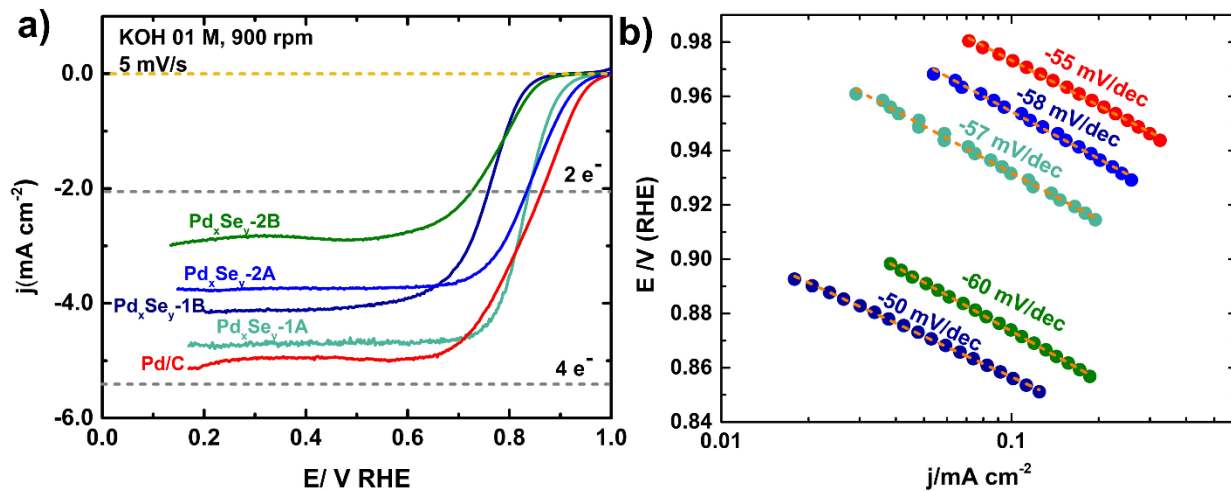
## Estudio electrocatalítico de la ORR

En la Figura 6.15a se muestra una comparación de las curvas de polarización correspondientes a la ORR a 900 rpm. Los materiales selenizados son comparados con el material de partida Pd/C. Se observa que la actividad hacia la ORR está en función de la interacción del paladio con la fuente de selenio, como se demuestra en la Tabla 6.6 con los potenciales de media onda. Es importante notar que la densidad corriente límite varía entre los materiales selenizados, indicando que los productos de la reducción varían entre agua y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Según la ecuación de Levich, la densidad de corriente límite para 900 rpm corresponde a cerca de 5 mA/cm<sup>2</sup>, siendo el caso de los materiales Pd/C y Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/C-1A, mientras que los otros materiales se desvían hacia reducción con tendencia a dos electrones, generando agua y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las pendientes de Tafel en la Figura 6.15b demuestran que, aunque los productos en la reacción entre los materiales difieren entre sí, los procesos cinéticos llevados a cabo son similares, al obtener valores de pendientes muy cercanos entre sí.

Es importante notar que los materiales provenientes de la síntesis con SeO<sub>2</sub>, presentan un menor sobrepotencial de inicio de reacción, en comparación con los otros materiales selenizados, independientemente de la densidad de corriente límite alcanzada.

**Tabla 6.6.** Potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) correspondiente a la ORR en KOH 0.1 M de los materiales selenizados.

Material	$E_{1/2}$ (V vs. RHE)
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-1A	0.82
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-1B	0.76
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-2A	0.84
Pd <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /C-2B	0.79



**Figura 6.15.** a) Curvas de ORR de los materiales estudiados obtenidas en KOH 0.1 M a 5 mV/s y 900 rpm. b) gráficos de Tafel de la corriente cinética para la ORR obtenidos después de la corrección por transporte de masa.

## Tolerancia a la presencia de metanol

La reacción de oxidación de metanol fue estudiada para conocer si los materiales presentaban tolerancia a dicha reacción, lo cual es útil en la selectividad de los catalizadores para la ORR. Utilizando al Pd/C como referencia, se observa en la Figura 6.16 que todos los materiales selenizados presentan tolerancia al metanol a diferentes grados, ya que el sobrepotencial para la reacción es mayor en estos casos. Los materiales selenizados a partir de  $\text{SeO}_2$  presentaron un sobrepotencial de alrededor de 100 mV con respecto al Pd/C, mientras que en los materiales 1B y 2B el sobrepotencial es de 300 mV. Lo anterior concuerda con las curvas de CO stripping, ya que el CO es un intermediario importante en la oxidación de metanol hacia  $\text{CO}_2$ , de manera que se mostró un cambio en la posición del pico a potenciales más positivos, además de una menor extensión para los materiales selenizados a partir de Se elemental.

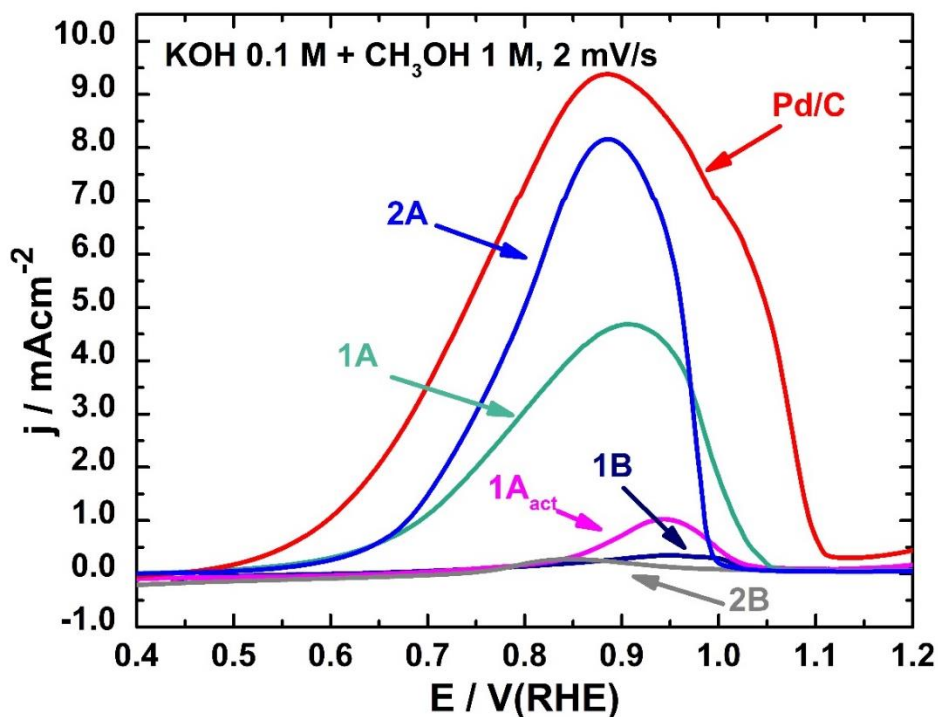


Figura 6.16. Curvas de oxidación de metanol obtenidas en KOH 0.1 M +  $\text{CH}_3\text{OH}$  1M a 2 mV/s.

### 6.2.6 Conclusiones y perspectivas

Se demostró que es posible generar diferentes grados de selenización al variar la fuente de selenio utilizada en la síntesis. Los resultados obtenidos dependen de la reactividad de la especie, de la carga parcial que adquiere en la solución durante la síntesis y la energía de superficie. Un mayor grado de selenización aporta tolerancia a la molécula de metanol, lo cual es útil para los sistemas de DMFC.

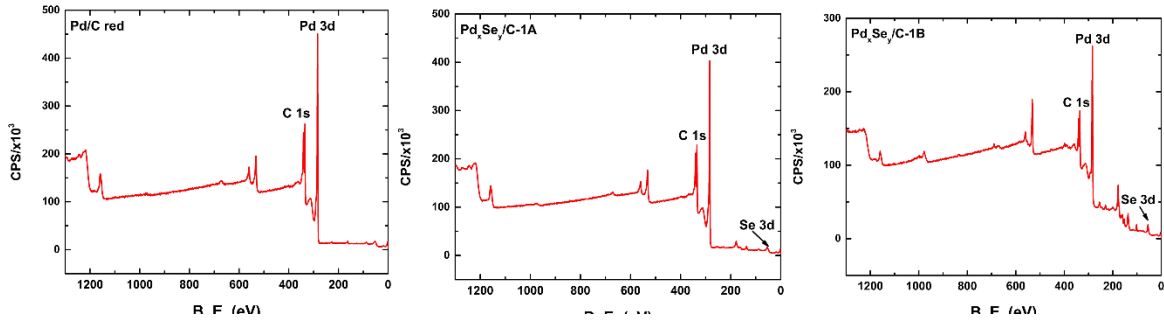
En medio alcalino, con los barridos de activación de superficie se genera una superficie estabilizada del tipo *core-shell* Pd@Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> debido al fenómeno de Ostwald ripening, comprobado por la técnica de CO stripping y la caracterización fisicoquímica. Ambos componentes aportan diferentes contribuciones en la actividad hacia la ORR: el Pd ayuda a que el sobrepotencial para la reacción no sea elevado, mientras que la presencia de Se aporta tolerancia a la oxidación de metanol.

La identificación de las fases presentes fue clave para comprobar la estabilidad de las mismas en las condiciones electrocatalíticas. Se demostró que a partir de SeO<sub>2</sub> es obtenida la fase Pd<sub>4</sub>Se mayoritariamente, la cual es inestable al observarse de manera gradual la aparición de la región de H<sub>upd</sub> en los barridos cíclicos, estabilizándose en un 40% de superficie expuesta de Pd en comparación con el material de referencia. Cuando fue utilizado Se, el grado de selenización es mayor formando mayoritariamente la fase Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub>, presentando una mayor estabilidad en las condiciones utilizadas.

Según el grado de selenización de la superficie, que su vez depende de la fuente de Se empleada se obtienen diferentes productos finales en la ORR; variando de agua cuando la superficie es Pd@Pd<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> e inclinándose hacia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cuando la superficie está mayoritariamente selenizada. El estado inicial de la superficie de Pd no influye de manera determinante en los resultados obtenidos.

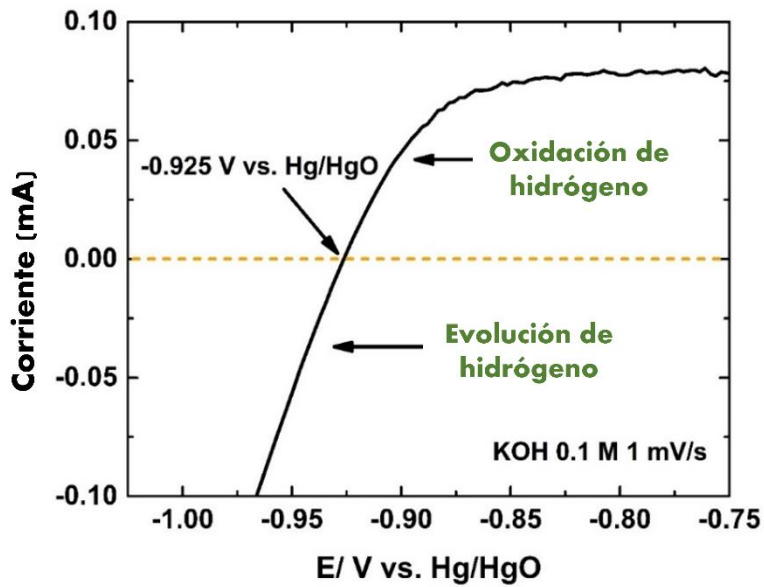
## 6.2.7 Anexos

### 6.2.7.1 Espectros generales de XPS



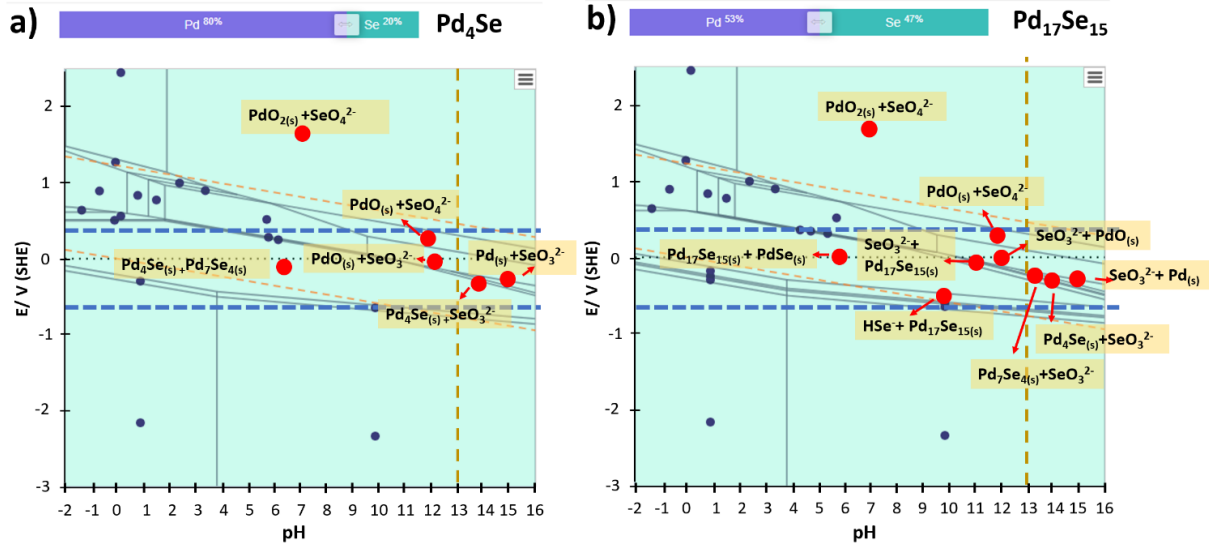
**Figura 6.17.** Espectros generales de XPS de los materiales sin tratamiento electroquímico previo

### 6.2.7.2 Calibración de electrodo de referencia



**Figura 6.18.** Calibración del electrodo Hg/HgO realizada en KOH 0.1 M saturado de H<sub>2</sub>, midiendo Pt/C 20% wt a una velocidad de 1mV/s.

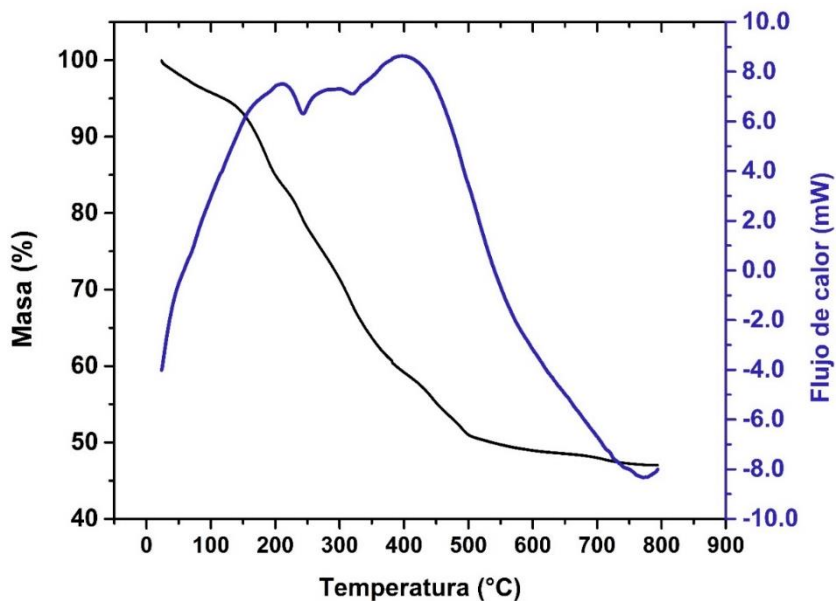
### 6.2.7.3 Diagramas de Pourbaix



**Figura 6.19.** Diagramas de Pourbaix de las fases mayoritarias presentes en los materiales preparados. Las líneas punteadas azules representan la ventana e potencial utilizada y la línea punteada café indica las condiciones de pH en la celda. a)  $\text{Pd}_4\text{Se}$  b)  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ .

### 6.3 Anexos de sistema de sulfuros de molibdeno obtenidos a partir de tiomolibdatos de alquiltrimetilamonio promovidos por hierro

#### 6.3.1 Análisis termogravimétrico

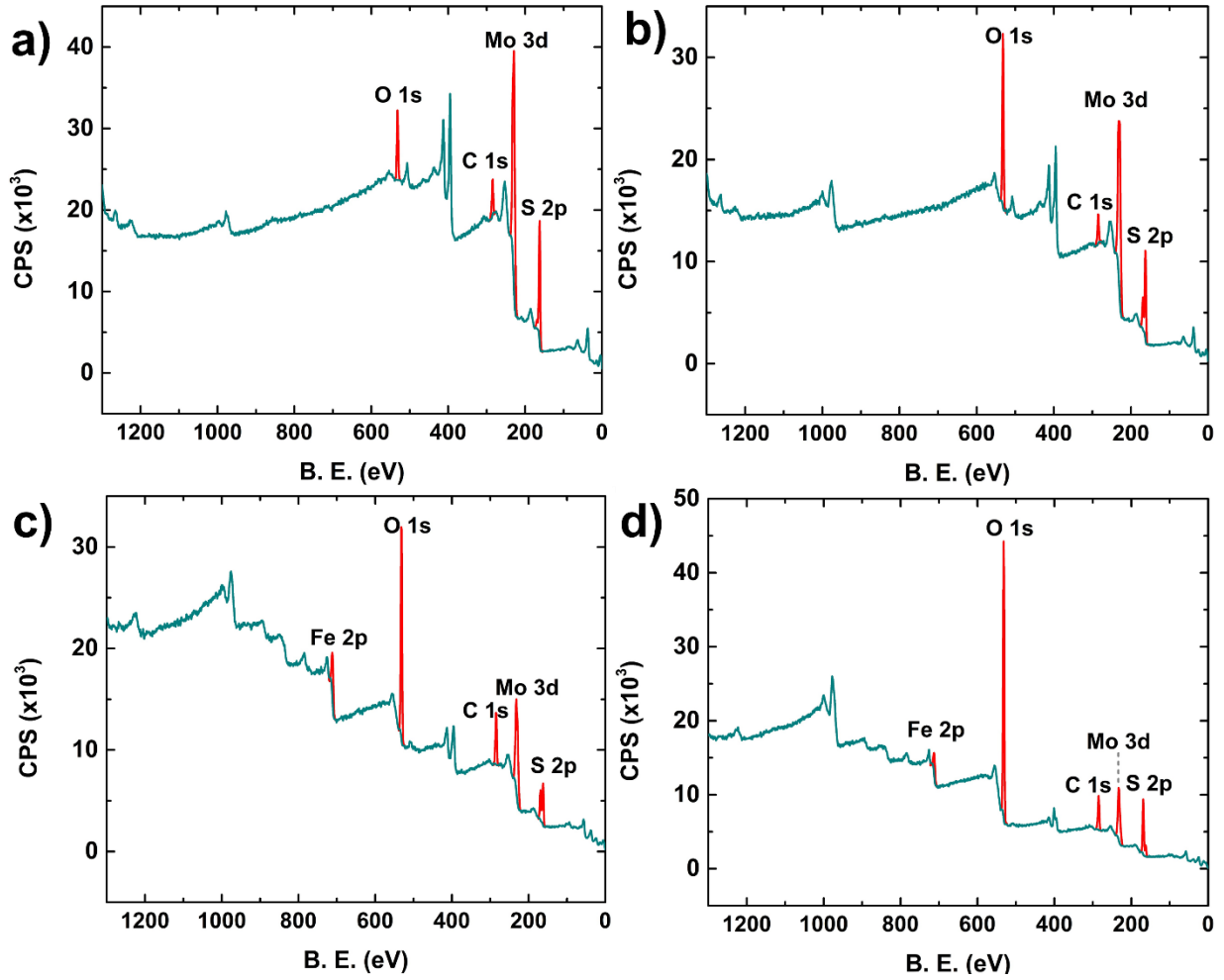


**Figura 6.20.** Termograma del precursor FeATM en atmósfera de  $N_{2(g)}$ . 47% de residuo.

**Tabla 6.7.** Pérdidas de masa teóricas de algunas moléculas posiblemente presentes en los precursores electrocatalíticos al descomponerse térmicamente en atmósfera de oxígeno.

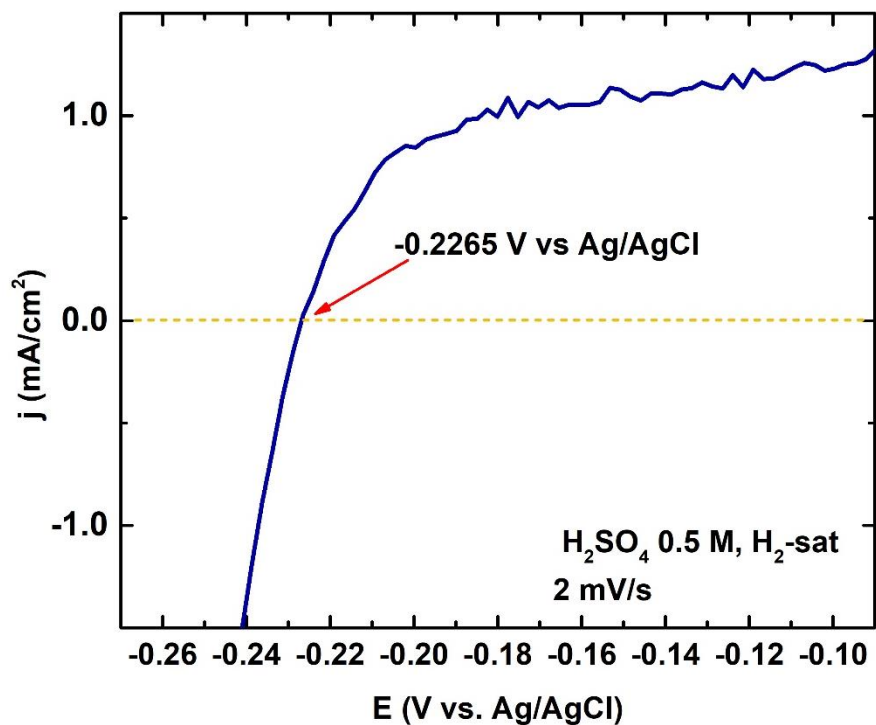
Molécula	Pérdidas de masa teóricas			
	ATM	ATM HTM	ATM OTM	ATM DTM
S	12.26	6.25	6.33	5.77%
CO <sub>(g)</sub>	10.73	5.47	4.93	4.48%
CO <sub>2(g)</sub>	16.86	8.59	7.74	7.05%
SO <sub>(g)</sub>	11.50	10.16	9.15	8.33%
SO <sub>2(g)</sub>	26.06	13.28	11.97	10.89

### 6.3.2 Espectros generales de XPS de los materiales



**Figura 6.21.** Espectros generales de XPS de los materiales a) MoS<sub>2</sub>, b) MoS<sub>2</sub> DTM, c) FeMoS y d) FeMoS DTM

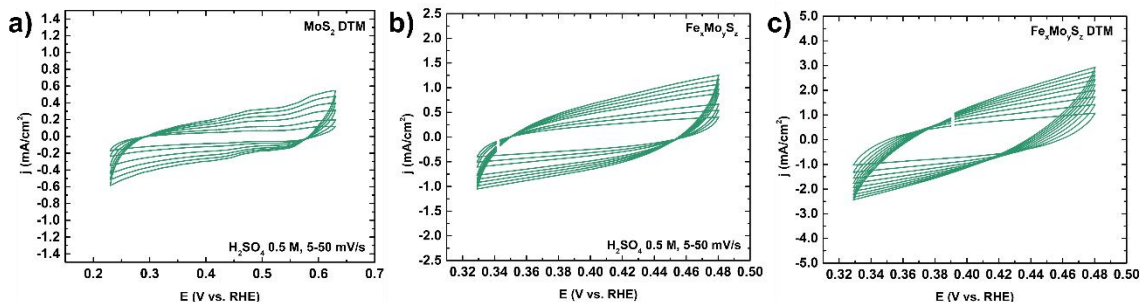
### 6.3.3 Calibración del electrodo de referencia



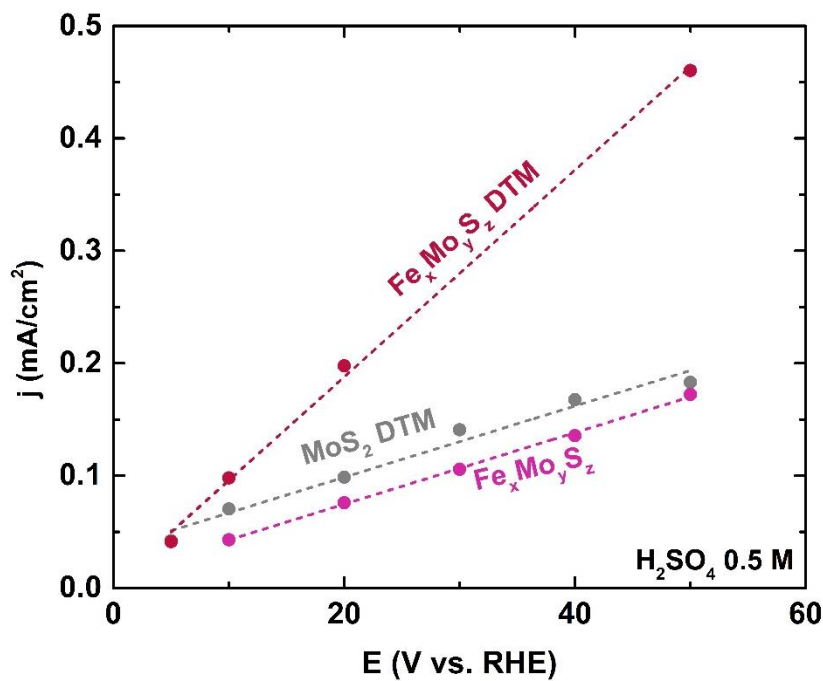
**Figura 6.22.** Calibración del electrodo de referencia Ag/AgCl en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M saturada de H<sub>2(g)</sub>.

### 6.3.4 Determinación del área electroquímicamente activa por el método de la capacitancia de la doble capa

El área electroquímicamente activa fue determinada para los materiales más activos hacia la HER a partir de mediciones de la capacitancia de la doble capa (Cdl). Dicha propiedad fue obtenida a partir de barridos de voltametría cíclica en la región de corriente capacitiva para los materiales estudiados. Los ciclos de voltametría se efectuaron con una velocidad de barrido de 5, 10, 20, 30, 40 y 50 mV/s, se muestran curvas representativas en la Figura 6.23.



**Figura 6.24.** Curvas de voltametría cíclica en la región de la doble capa capacitiva para los materiales a) MoS<sub>2</sub> DTM, b) FeMoS c) FeMoS DTM.



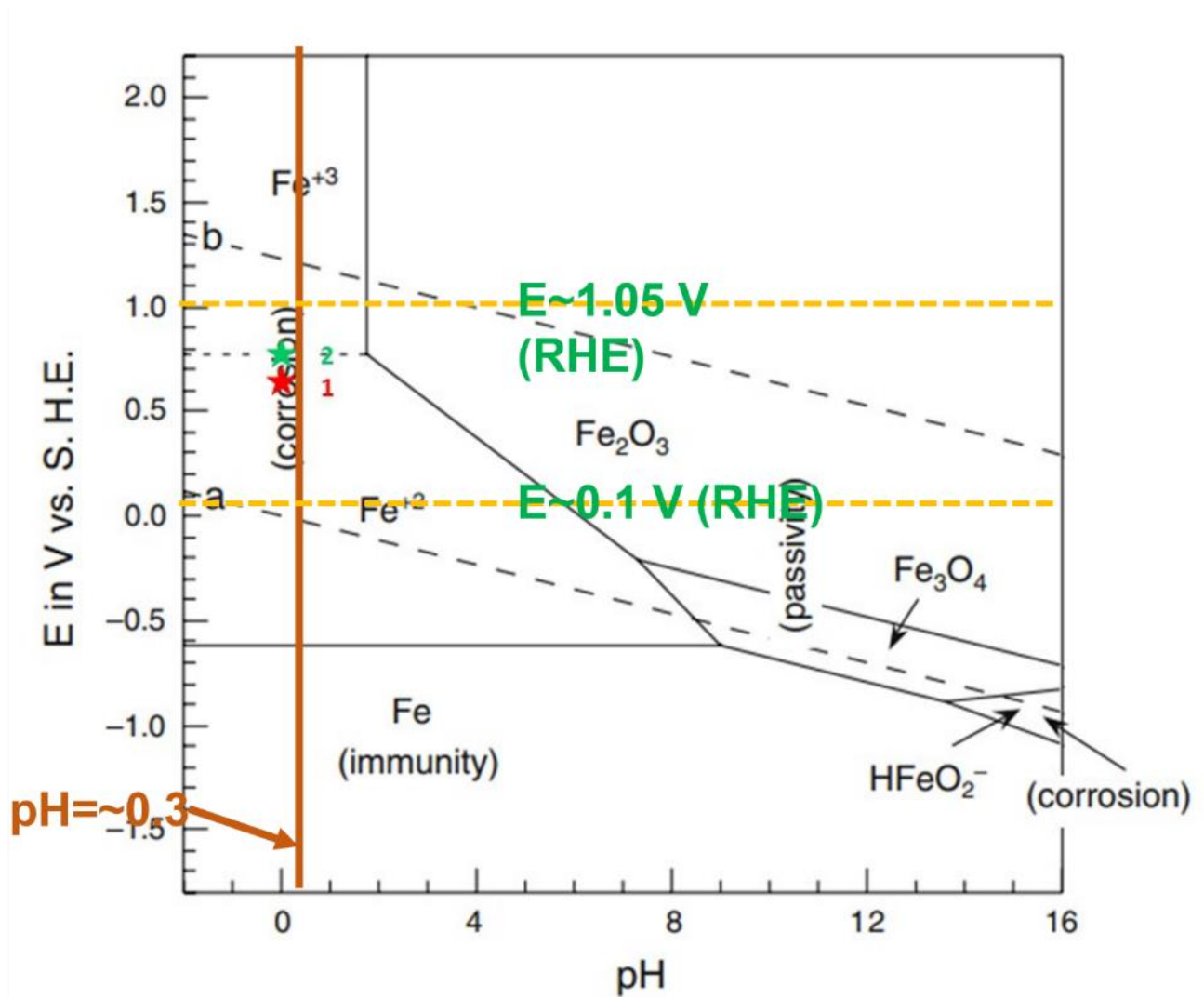
**Figura 6.23.** Regresión lineal correspondiente a la obtención de la capacitancia de la doble capa de los materiales más activos hacia la HER.

Las regresión lineal para las mediciones de la figura 6.23 se presentan en la Figura 6.24 y los valores de  $C_{dl}$  son mostrados en la Tabla 6.8. El material MoS<sub>2</sub> DTM presentó una capacitancia de 225.7 nF, mientras que hay un aumento considerable en la capacitancia de la doble capa, para el material FeMoS DTM, al compararse también con FeMoS.

**Tabla 6.8.** Datos de capacitancia de la doble capa para los materiales estudiados

Material	Capacitancia de la doble capa (nF)
MoS <sub>2</sub> DTM	224.8
FeMoS	225.7
FeMoS DTM	653.2

### 6.3.5 Diagramas de Pourbaix



**Figura 6.25.** Diagrama de Pourbaix de hierro a 25°C [39].

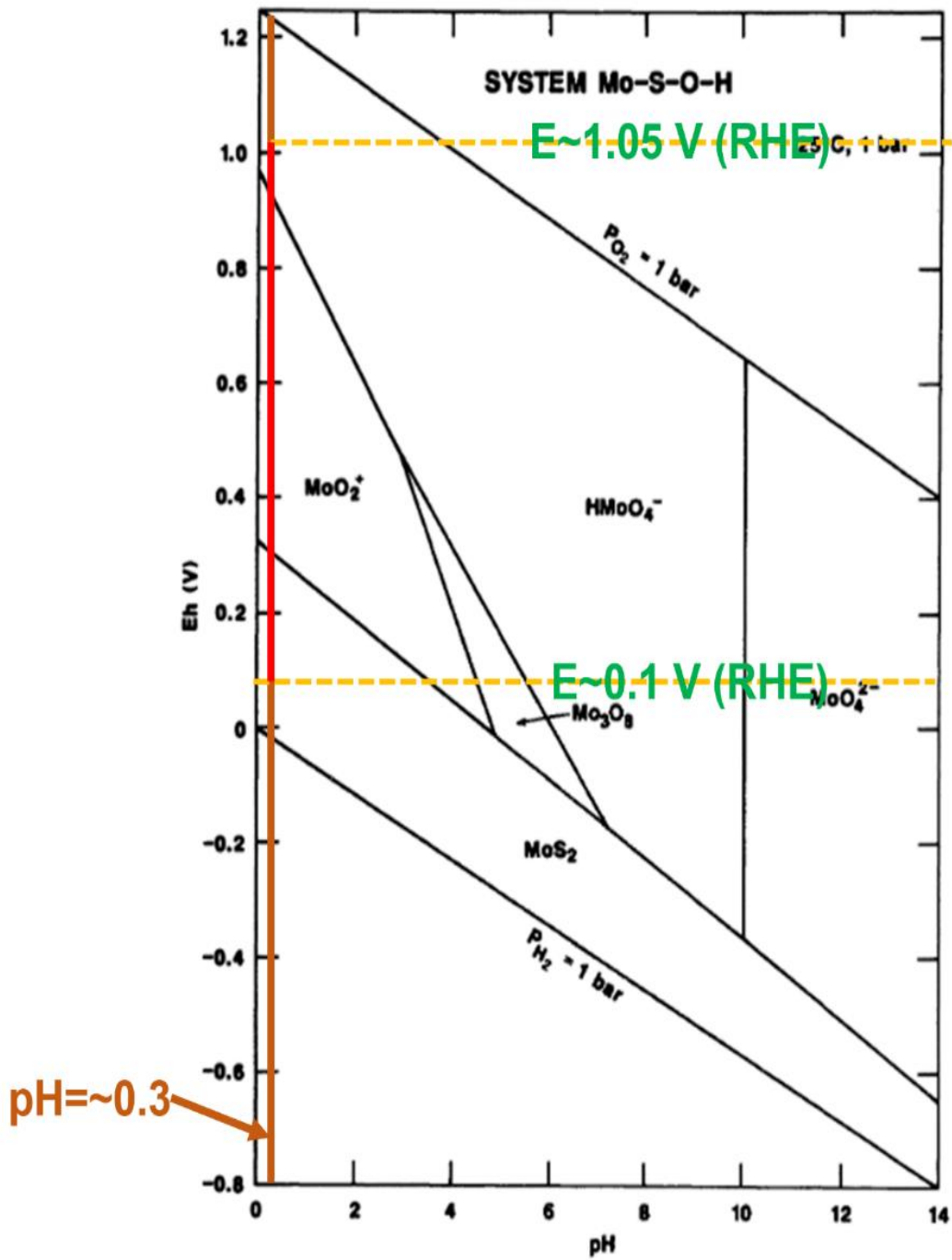
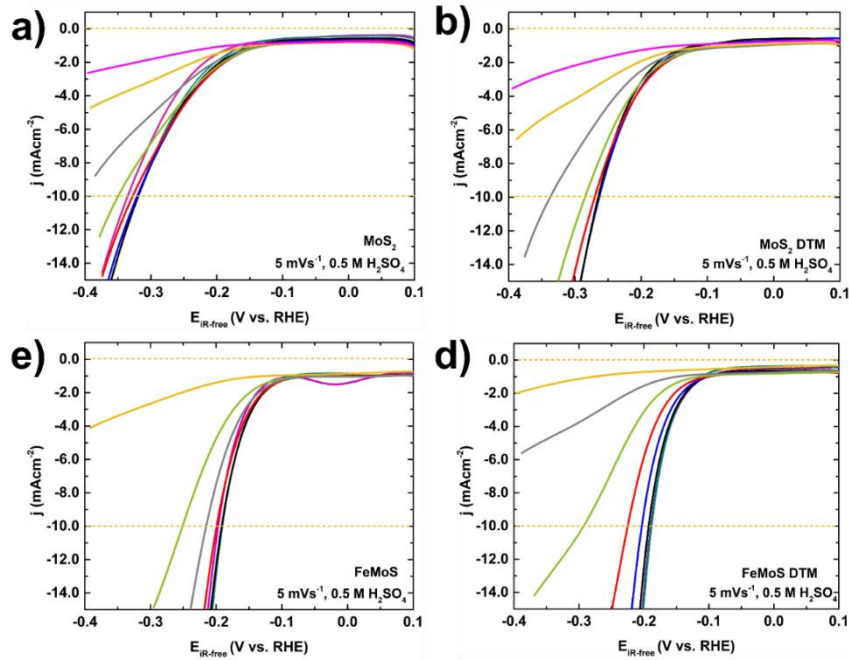
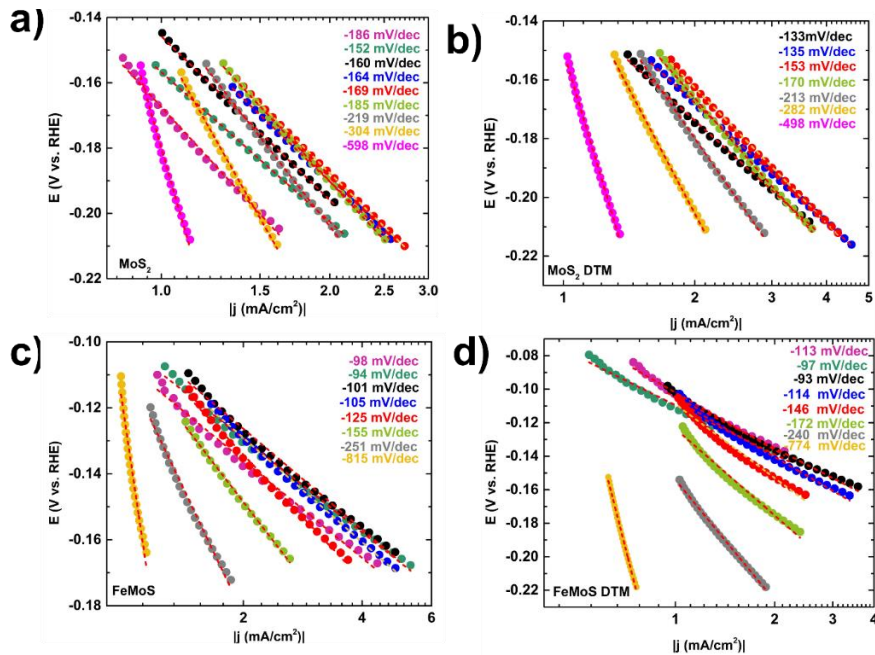


Figura 6.26. Diagrama de Pourbaix del sistema Mo-S-O-H a 25°C [40].

### 6.3.6 Mediciones electroquímicas



**Figura 6.28.** Curvas de polarización de HER de los materiales preparados en función de la activación de su superficie. Los colores corresponden a los potenciales de activación señalados en la Figura 4.17.



**Figura 6.27.** Gráficos de Tafel correspondientes a las curvas de polarización de la figura 6.28 de los anexos.

## 6.4 Fundamentos de estudios electroquímicos

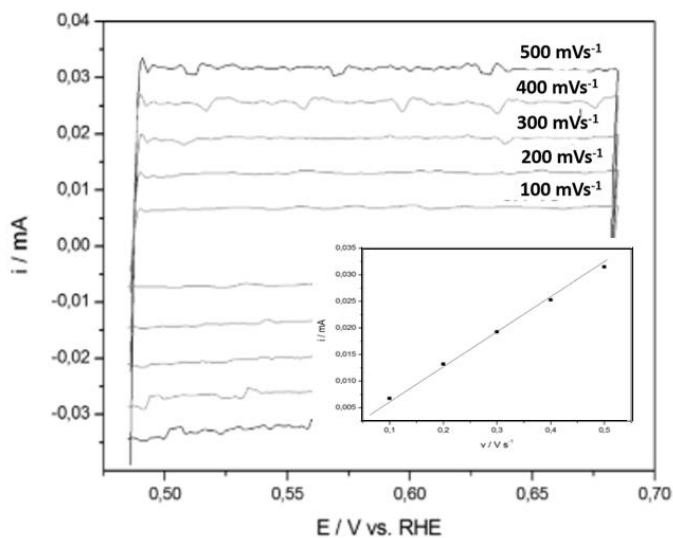
### 6.4.1 Área electroquímicamente activa por el método de la capacitancia de la doble capa

La determinación del área electroquímicamente activa (ECSA, del inglés *electrochemically active Surface area*) puede ser obtenida a partir de mediciones de voltametría cíclica en la región de la doble capa capacitiva de los materiales estudiados. Es de uso común para materiales que no presentan los fenómenos de adsorción de especies *upd* (del inglés *under potential deposition*), o que no son activos a la adsorción de monóxido de carbono.

Se lleva a cabo realizando barridos cíclicos a distintas velocidades de barrido y posteriormente graficando la corriente capacitiva con respecto a la velocidad de barrido. Si el proceso monitoreado únicamente involucra el cargado de la doble capa, se obtiene una línea recta con una pendiente que corresponde a la capacitancia diferencial de la doble capa, como se observa en la Figura 6.29. Posteriormente, es posible obtener los valores de ECSA si se conoce un valor de capacitancia específica como referencia, teniendo unidades de capacitancia por unidad de área, usando la ecuación 1:

$$ECSA = \frac{C}{C_{ref}} \quad (1)$$

Este valor es raramente conocido para la mayoría de los materiales electrocatalíticos, ya que es dependiente del potencial, el electrolito, la estructura, y la superficie del material, por lo



**Figura 6.29.** Voltamogramas cíclicos para la obtención de la capacitancia de la doble capa y regresión lineal [42].

que comúnmente se reportan valores de capacitancia, que pueden ser comparados entre una serie de materiales ya que es directamente proporcional al área [41,42].

#### 6.4.2 Corrección por resistencia descompensada utilizando el método de interrupción de corriente

Los experimentos fueron realizados en una celda de tres electrodos: el electrodo de trabajo (WE, del inglés *working electrode*), el contra electrodo (CE, del inglés *counter electrode*) y un electrodo de referencia (RE, del inglés *reference electrode*). Adicionalmente se cuenta con un electrodo S (del inglés *sense*) que se conecta al WE. De esta manera, el potencial aplicado a la celda es controlado por el flujo de corriente entre el CE y WE, mientras el potencial es medido entre el RE y S.

Cuando existe un flujo de corriente en la celda, existe una “caída” o pérdida de potencial entre el RE y el WE. Esta pérdida tiene origen en factores como la conductividad del electrolito, la distancia entre los electrodos de referencia y el de trabajo, así como de la magnitud de la corriente.

Utilizando la ley de Ohm, la caída óhmica (de potencial)  $\Delta E_{\text{óhmica}}$  puede calcularse a través del producto de la corriente  $i$  y la resistencia óhmica o descompensada,  $R_u$ .

$$\Delta E_{\text{óhmica}} = iR_u \quad (2)$$

Si el electrodo de referencia es no polarizable, como se espera, el paso de corriente no debería afectar el potencial del electrodo de referencia. Así, el potencial medido en el electrodo de trabajo puede obtenerse a partir de la ecuación 3:

$$\Delta E_{\text{medido}} = E_{\text{aplicado}} - \Delta E_{\text{óhmica}} = E_{\text{aplicado}} - iR_u \quad (3)$$

Los factores considerados en la corrección son:

- **La geometría de la celda:** afecta la distribución de corriente y potencial en el electrolito
- **La posición del RE con respecto al WE:** Si el RE se coloca exactamente en la superficie del electrodo, la caída óhmica equivale a cero. Si el RE se coloca lejos del WE, la resistencia óhmica y por consiguiente, la caída óhmica entre WE y RE aumentan.

- **La conductividad de la solución electrolítica:** Mientras menor sea la conductividad, la caída óhmica será mayor ya que la resistencia aumentará. Adicionalmente, la conductividad se ve afectada por factores experimentales como la temperatura del sistema.

La caída óhmica puede tener un impacto significativo en los experimentos donde se involucran altas corrientes, experimentos que se llevan a cabo con gran velocidad, o los experimentos donde se requiere el paso de corriente por tiempo extendido, como la electrólisis. También en experimentos donde los electrolitos poseen baja conductividad, como en el caso de electrolitos orgánicos.

Cuando se aplican altas corrientes, incluso valores pequeños de resistencia óhmica pueden tener efectos significativos, causando grandes errores en las mediciones. Por ejemplo, si la resistencia óhmica de un experimento fuese de  $1 \Omega$  cuando la corriente es de  $1 \text{ A}$ , el error debido a la caída óhmica es de  $1 \text{ V}$ .

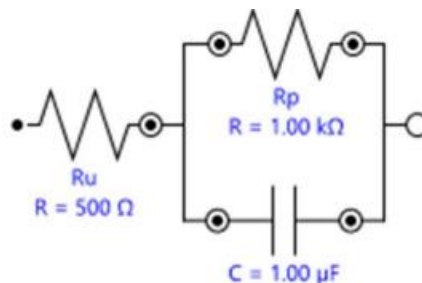
Algunas formas de minimizar la magnitud de la caída óhmica son:

- Aumentar la conductividad de la solución utilizando un electrolito soporte.
- Disminuir el tamaño del electrodo de trabajo, para disminuir la magnitud de la capacitancia de la doble capa, ya que el área del capacitor será directamente proporcional a su capacitancia.
- Modificar la posición del RE con respecto al WE, acercándolos lo más posible para disminuir la  $R_u$ . Esto puede realizarse utilizando un capilar de Luggin para colocar al RE. Es importante mencionar que el RE no debe estar directamente en contacto con la superficie del WE, ya que el potencial medido sería nulo.

Para realizar la corrección por caída óhmica en las mediciones, es necesario determinar su valor. De manera experimental, se puede obtener una estimación por distintos métodos.

**Interrupción de corriente:** Esta medición está basada en la ley de Ohm. Cuando una corriente  $i$  fluye en el circuito de la figura, la caída de potencial a través del resistor  $R_u$ , es  $iR_u$ , y la caída de potencial a través de  $R_pC$  es  $iR_p$ , mostrados en la Figura 6.30. Si la corriente se interrumpe,  $i$  tendría valor de cero, y el potencial a través de  $R_u$  bajará casi instantáneamente, mientras que la caída en  $R_pC$  tiene una caída exponencial proporcional a  $\text{Exp}(-t/R_pC)$  por la presencia del capacitor  $C$ .

Si se mide el potencial justo antes y después de la interrupción de corriente, la diferencia en los potenciales medidos será la caída óhmica  $\Delta E_{\text{óhmica}}$ . La relación entre la caída óhmica y la corriente antes y después de la interrupción es la resistencia óhmica  $R_u$ .



**Figura 6.30.** Circuito equivalente a la celda dummy del potenciostato Metrohm Autolab.

Es posible realizar la interrupción de la corriente mencionada utilizando el potenciostato/galvanostato, obteniendo valores  $R_u$  obtenidos a partir de una regresión lineal o una exponencial.

Durante la medición se aplica un potencial de corriente directa a la celda antes de que inicie la interrupción de corriente. El potencial aplicado debe ser tal que la corriente resultante sea lo suficientemente alta para ser medida de manera adecuada [43,44].

### 6.4.3 Análisis de Tafel en la reacción de evolución de hidrógeno y obtención de corriente de intercambio

Para el análisis de Tafel, se usa la técnica de voltametría de barrido lineal con velocidades de barrido bajas. Se obtienen como resultado curvas de densidad de corriente ( $j$ ) vs. Potencial ( $E$ ). Posteriormente, se obtiene el logaritmo de la densidad de corriente, y es graficado con respecto al sobrepotencial de la reacción. A partir de la porción lineal de la curva, es posible obtener el parámetro de pendiente de Tafel ( $b$ ) después de realizar un ajuste lineal. A partir de la extrapolación, es posible conocer la corriente de intercambio  $j_0$ .

La ecuación de Tafel tiene aplicación en un amplio rango de reacciones, incluyendo en procesos de corrosión, metabolismo, reacciones en la fotosíntesis, entre otros [45].

En la HER, la pendiente de Tafel es un parámetro decisivo en la comparación de dos electrocatalizadores. Es un indicador de la sensibilidad de la respuesta de corriente eléctrica al potencial aplicado, obteniendo información de los pasos determinantes de la velocidad en el mecanismo electrocatalítico de la reacción.

La ecuación de Tafel es la siguiente:

$$\eta = a + b \log(j) \quad (4)$$

Donde  $\eta$  representa al sobrepotencial de la reacción ( $\eta = E - E_0$ ),  $j$  es la densidad de corriente,  $a$  es la constante de Tafel y  $b$  es la pendiente de Tafel.

Teóricamente, las ecuaciones de redox simples pueden ser descritas por la ecuación de Butler-Volmer (5) :

$$j = j_0 \{e^{(-\alpha f \eta)} - e^{[(1-\alpha) f \eta]}\} \quad (5)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia  $f$  representa  $\frac{nF}{RT}$ , y a su vez  $F$  es la constante de Faraday (96485 C/mol),  $R$  la constante universal de los gases (8.314 J/mol K) y  $T$  la temperatura. Por último,  $j_0$  es la corriente de intercambio. La ecuación de Butler-Volmer considera la corriente total de las reacciones de reducción y oxidación.

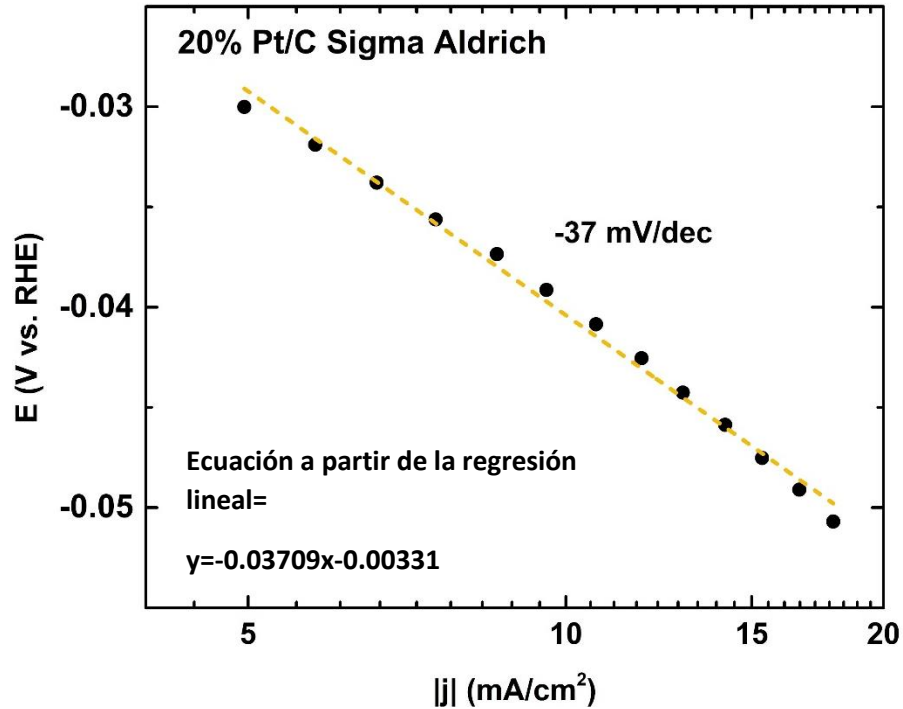
A partir de la ecuación anterior, se puede obtener

$$n = \frac{RT}{\alpha n F} \ln(j_0) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln(j) \quad (6)$$

El primer término de la ecuación representa al término “a” de la ecuación de Tafel, la constante de Tafel, de manera que a partir del intercepto del ajuste lineal del gráfico de Tafel se puede obtener la densidad de corriente de intercambio. De manera que, puede utilizarse la pendiente de Tafel para conocer aspectos del mecanismo seguido, y la densidad de corriente de intercambio como descriptor de la actividad electrocatalítica [46].

Según el paso determinante de la velocidad, la pendiente de Tafel puede tener los valores que se presentan en la tabla.

A continuación, se observa el ejemplo de la obtención de la pendiente de Tafel y la corriente de intercambio de HER para el material de referencia 20% Pt/C Sigma-Aldrich.



**Figura 6.31.** Gráfico de Tafel de HER del material de referencia 20% Pt/C de Sigma-Aldrich.

En la figura 6.31 se muestra un gráfico de potencial (en este caso  $E = \text{sobrepotencial}$ , ya que que el potencial termodinámico de la HER  $\approx 0$  V) contra el valor absoluto de la densidad de corriente, este en escala logarítmica. La ecuación obtenida a partir del ajuste lineal se muestra en la figura, correspondiendo a  $E = (-0.03709 \text{ V})|j| - 0.00331$  donde la pendiente de Tafel corresponde a 37.1 mV/dec y a partir del intercepto es posible obtener la densidad de corriente de intercambio:

$$\text{Intercepto} = \frac{RT}{\alpha F} \ln(j_o) \quad (7)$$

Y al despejar la corriente de intercambio:

$$j_o = e^{\text{intercepto} \frac{\alpha F}{RT}} \quad (8)$$

Se considera un valor de  $\alpha = 0.5$ , la constante de Faraday  $F = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$  y la constante universal de los gases  $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$  y una temperatura de  $25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ .

$$\frac{\alpha F}{RT} = \frac{0.5 (96485 \frac{C}{mol})}{8.314 \frac{J}{mol K} (298.15 K)} = 19.47 \frac{C}{J} = 19.46 V^{-1}$$

$$j_o = e^{0.00331 V (19.46 V^{-1})} = j_o = e^{0.3538} = 1.06 \frac{mA}{cm^2}$$

#### 6.4.4 Estudio de la ORR

El estudio de la ORR, al ser una reacción limitada por el transporte de masa, es estudiada utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE), el cual es un dispositivo que permite controlar las corrientes limitadas por difusión. Las mediciones generalmente se realizan a 400, 900, 1600 y 2500 rpm. Después de obtener las curvas de polarización es necesario extraer los datos cinéticos para poder cuantificar la actividad de los electrocatalizadores. Esto se realiza a partir de la ecuación de Koutecký-Levich (9), la cual indica que el valor inverso de la corriente medida es la suma de una contribución de corriente cinética ( $j_k$ ) y de corriente difusional ( $j_d$ ) relacionada con el transporte de masa. Ésta última es definida por la ecuación de Levich (10), en donde  $n$  representa el número de electrones transferidos en la reacción,  $D_o$  es el coeficiente difusión de las especies electroactivas,  $\omega$  es la velocidad de rotación del RDE en rad/s,  $\nu$  es la velocidad cinemática del electrolito  $C_o$  es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución [47]. Sustituyendo (10) en (9) se obtiene la ecuación 11.

$$\frac{1}{j_{medida}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (9)$$

$$j_d = 0.62nFAD_o^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_o^* \quad (10)$$

$$\frac{1}{j_{medida}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFAD_o^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_o^*} \quad (11)$$

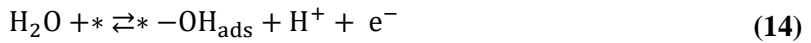
Ya que la corriente difusional es dependiente de la velocidad de rotación del electrodo, una serie de mediciones de voltametría de barrido lineal son aplicadas a diferentes velocidades de rotación. Es posible obtener el valor teórico de esta corriente difusional a partir de la ecuación de Levich(10), y para validar que no exista interferencia de contaminantes en el sistema y el procedimiento seguido en las mediciones, la densidad de corriente experimental deber ser un valor igual o mayor al 90% [48].

Posteriormente, es posible construir el gráfico de Koutecký-Levich, con una pendiente de  $0.62nFAD_0^{2/3}v^{-1/6}C_O^*$ , de la cual puede obtenerse la corriente cinética con una modificación de la ecuación, posteriormente pudiendo obtener la pendiente de Tafel y parámetros como la actividad específica y másica a partir de la corriente cinética (ecuación 12).

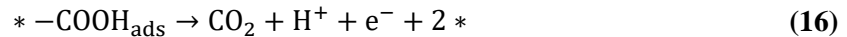
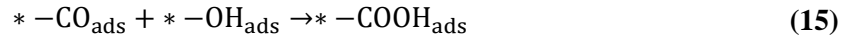
$$\frac{1}{j_k} = \frac{1}{j_{medida}} - \frac{1}{j_d} = \frac{j_d - j_{medida}}{j_{medida} * j_d} \quad (12)$$

#### 6.4.5 CO stripping

Este análisis está basado en la afinidad que presentan algunos metales nobles para la adsorción de monóxido de carbono. Por lo mencionado, esta molécula puede ser considerada como un agente envenenante para la superficie de los catalizadores, ya que puede bloquear sitios activos para las reacciones. Por otro lado, puede ser utilizado como herramienta para cuantificar el área real del catalizador, o el área electroquímicamente activa (ECSA, del inglés *electrochemically active surface area*). Se ha reportado que el mecanismo de oxidación de CO en metales nobles sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood en condiciones químicas y electroquímicas [49]. De manera que los reactivos son el CO y moléculas conteniendo oxígeno, referidas como especies OH. El mecanismo inicia al adsorberse la molécula de CO en un sitio de superficie libre (\*) y de manera subsecuente se obtiene la adsorción de la especie OH proveniente del agua en un sitio adyacente.



En el siguiente paso, ambas especies adsorbidas reaccionan entre sí para formar un intermediario carboxílico adsorbido en la superficie que posteriormente es oxidado a CO<sub>2</sub>:



Además de ser una técnica que se relaciona con la superficie electroactiva del catalizador, la forma y la posición del pico pueden revelar información acerca de las propiedades del material, como diferencias en el tamaño de partícula, aglomeración de partículas metálicas, planos cristalográficos expuestos y efectos del soporte [50].

En el primer ciclo se observa un pico característico para la oxidación de la monocapa de CO(g), si es que el material es activo para la reacción y el segundo ciclo puede utilizarse como línea base para la integración del pico mencionado. Por ejemplo, la posición del pico y su multiplicidad han sido empleados como indicadores del fenómeno SMSI (del inglés *strong metal support interaction*) [51] y de la interacción de especies metálicas con diferentes dominios de soportes de carbón [52].

## **6.5 Fundamento de técnicas de caracterización fisicoquímica**

### **6.5.1 Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico es una técnica experimental en la cual se analiza la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. La temperatura de la muestra se aumenta a una velocidad constante en las mediciones dinámicas, o puede mantenerse constante para mediciones isotérmicas. También es posible manejar programas de temperatura no lineales. La programación de la temperatura dependerá de la información que se desea obtener de las muestras analizadas. Además, es posible modificar la atmósfera utilizada en los análisis, pudiendo ser una atmósfera inerte, utilizando  $N_2$  o Ar; oxidante, utilizando  $O_2$  o aire, o pueden utilizarse atmósferas reactivas según se desee.

Los resultados son presentados en curvas que reciben el nombre de termogramas, en donde se grafica la masa o el porcentaje de masa versus la temperatura o el tiempo. Puede además presentarse la primera derivada de la curva con respecto a la temperatura o tiempo, mostrando la velocidad con la que cambia la masa, obteniendo el análisis termogravimétrico diferencial (DTG).

Los cambios en la masa de la muestra ocurren cuando ésta pierde materia según su naturaleza o reacción con la atmósfera seleccionada. Eso produce etapas, que se asimilan a “escalones” en las curvas de TGA y picos en las curvas de DTG.

Algunas de las razones para presentar cambios en la masa de la muestra son la evaporación de constituyentes volátiles, el secado, desorción y adsorción de gases, de humedad, pérdida de agua de cristalización, oxidación de metales, descomposición oxidativa de componentes orgánicos, reacciones heterogéneas con los gases de la atmósfera utilizada, ganancia de humedad, entre otras [53].

### **6.5.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Esta técnica se utiliza para medir los cambios de energía que ocurren cuando una muestra es calentada, enfriada o mantenida en una temperatura fija, en relación con las temperaturas en las que ocurren estos procesos.

Los cambios de energía son útiles para medir localizar y medir las transiciones que ocurren en una muestra de manera cuantitativa, además de identificar la temperatura en la que se llevan a cabo. En estos análisis se mide el flujo de calor, siendo el flujo de energía que entra o sale de la

muestra en función de la temperatura o el tiempo, mostrado en unidades de mW. El flujo de calor depende del efecto de una referencia, esperando una respuesta estable del equipo, generando una línea base contra la cual se miden los cambios.

Existen dos convenciones para observar los flujos de calor, en una se muestran las curvas endotérmicas señalando hacia abajo y en la otra convención hacia arriba. Tradicionalmente en los sistemas de flujo de calor, las curvas endotérmicas apuntan hacia abajo, ya que resultan en diferenciales de temperatura negativos. En otros casos se muestran apuntando hacia arriba, ya que las transiciones endotérmicas resultan en un incremento de potencia abastecida a la muestra [54].

### **6.5.3 Determinación de área superficial BET y distribución de diámetro de poro BJH a través de fisisorción de N<sub>2</sub>**

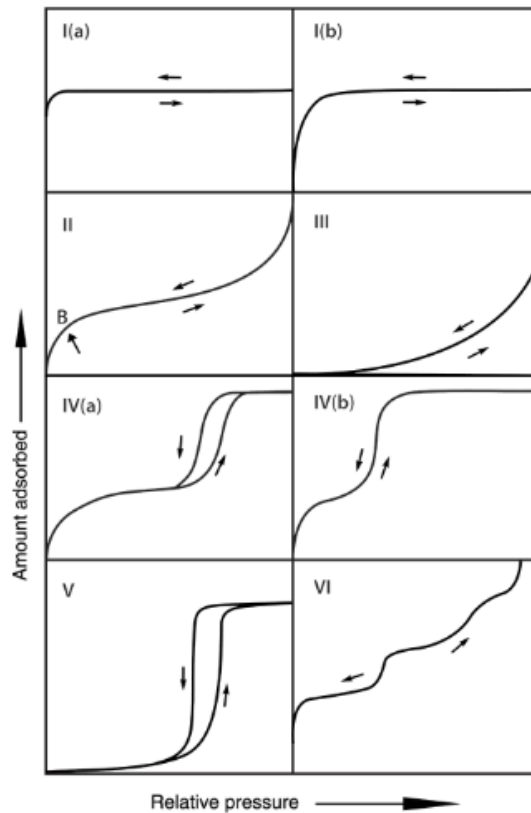
La adsorción es definida como el enriquecimiento de moléculas, átomos o iones en la vecindad de una interfase, en el caso de sistemas de sólidos/gas la adsorción se desarrolla en la vecindad de la superficie sólida. El material que se adsorbe, en este caso el gas es denominado adsorbato. La adsorción física, o fisisorción ocurre cuando el gas entra en contacto con la superficie del sólido y entre ellos actúan fuerzas intermoleculares que son más débiles que los enlaces químicos. El fenómeno contrario a la adsorción es la desorción, en donde la cantidad de gas adsorbido disminuye progresivamente. Cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden, ocurre el fenómeno conocido como histéresis.

La fisisorción de nitrógeno es utilizada comúnmente para la caracterización de materiales porosos. Estos experimentos son llevados a cabo a una temperatura constante (77 K) e involucran la determinación de una isoterma de adsorción, en donde la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido se expresa en función de la presión relativa en equilibrio. Las características de la forma de la isoterma obtenida se relacionan con las interacciones entre los sistemas sólido/gas y la porosidad de los sólidos. Además, el tamaño de los poros se utiliza para la clasificación de los materiales porosos, como se muestra en la Tabla 6.9

**Tabla 6.9.** Clasificación de materiales a partir de sus diámetros de poro.

Diámetro de poros	Clasificación de materiales
<2 nm	Microporosos
2-50 nm	Mesoporosos
>50 nm	Macroporosos

En los mesoporos, la fisisorción se lleva a cabo en tres o menos etapas. Primero, la adsorción de una monocapa, en la que todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente. En la adsorción de multicapa, se acomodan más de una capa de moléculas, de manera que no todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la superficie del adsorbente. En los mesoporos, después de la adsorción de multicapa ocurre la condensación de los poros o capilar, fenómeno en el que un gas se condensa hacia una fase líquida en un poro a una presión menor a la presión de saturación  $p_0$  del seno del líquido.



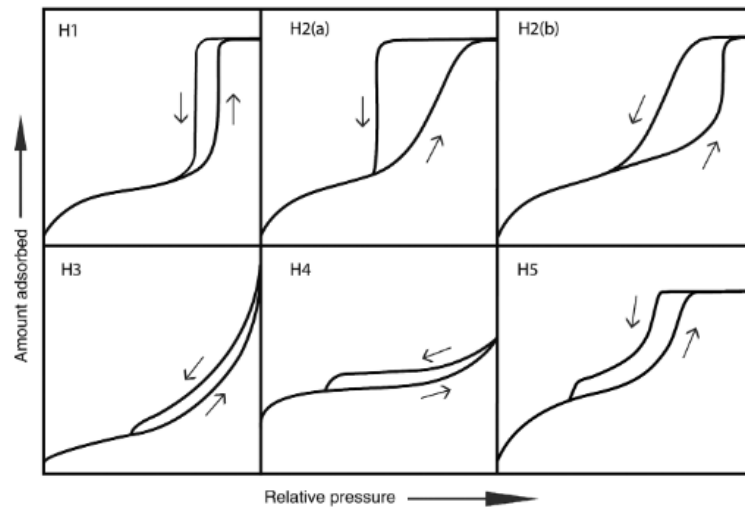
**Figura 6.32.** Clasificación de istoermas de adsorción [55].

Han existido clasificaciones de las isothermas recomendadas por la IUPAC desde 1985, en donde originalmente eran aceptadas seis tipos distintos de isothermas, y posteriormente se han realizado actualizaciones a las clasificaciones. En la figura 6.32 se presentan los distintos tipos de isothermas aceptadas por la IUPAC en 2015.

Las isothermas de tipo I son obtenidas por sólidos microporosos con superficies externas muy pequeñas. El tipo I(a) lo presentan materiales microporosos con poros muy estrechos y el tipo I(b) corresponden a microporos más anchos, e incluso mesoporos. Las isothermas tipo II son obtenidas por materiales no porosos o macroporosos, su forma es el resultado de una adsorción de monocapa y multicapa no restringida hasta presiones relativas altas. Las isothermas tipo III corresponden a interacciones adsorbente-adsorbato débiles, donde los adsorbentes son sólidos no porosos o macroporosos. Las isothermas tipo IV se asocian a adsorbentes mesoporosos, ocurren adsorción en monocapa y multicapa en las paredes mesoporosas, coincidiendo en la primera parte con las isothermas de tipo II, pero posteriormente se llega a la condensación de los poros. En las isothermas IV(a) la condensación capilar es acompañada de histéresis, ocurriendo en poros con cierto grosor, mientras que en las isothermas tipo IV(b) los poros son más delgados, cónicos o cilíndricos. Las isothermas tipo V tienen una forma similar a las tipo III, lo cual es atribuido a interacciones relativamente débiles entre el adsorbente y el adsorbato. Por último, las isothermas tipo VI son asociadas a una adsorción capa a capa de una superficie muy uniforme pero no porosa, la característica escalonada representa la capacidad para capa a capa.

También, es posible obtener información sobre la porosidad de sólidos a partir de la presencia de histéresis y de la forma obtenida. La clasificación es mostrada en la Figura 6.33. Las curvas tipo H1 se asocian con materiales que tienen un rango uniforme y definido de mesoporos. Las tipo H2 son obtenidas por sistemas con estructuras más complejas, la desorción con caída pronunciada puede atribuirse a bloqueo de los poros (tipo H2a), mientras que las tipo H2b se asocian también a bloqueo de poros pero en cuellos de poro más anchos. Las curvas H3 se asocian a agregados de partículas en forma de láminas. Mientras tanto las curvas H4 se asocian a el llenado

de microporos. Las curvas H5 se asocia a estructuras mesoporosas parcialmente bloqueadas [55,56].



**Figura 6.33.** Clasificación de curvas de histéresis [55].

#### 6.5.4 Difractometría de rayos X (XRD)

Un filamento metálico, comúnmente de tungsteno es calentado eléctricamente, obteniendo como resultado la emisión de electrones, los cuales son acelerados por una diferencia de potencial del orden de los 20 a 50 kV y chocan con un metal que actúa como ánodo. Dicho metal emite radiación “blanca” de rayos X junto con los picos intensos de rayos X  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  con frecuencias características del metal utilizado como ánodo, comúnmente siendo cobre o molibdeno con líneas de  $K_{\alpha}$  de 154.18 y 71.07 pm respectivamente. Estas líneas son creadas debido a que el bombardeo de electrones hacia el metal saca electrones de la capa K más interna ( $n=1$ ), lo cual crea vacancias que serán ocupadas por electrones descendiendo de las capas superiores, de manera que la disminución de energía se manifiesta como radiación. Los electrones descendiendo de la capa L ( $n=2$ ) da las líneas de  $K_{\alpha}$  y los electrones de la capa M ( $n=3$ ) da las líneas de  $K_{\beta}$ .

Para difracción de rayos X, se utiliza radiación monocromática, y es seleccionada la línea de  $K_{\alpha}$  filtrando la de  $K_{\beta}$  con un filtro metálico del elemento adyacente Z-1 en la tabla periódica (níquel para cobre y niobio para molibdeno).

Se sabe que los sólidos cristalinos están compuestos por arreglos regulares de átomos, iones o moléculas con espaciamentos interatómicos del orden de 100 pm. Para que la difracción suceda, es necesario que la longitud de onda de la radiación incidente sea del mismo orden de magnitud de dicho espaciamento.

Esta técnica tuvo un notable desarrollo cuando W. L. Bragg notó que la difracción de rayos X se comportaba como una “reflexión” de los planos en los átomos en el cristal, reflejando sólo orientaciones específicas del cristal con respecto a la fuente de emisión y el detector siendo “reflejados” de los planos. De esta manera puede decirse que esta reflexión ocurre solo cuando existen condiciones de una interferencia constructiva.

La ecuación de Bragg (17) relaciona el espacio entre los planos del cristal  $d_{(hkl)}$  con el ángulo de Bragg particular  $\theta_{(hkl)}$  en el que las reflexiones de los planos son observadas.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (17)$$

En una muestra sólida cristalina se encuentran un gran número de pequeños cristales, llamados cristalitas y están orientados al azar entre sí. Si una muestra de tal naturaleza se encuentra en el camino de un haz de rayos X monocromático, la difracción ocurre desde los planos en las cristalitas orientados en el ángulo correcto para cumplir con la condición de Bragg. Los haces difractados forman un ángulo de  $2\theta$  respecto al haz incidente, el cual es útil para identificar a los planos cristalinos correspondientes con los índices de Miller ayudándose de una base de datos cristalográficos de compuestos sólidos cristalinos y así poder identificar a la fase estudiada [57].

### **1.1.1 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)**

Es una técnica sensible a la superficie de los materiales, con una profundidad de hasta 10 nm. A través de esta técnica, puede conocerse la composición atómica de la superficie de muestras sólidas, identificando elementos a partir del número atómico del litio, siempre y cuando se encuentren a una concentración atómica mayor al 0.5%, además permite además conocer el ambiente químico de dichos elementos, identificando sus estados de oxidación para aproximar información acerca de la formación de sus enlaces con los átomos presentes en la muestra.

Esta técnica surge gracias a los experimentos de Hertz, quien notó que al estar aislados al vacío, los materiales metálicos pueden mostrar una chispa cuando son expuestos a la luz, conocido como el efecto de Hertz, que además permitió derivar la función trabajo del metal en específico al modificar la energía de la fuente de radiación. Posteriormente Albert Einstein, en 1905 explicó el trabajo de Hertz partiendo de que existe una transferencia de energía desde los fotones (en forma de luz) hacia los electrones que se encuentran en los átomos de los elementos metálicos, de manera

que logró explicar que la emisión de electrones sucedía si la transferencia de energía es mayor que la energía que une al electrón con el metal en el que se encuentra.

El potencial de la técnica de XPS, no obstante, no fue reconocida sino hasta que Kai Siegbahn y colaboradores construyeron un instrumento capaz de analizar la emisión de fotoelectrones cercanos al núcleo, con una resolución energética lo suficientemente alta como para permitir el análisis de la especie (Siegbahn 1967,1970). Uno de los aspectos importantes en estos equipos es que requieren un sistema de ultraalto vacío, ya que se requiere analizar solo las primeras capas superficiales

El fundamento de la técnica es la producción de fotoelectrones, en donde un electrón que inicialmente está unido a un átomo o ion, es expulsado por un fotón. Ya que los fotones no tienen masa ni carga, estos son destruidos durante la interacción de fotón-electrón con una transferencia de energía completa. Si la energía es suficiente, resultará en la emisión de un electrón del átomo o ion, igualmente del sólido. La energía cinética que permanece en el electrón emitido es la cantidad medida. Esto es de importancia, ya que tiene naturaleza discreta y está en función de la energía de amarre, la cual, a su vez, es específica para cada elemento y ambiente químico específico.

Las gráficas contienen dos ejes, en el de las ordenadas se traza la intensidad y en el de las abscisas la energía cinética que alcanza el electrón expulsado al abandonar la muestra.

La estructura electrónica describe las energías y la distribución espacial de todos los electrones enlazados a un átomo, ion, molécula o sólido. Los electrones están enlazados a los átomos o iones mediante una fuerza electromagnética (los protones en el núcleo tienen una carga y spin positivos, mientras los electrones tienen carga y spin negativos). La magnitud de la atracción es definida como *la energía de amarre del electrón*, la cual es una función de: a) el número de protones en el núcleo (este punto define al elemento, por ejemplo el hidrógeno, posee un protón, etc), b) La distancia entre *los electrodos del centro; y su núcleo* (definido por el estado estacionario del electrón que ahí reside), c) La densidad electrónica alrededor del átomo, molécula, ion o sólido, influye en el enlace que ocurra, d) la interacción de los electrones presentes.

Aunque  $K.E$  (XPS) es la cantidad registrada en XPS, la cantidad derivada,  $B.E(XPS)$  es la que es utilizada para construir el espectro de energía.

La expresión usada en la espectroscopía de XPS, es la siguiente:

$$K.E. (XPS) = E(ph) - \Phi(XPS) - B.E (XPS) \quad (18)$$

Donde:

$K.E (XPS)$ , representa la energía cinética del electrón que es expulsado.

$\Phi(XPS)$ , es la energía mínima necesaria para retirar un electrón del instrumento, considerando que la muestra es conductora y se encuentra en contacto físico con el equipo.

$E(ph)$ , es la energía del fotón incidente.

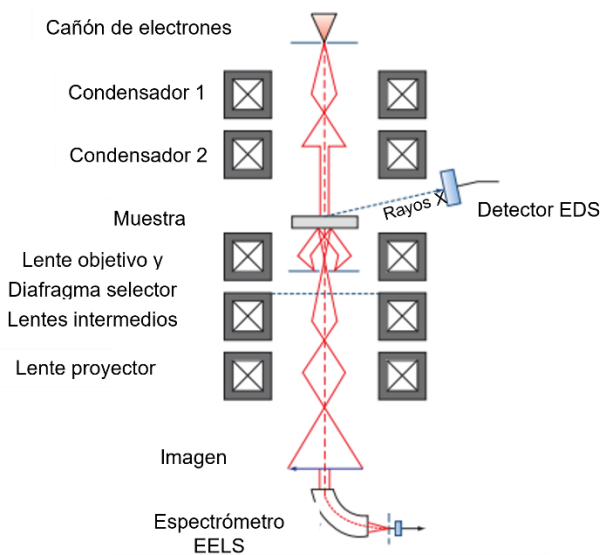
$B.E (XPS)$ , es la fuerza ejercida por el núcleo sobre los electrones más cercanos al núcleo.

El análisis comúnmente inicia obteniendo un espectro general con de un rango amplio de energía y posteriormente se concentra en regiones específicas asociadas a las energías de los electrones en los estados estacionarios presentes en la muestra, las cuales se encuentran identificadas y reportadas. El ambiente químico en el que se encuentran los elementos puede identificarse, ya que los átomos o iones se unen a otros por interacciones de sus electrones de valencia gracias a fuerzas electromagnéticas, lo cual altera las energías de todos los electrones internos según sea en enlace formado. Los electrones en estados estacionarios con un momento angular (número cuántico) diferente de cero experimentan un fenómeno llamado acoplamiento spin-órbita, lo que causa que el nivel energético respectivo sea dividido.

Los picos de las señales por fotoelectrones son descritas utilizando la notación espectroscópica, la cual está relacionada con los números cuánticos asociados a un electrón presente. Este tipo de notación usa un número entero específico (el número cuántico principal del electrón en ese nivel) seguido de una letra (relacionada con el número cuántico angular) para definir un estado estacionario en particular. Si ocurre un acoplamiento spin-órbita existe una variación en la energía del estado estacionario que contiene a los electrones con los mismos números cuánticos  $n$  y  $l$ , los niveles energéticos que resultan de este acoplamiento son identificados por el número cuántico  $j$ , representado como un subíndice después del número cuántico principal y angular [58].

### 6.5.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

La técnica se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía (80 keV o más) con una muestra sólida. La fuente de electrones consiste en un filamento de tungsteno, o en algunos casos una pieza de hexaboruro de lantano. El cátodo se encuentra en un potencial negativo, igual al voltaje de aceleración deseado y se aíslan del resto del instrumento. El ánodo sería el electrodo final del cañón de electrones. Los electrones dejan el cátodo y son acelerados hacia el ánodo; si la estabilización del alto voltaje es lograda, éstos pasan a través de una apertura central a energía constante. Es indispensable el control y una correcta alineación del cañón de electrones para una buena operación.



**Figura 6.34.** Esquema general de un microscopio electrónico de transmisión con detector de EDS y EELS.

El haz se enfoca utilizando lentes electromagnéticas hacia la muestra y pasa a través de ella. Los electrones transmitidos o difractados pasan a través de otros lentes para formar imágenes. Esto permite el estudio de la morfología de las muestras a escala nanométrica. Las señales secundarias debido a la interacción de la muestra con el haz de electrones pueden utilizarse para obtener información sobre su composición en esta escala.

Las técnicas de TEM generalmente se dividen en tres categorías generales:

**Técnicas para la obtención de imágenes:** Incluye la microscopía de transmisión convencional (CTEM, del inglés conventional transmission electron microscopy), que puede operarse en campo

claro o campo oscuro; la microscopía de contraste de fases o de alta resolución (HRTEM, del inglés High resolution transmission electron microscopy), entre otras.

**Técnicas analíticas:** incluye la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, del inglés Energy dispersive X-ray spectroscopy) y espectroscopía electrónica de pérdidas de energía (EELS, del inglés Electron energy-loss spectroscopy).

**Técnicas analíticas y de imagen:** incluye el modo de microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM, del inglés *scanning transmission electron microscopy*) y de filtración de energía (EFTEM, del inglés energy filtered electron microscopy).

En la técnica convencional, el sistema de iluminación provee de electrones que viajan llegando a la muestra. Se obtiene como resultado una proyección en dos dimensiones de la estructura tridimensional del material generada por cambios en la intensidad de electrones que salen de la muestra. Este efecto se da debido a las diferencias en los grosores de las regiones, o cambios en la fuerza de dispersión de diferentes regiones de la muestra. Cuando la imagen se obtiene a partir de electrones transmitidos (no difractados) se obtiene una imagen de campo claro, mientras que cuando la configuración es tal que sólo los electrones difractados se utilizan, se genera una imagen de campo oscuro. Las imágenes de campo claro se utilizan de forma general para obtener información de la morfología de las muestras, mientras que la configuración de campo oscuro puede ser útil cuando no hay suficiente contraste en la visualización de la muestra, o para la visualización de defectos cristalinos [59].

Cuando el haz de electrones de alta energía llega a la muestra se producen señales secundarias, como las utilizadas en EDS. En esta técnica, se obtiene un espectro de rayos X para regiones específicas de la muestra. Las interacciones de varios de los electrones que conforman el haz y atraviesan la muestra ocurren con electrones que de forma inicial se encuentran en niveles energéticos discretos, en un estado basal, de manera que estos son excitados y expulsados, creando hueco. Posteriormente un electrón de mayor energía llena el hueco y la diferencia de energía es emitida en forma de rayos X característicos. Estos poseen energías distintas para cada elemento y son recolectados por un detector que los analiza para determinar la presencia y concentración de los diferentes elementos en la muestra. La técnica es limitada en términos de precisión y cuantificación absoluta, por lo que se considera en algunos casos una técnica cualitativa [60].

## 6.6 Bibliografia

- (1) Chia, X.; Adriano, A.; Lazar, P.; Sofer, Z.; Luxa, J.; Pumera, M. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (24), 4306–4318. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201505402>.
- (2) Ma, J.; Canaff, C.; Alonso-Vante, N. *Phys. status solidi* **2014**, *211* (9), 2030–2034. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.201330148>.
- (3) Ma, J.; Gago, S.; Vogel, W.; Alonso-Vante, N. **2013**, No. 1, 701–705. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200777>.
- (4) Gochi-Ponce, Y.; Alonso-Nuñez, G.; Alonso-Vante, N. *Electrochem. commun.* **2006**, *8* (9), 1487–1491. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.026>.
- (5) Dassenoy, F.; Vogel, W.; Alonso-Vante, N. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (47), 12152–12157. <https://doi.org/10.1021/jp021443n>.
- (6) Cao, D.; Wieckowski, A.; Inukai, J.; Alonso-Vante, N. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (5), A869. <https://doi.org/10.1149/1.2180709>.
- (7) Serov, A. A.; Cho, S.-Y.; Han, S.; Min, M.; Chai, G.; Nam, K. H.; Kwak, C. *Electrochem. commun.* **2007**, *9* (8), 2041–2044. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.06.005>.
- (8) Grdeń, M.; Łukaszewski, M.; Jerkiewicz, G.; Czerwiński, A. *Electrochim. Acta* **2008**, *53* (26), 7583–7598. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.046>.
- (9) Rudi, S.; Cui, C.; Gan, L.; Strasser, P. *Electrocatalysis* **2014**, *2*, 408–418. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0205-2>.
- (10) Shao, M. *J. Power Sources* **2011**, *196* (5), 2433–2444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.093>.
- (11) Choi, S.-I.; Herron, J. A.; Scaranto, J.; Huang, H.; Wang, Y.; Xia, X.; Lv, T.; Park, J.; Peng, H.-C.; Mavrikakis, M.; Xia, Y. *ChemCatChem* **2015**, *7* (14), 2077–2084. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201500094>.
- (12) Kukunuri, S.; Austeria, P. M.; Sampath, S. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (1), 206–209. <https://doi.org/10.1039/c5cc06730h>.
- (13) Kukunuri, S.; Naik, K.; Sampath, S. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (9), 4660–4670. <https://doi.org/10.1039/c7ta00253j>.

- (14) Sarma, S. C.; Vemuri, V.; Vidyanshu, M.; Peter, S. C. *J. Mater. Chem.* **2019**, *7*, 979–984. <https://doi.org/10.1039/c8ta10640a>.
- (15) Madhu, S. R. N. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (16), 10006–10012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.069>.
- (16) Jeong, K.-J.; Miesse, C. M.; Choi, J.-H.; Lee, J.; Han, J.; Yoon, S. P.; Nam, S. W.; Lim, T.-H.; Lee, T. G. *J. Power Sources* **2007**, *168* (1), 119–125. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.062>.
- (17) Ahmed, M.; Dincer, I. *Int. J. Energy Res.* **2011**, *35* (14), 1213–1228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.1889>.
- (18) Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T. *Fuel Cells* **2005**, *5* (2), 187–200. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/fuce.200400045>.
- (19) Forysinski, P.; Oloman, C.; Kazemi, S.; Nickchi, T.; Usgaocar, A. *J. Power Sources* **2019**, *414*, 366–376. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.081>.
- (20) Whipple, D. T.; Jayashree, R. S.; Egas, D.; Alonso-Vante, N.; Kenis, P. J. A. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (18), 4384–4388. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.013>.
- (21) Lee, K.; Zhang, L.; Zhang, J. *J. Power Sources* **2007**, *165* (1), 108–113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.063>.
- (22) Zhang, Y.; Huang, B.; Luo, G.; Sun, T.; Feng, Y.; Wang, Y.; Ma, Y.; Shao, Q.; Li, Y.; Zhou, Z.; Huang, X. *Sci. Adv.* **2022**, *6* (31), eaba9731. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba9731>.
- (23) Rivera-Gavidia, L. M.; Luis-Sunga, M.; Rodríguez, J. L.; Pastor, E.; García, G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45* (40), 20673–20678. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.167>.
- (24) Campos-Roldán, C. A.; González-Huerta, R. G.; Alonso-Vante, N. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (15), J3001–J3007. <https://doi.org/10.1149/2.0011815jes>.
- (25) Mayrhofer, K. J. J.; Wiberg, G. K. H.; Arenz, M. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (1), P1–P5. <https://doi.org/10.1149/1.2800752>.
- (26) Garsany, Y.; Baturina, O. A.; Swider-lyons, K. E.; Kocha, S. S. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (15), 6321–6328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac100306c>.
- (27) Garsany, Y.; Singer, I. L.; Swider-Lyons, K. E. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662* (2), 396–406. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.09.016>.

- (28) Garsany, Y.; Ge, J.; St-Pierre, J.; Rocheleau, R. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (5), 628–640. <https://doi.org/10.1149/2.036405jes>.
- (29) Mora-Hernández, J. M.; Vega-Granados, K.; Estudillo-Wong, L. A.; Canaff, C.; Alonso-Vante, N. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02370>.
- (30) Feng, L.; Yao, S.; Zhao, X.; Yan, L.; Liu, C.; Xing, W. E. I. *J. Power Sources* **2012**, *197*, 38–43.
- (31) Otto, K.; Haack, L. P.; deVries, J. E. *Appl. Catal. B Environ.* **1992**, *1* (1), 1–12. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0926-3373\(92\)80003-I](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0926-3373(92)80003-I).
- (32) Moroseac, M.; Skála, T.; Veltruská, K.; Matolín, V.; Matolínová, I. *Surf. Sci.* **2004**, *566–568*, 1118–1123. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.068>.
- (33) Voogt, E. H.; Mens, A. J. M.; Gijzeman, O. L. J.; Geus, J. W. *Surf. Sci.* **1996**, *350* (1), 21–31. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)01028-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)01028-X).
- (34) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bombé, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- (35) Pancotti, A.; de Siervo, A.; Carazzolle, M. F.; Landers, R.; Kleiman, G. G. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2007**, *156–158*, 307–309. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.12.007>.
- (36) Denuault, G.; Milhano, C.; Pletcher, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (20), 3545–3551. <https://doi.org/10.1039/B508835F>.
- (37) Vega-Granados, K.; Canaff, C.; Estudillo-Wong, L. A.; Alonso-Núñez, G.; Cruz-Reyes, J.; Alonso-Vante, N. *J. Phys. Condens. Matter* **2021**.
- (38) Campos-Roldan, C. A.; Ramos-Sanchez, G.; Gonzalez-Huerta, R. G.; Vargas Garcia, J. R.; Balbuena, P. B.; Alonso-Vante, N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (35), 23260–23269. <https://doi.org/10.1021/acsaami.6b06886>.
- (39) McCafferty, E. *Springer, New York, NY* **2010**, 328.
- (40) Brookins, D. G. Brookins, D. G., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1988; pp 104–105. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-73093-1\\_41](https://doi.org/10.1007/978-3-642-73093-1_41).
- (41) Trasatti, S.; Petri, O. A. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63* (5), 711–734.
- (42) Łukaszewski, M.; Soszko, M.; Czerwiński, A. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 4442–4469.

<https://doi.org/10.20964/2016.06.71>.

- (43) Autolab, M. 2019.
- (44) Autolab, M. **2019**.
- (45) Murthy, A. P.; Theerthagiri, J.; Madhavan, J. **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07763>.
- (46) Shinagawa, T.; Garcia-Esparza, A. T.; Takanabe, K. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 13801. <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
- (47) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & sons, 2001.
- (48) Wei, C.; Rao, R. R.; Peng, J.; Huang, B.; Stephens, I. E. L.; Risch, M.; Xu, Z. J.; Shao-Horn, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (31), 1806296. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201806296>.
- (49) Maillard, F.; Eikerling, M.; Cherstiouk, O. V; Schreier, S.; Savinova, E.; Stimming, U. *Faraday Discuss.* **2004**, *125* (0), 357–377. <https://doi.org/10.1039/B303911K>.
- (50) Ciapina, E. G.; Santos, S. F.; Gonzalez, E. R. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *815*, 47–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.047>.
- (51) Estudillo-Wong, L. A.; Luo, Y.; Díaz-Real, J. A.; Alonso-Vante, N. *Applied Catal. B, Environ.* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.030>.
- (52) Campos-Roldán, C. A.; Ramos-Sanchez, G.; Gonzalez-, R. D. G.; Vargas-Garcia, J. R.; Balbuena, P. B.; Alonso-vante, N. **2016**. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06886>.
- (53) Bottom, R. In *Principles and Applications of Thermal Analysis*; 2008; pp 87–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470697702.ch3>.
- (54) Gabbott, P. In *Principles and Applications of Thermal Analysis*; 2008; pp 1–50. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470697702.ch1>.
- (55) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (56) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemensiewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.
- (57) Smart, L. E.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction, Fourth Edition (4th Ed.)*, CRC

Press.; 2012.

- (58) Van der Heide, P. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*; Wiley, 2011.
- (59) Dorfs, D.; Krahn, R.; Falqui, A.; Manna, L.; Giannini, C.; Zanchet, D. Andrews, D. L., Scholes, G. D., Wiederrecht, G. P. B. T.-C. N. and T., Eds.; Academic Press: Amsterdam, 2011; pp 219–270. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00028-3>.
- (60) Fultz, B.; Howe, J. M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, third.; Springer, 2008.