

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Física de Materiales**

**Desarrollo de un electrodo catalítico compuesto de
 $\text{Ni}_2\text{P-MoS}_2$ /MWCNT para la evolución de hidrógeno**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Elizabeth Ramírez Mondragón

Ensenada, Baja California, México
2020

Tesis defendida por
Elizabeth Ramírez Mondragón

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Óscar Edel Contreras López
Director de tesis

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Dr. Sergio Andrés Águila Puentes

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Elizabeth Ramírez Mondragón** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

Desarrollo de un electrodo catalítico compuesto de Ni₂P-MoS₂/MWCNT para la evolución de hidrógeno

Resumen aprobado por:

Dr. Oscar Edel Contreras López
Director de tesis

En la actualidad con la creciente demanda energética, el petróleo es la causa de contaminación con mayor impacto ambiental en el mundo. Por esta razón, surge la necesidad de aprovechar nuevas fuentes de energía limpias, que reduzcan las emisiones de gases contaminantes garantizando así la sustentabilidad ambiental y energética. Una alternativa prometedora a los combustibles fósiles es el hidrógeno. La reacción de evolución del hidrógeno (REH) por electrólisis del agua representa el mejor método de producción de hidrógeno de alta pureza libre de dióxido de carbono (CO₂), ideal para sistemas de conversión de energía limpia. De acuerdo a recientes investigaciones, el MoS₂ (disulfuro de molibdeno) y el Ni₂P (fosfuro de níquel) son algunos materiales alternativos al platino (el cual es considerado el mejor catalizador de REH) que han demostrado individualmente una buena actividad catalítica en la REH. Por otro lado, se ha demostrado que el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) como soporte aumenta el área superficial de los electrodos y mejora su estabilidad electroquímica. En este trabajo se realizó la integración de Ni₂P, MoS₂ y MWCNT empleando dos diferentes rutas con el objetivo de diseñar un catalizador compuesto de estos materiales para usarse en la REH. La síntesis del compuesto Ni₂P/MoS₂/MWCNT consistió en usar secuencialmente un método solvotermal para producir capas de MoS₂ sobre los MWCNT y después un método de reacción de descomposición térmica para crecer nanopartículas de Ni₂P en MoS₂/MWCNT. Adicionalmente, se hizo una mezcla de MoS₂/MWCNT (sintetizado por un método solvotermal) con Ni₂P/MWCNT (sintetizado por un método de reacción de descomposición térmica) para obtener (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT. Las imágenes de SEM Y TEM revelaron que el MoS₂ tiene una morfología similar a capas de hojuelas, y las nanopartículas de Ni₂P tienen una morfología esférica, ambas exhibieron un crecimiento uniforme sobre los MWCNTs. Los resultados de difracción de rayos X (DRX) demostraron la integración de Ni₂P, MoS₂ y MWCNT. En Ni₂P/MoS₂/MWCNT se confirmó la formación de Ni₂P en MoS₂/MWCNT y en (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT se confirmó la combinación de Ni₂P y MoS₂, cada uno soportado individualmente en MWCNT. Además, se evaluó la actividad catalítica de los materiales usando técnicas electroquímicas como voltametría lineal, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica. En las mediciones electroquímicas se observó que al comparar Ni₂P/MWCNT, MoS₂/MWCNT, y Ni₂P/MoS₂/MWCNT, la mezcla de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT exhibió la mejor actividad catalítica para la REH con bajo sobrepotencial de 50.42 mV (vs. RHE) y una pendiente de Tafel pequeña de 47 mV/década. Asimismo, el compuesto (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT mostró una buena estabilidad durante 50 horas. En las mediciones de espectroscopia de impedancia, se obtuvo una resistencia de transferencia de carga con un valor de 19.7 Ω para el compuesto (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT, cuyo valor fue menor que la resistencia medida en el compuesto Ni₂P/MoS₂/MWCNT, el cual fue de 86.5 Ω. El compuesto (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT tiene actividad catalítica comparable al platino, con lo cual se confirma la hipótesis planteada.

Palabras clave: disulfuro de molibdeno, nanotubos de carbono de pared múltiple, fosfuro de níquel, reacción de evolución de hidrógeno, electrólisis

Abstract of the thesis presented by **Elizabeth Ramírez Mondragón** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Physics of Materials.

Development of a catalytic electrode composed of Ni₂P-MoS₂/MWCNT for the evolution of hydrogen

Abstract approved by:

Dr. Oscar Edel Contreras López
Thesis Director

At present, with the growing energy demand, the consumption of oil is the cause of pollution with great environmental impact in the world. For this reason, a pressing need arises to take advantage of new clean energy sources that reduce emissions of polluting gases, thus ensuring environmental and energy sustainability. A promising alternative to fossil fuels is the energy carrier hydrogen. The hydrogen evolution reaction (HER) by water electrolysis represents the best method of production of high purity hydrogen free of carbon dioxide (CO₂), ideal for clean energy conversion systems. According to recent research, MoS₂ (molybdenum disulfide) and Ni₂P (nickel phosphide) are some alternative materials to platinum (considered the best HER catalyst), which have individually demonstrated good catalytic activity in HER. On the other hand, it has been shown that the use of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as support increases the surface area of the electrodes and improves their electrochemical stability. In this work, the integration of Ni₂P, MoS₂, and MWCNT were carried out using two different routes to design a catalyst composed of these materials for use in HER. The synthesis of the Ni₂P/MoS₂/MWCNT compound consisted in sequentially using a solvothermal method to produce MoS₂ layers over the MWCNT and then a thermal decomposition reaction method to grow Ni₂P nanoparticles in MoS₂/MWCNT. Additionally, a mixture of MoS₂/MWCNT (synthesized by a solvothermal method) with Ni₂P/MWCNT (synthesized by a thermal decomposition reaction method) was made to obtain (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT. The SEM and TEM images revealed that MoS₂ has a sheet-like morphology flake-type, and the Ni₂P nanoparticles have a spherical-like morphology, both exhibiting a uniform growth on the MWCNTs. The results of X-ray diffraction (XRD) demonstrated the integration of Ni₂P, MoS₂, and MWCNT. In Ni₂P/MoS₂/MWCNT the formation of Ni₂P on MoS₂/MWCNT was confirmed, and in (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT the combination of Ni₂P and MoS₂ was proved, each individually supported in MWCNT. Furthermore, the catalytic activity of the materials was evaluated using electrochemical techniques such as linear sweep voltammetry, chronoamperometry, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In electrochemical measurements, it was observed that when comparing Ni₂P/MWCNT, MoS₂/MWCNT, and Ni₂P/MoS₂/MWCNT, the mixture of (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT exhibited the best catalytic activity for REH with a low onset potential of 50.42 mV (vs. RHE) and a small Tafel slope of 47 mV/decade. Also, the compound (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT showed good stability during 50 hours. In the EIS measurements, it was obtained a load transfer resistance of 19.7 Ω for the compound (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT, which is lower than the resistance measured in Ni₂P/MoS₂/MWCNT compound, which was 86.5 Ω. The compound (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT has catalytic activity comparable to platinum, which confirms the hypothesis raised.

Keywords: Molybdenum sulfide, multi-walled carbon nanotubes, dinickel phosphide, hydrogen evolution reaction, electrolysis

Dedicatoria

A mi pequeña hija Keyra Tamara (Kayuki ♥)

Por ser mi inspiración y mi motivación para seguir adelante. Te amo.

A mi esposo Ulises Tamayo

Por todo su amor, comprensión y apoyo, aunque nunca sigo tus consejos ni te escucho, sin importar la situación nunca me dejas sola ni en mis días más oscuros, siempre tienes fe en mí incluso cuando dudo de mi misma, soy inestable pero tú haces más bellos mis días. Gracias.

A mi familia

Por todo su cariño y apoyo incondicional

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada por permitirme realizar mis estudios de posgrado en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de doctorado con el número de becario 46549.

A mi director de tesis Dr. Oscar Contreras, le agradezco haberme aceptado como su estudiante, todo su tiempo, apoyo, orientación y paciencia en el desarrollo de este trabajo, pero sobre todo le agradezco que a pesar de las adversidades no me dejó caer, también le agradezco el haberme facilitado los medios para llevar a cabo las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

A los miembros de mi comité académico, Dr. Sergio Águila y Dr. Gustavo Hirata les agradezco sus comentarios y todo su apoyo para terminar la tesis. Un agradecimiento muy especial a la Dra. Teresita Oropeza, por su gran ayuda en este trabajo, por todos sus consejos, por estar siempre pendiente en lo que necesitara y por su apoyo incondicional en cualquier momento.

A la Dra. Laura C. Viana Castrillón, por aceptarme y apoyarme como estudiante del posgrado cuando era coordinadora, y siempre creer en mí.

Al Dr. Sergio Fuentes, coordinador del posgrado, por apoyarme y ayudarme en los trámites administrativos para terminar mis estudios.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) por facilitarme sus instalaciones y equipo para la realización de esta tesis. En especial al Dr. Trino Zepeda por facilitarme su equipo para realizar algunos experimentos y al Dr. Gabriel Alonso por prestarme su laboratorio. A los técnicos de los laboratorios, Ing. Israel Gradilla por las caracterizaciones realizadas con el equipo SEM, M.C. Eloísa Aparicio por las mediciones de rayos X y al Sr. Francisco Ruiz por las mediciones en el equipo TEM.

A M.C. Ana Linda Misquez y Dra. María Teresa Martínez les agradezco todos sus consejos y pláticas, todo mi respeto y admiración para ustedes, son un ejemplo a seguir. Gracias chicas.

A mis compañeros de traila, Fabián Murrieta (gracias por tu amistad, eres un gran compañero y amigo), Moska (donde quiera que estés, gracias por todo), Marcelo, Leonardo, Tarek, Moisés, Marco, Enrique, José Carlos, Roberto, y a mis compañeros de posgrado Dalia, Juanita, Boni, Karla, Nuyeli, Fabián, H'Link, Espiridión, Oscar, Rolando, JJ, Alejandro, Juan Francisco, Amanda, Mario, Duilio, Belman y Angélica, gracias por los buenos momentos compartidos.

A mis amigas Avril Meza, Daniela Chávez, Azucena Domínguez y Michelle Cedillo, ustedes fueron parte de este largo camino, les agradezco su amistad y sobretodo su lealtad, porque no ha cualquiera se le cuenta el caos que llevamos dentro. Les agradezco el que podíamos platicar durante horas de todo y nada al mismo tiempo, por todos los momentos divertidos que pasamos, por los cafés y los taquitos. Avril, gracias por ser un ángel y siempre escucharme, te fuiste muy pronto, pero guardo un hermoso recuerdo de ti, te quiero y eres mi ídola. Daniela y Azucena las admiro demasiado, son unas súper mamás, las extraño. Michelle, criatura, gracias por estar ahí cuando nadie más estaba, tú me enseñaste que para tener una verdadera amistad la edad no importa. Te aprecio mucho y se que llegarás muy lejos.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	v
Agradecimientos.....	vi
Lista de figuras.....	xi
Lista de tablas.....	xiv
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Justificación.....	1
1.2. El hidrógeno y su producción.....	2
1.3. Almacenamiento y uso del hidrógeno.....	4
1.3.1. El hidrógeno como vector energético.....	4
1.3.2. Celda de combustible y almacenamiento.....	5
Capítulo 2. Generalidades	7
2.1. Electrólisis de agua.....	7
2.1.1. Reacciones electroquímicas de la electrólisis de agua	8
2.1.2. Mecanismos de reacción de evolución de hidrógeno.....	9
2.1.3. Leyes de Faraday para la electrólisis.....	11
2.2 Técnicas electroquímicas.....	12
2.2.1 Voltametría lineal.....	12
2.2.2 Cronoamperometría.....	14
Capítulo 3. Antecedentes	15
3.1. Materiales usados en los electrodos de evolución de hidrógeno.....	15
3.1.1 El disulfuro de molibdeno (MoS_2).....	18
3.1.2 El fosfuro de níquel (Ni_2P).....	21
3.1.3 $\text{Ni}_2\text{P-MoS}_2$	23
3.1.4 Nanotubos de carbono de pared múltiple usados como soporte.....	24
3.2 Enfoque del trabajo de tesis.....	25

Capítulo 4. Hipótesis y Objetivos	26
4.1. Hipótesis.....	26
4.2. Objetivos.....	26
4.2.1. Objetivo general.....	26
4.2.2. Objetivos específicos.....	26
Capítulo 5. Metodología	28
5.1. Síntesis de disulfuro de molibdeno sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MoS ₂ /MWCNT).....	29
5.1.1. Método de síntesis.....	29
5.2. Síntesis de MoS ₂	30
5.3. Síntesis de nanopartículas de fosforo de níquel sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (Ni ₂ P/MWCNT).....	30
5.3.1. Método de síntesis.....	30
5.4. Síntesis de nanopartículas de Ni ₂ P.....	31
5.5. Síntesis de Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT.....	31
5.6. Síntesis de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT.....	32
5.7. Caracterización estructural de las muestras.....	32
5.7.1. Difracción de rayos X.....	33
5.7.2. Microscopio electrónico de barrido.....	33
5.7.3. Microscopio electrónico de transmisión.....	33
5.8. Mediciones electroquímicas.....	34
5.8.1. Preparación de tintas.....	34
5.8.2. Voltametrías lineales.....	35
5.8.3. Prueba de electrólisis para producción de hidrógeno a potencial controlado.....	35
5.8.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	35
5.9. Preparación de electrodos de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT/grafito.....	36
5.10. Caracterización estructural del electrodo	39
5.11. Mediciones electroquímicas.....	39
5.11.1 Voltametrías lineales.....	39
Capítulo 6. Resultados y discusión	40
6.1. Estructura cristalina.....	40
6.2. Morfología y composición química elemental.....	42
6.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	42

6.2.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	49
6.3. Mediciones electroquímicas.....	57
6.3.1. Voltametrías Lineales.....	59
6.3.2. Cronoamperometría.....	64
6.3.3. Impedancia Electroquímica.....	66
6.4. Electrodo de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT/grafito.....	71
6.4.1. Morfología y composición química elemental.....	71
6.4.2. Voltametría lineal.....	73
Capítulo 7. Conclusiones	77
Literatura citada.....	79

Lista de figuras

Figura		Página
1	Consumo mundial de energía.....	1
2	Principales métodos de producción del hidrógeno.....	3
3	Aplicaciones del hidrógeno.....	4
4	Futuro energético sustentable basado en la electrólisis.....	5
5	Celda de combustible.....	6
6	Esquema de la electrólisis de agua.....	7
7	Reacción de Volmer.....	9
8	Reacción Volmer-Heyrovsky.....	10
9	Reacción Volmer-Tafel.....	10
10	Esquema experimental de la voltametría Lineal.....	13
11	Esquema experimental de la cronoamperometría.....	14
12	Materiales utilizados en la reacción de evolución de H ₂	15
13	Electrocatalizadores de REH.....	17
14	Diferentes estructuras o fases del MoS ₂	19
15	Estructura cristalina hexagonal de la fase 2H-MoS ₂	19
16	Gráfica tipo volcán donde se muestran los compuestos MoS ₂ y Ni ₂ P.....	20
17	Diferentes morfologías presentadas en el MoS ₂	21
18	Estructura cristalina de Ni ₂ P.....	22
19	Nanopartículas de Ni ₂ P.....	23
20	Combinación de los materiales Ni ₂ P-MoS ₂ en catalizadores de REH.....	24
21	Esquema ilustrativo del proceso de interacción de los nanotubos de carbono usados como soporte en catalizadores de REH.....	24
22	Electrodo que se desarrollará en la tesis.....	25
23	Síntesis de MoS ₂ /MWCNT.....	29
24	Síntesis de Ni ₂ P/MWCNT.....	30
25	Arreglo experimental de la síntesis de Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT.....	31
26	Propuesta de síntesis del compuesto (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT.....	32
27	Esquema de la celda electroquímica usada en las mediciones electroquímicas.....	34
28	Proceso de preparación de tintas.....	35
29	Preparación de soluciones para la electrodeposición	37
30	Procedimiento usado para realizar el electrodo de (Ni ₂ P, MoS ₂)/ MWCNT/grafito....	38

31	a) Electrodo de (Ni ₂ P, MoS ₂)/ MWCNT/grafito, b) celda conectada a una fuente de corriente para realizar los depósitos, c) celda vista de cerca.....	38
32	Comparación entre los patrones de difracción de MWCNT, MoS ₂ y MoS ₂ /MWCNT...	40
33	Comparación entre los patrones de difracción de MWCNT, Ni ₂ P y Ni ₂ P/MWCNT.....	41
34	Comparación entre los patrones de difracción de MWCNT, MoS ₂ , Ni ₂ P y Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT.....	42
35	Imágenes de SEM de MWCNT, adquiridas a distintas magnificaciones a) 10,000X b) 25,000X.....	43
36	Espectro EDS de composición elemental de MWCNT.....	43
37	Imágenes de SEM de MoS ₂ /MWCNT, adquiridas a distintas magnificaciones a) 10,000X b) 25,000X.....	44
38	Espectro EDS de composición elemental de MoS ₂ /MWCNT.....	44
39	Imagen de SEM de MoS ₂	45
40	Espectro EDS de MoS ₂	45
41	Imágenes de SEM de Ni ₂ P/MWCNT, adquiridas a distintas magnificaciones.....	46
42	Espectro EDS de de Ni ₂ P/MWCNT.....	46
43	Imágenes de SEM de nanopartículas de Ni ₂ P adquiridas a distintas magnificaciones.	47
44	Espectro EDS de Ni ₂ P.....	47
45	Imágenes de SEM de Ni ₂ P/ MoS ₂ /MWCNT.....	48
46	Espectro EDS de Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT.....	48
47	Imágenes de SEM de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT, adquiridas a distintas magnificaciones a) 5,000X b) 25,000X.....	49
48	Espectro EDS de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT.....	49
49	Micrografía TEM de MoS ₂ /MWCNT.....	50
50	Micrografía TEM de MoS ₂	51
51	Micrografía TEM de Ni ₂ P/MWCNT.....	51
52	Micrografía de las nanopartículas de Ni ₂ P crecidas sobre los MWCNT.....	52
53	Micrografía TEM de nanopartículas de Ni ₂ P.....	52
54	Micrografía de las nanopartículas de Ni ₂ P crecidas sin soporte.....	53
55	Micrografía TEM de Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT.....	54
56	Micrografía TEM del material Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT y filtrado de imágenes de algunas zonas características de cada fase cristalina.....	54
57	Distribución de tamaño de partículas de Ni ₂ P.....	55
58	Micrografía TEM de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT.....	55
59	Perfil composicional/mapeo elemental EDS de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT.....	56
60	Ejemplo ilustrativo del cálculo de sobrepotencial en una LSV.....	58

61	Voltametrías lineales de a) Ni ₂ P/MWCNT, Ni ₂ P y MWCNT, b) MoS ₂ /MWCNT, MoS ₂ y MWCNT.....	59
62	Voltametrías lineales de Ni ₂ P/MWCNT y MoS ₂ /MWCNT.....	60
63	Voltametrías lineales de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT y Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT.....	61
64	Voltametrías lineales de Pt/C, (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT, Ni ₂ P/MWCNT, Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT, MoS ₂ /MWCNT, Ni ₂ P, MoS ₂ , y MWCNT.....	62
65	Curvas de Tafel de Pt/C, (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT, Ni ₂ P/MWCNT, Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT, MoS ₂ /MWCNT, Ni ₂ P, MoS ₂ , y MWCNT.....	63
66	Cronoamperometría de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT.....	64
67	Imagen TEM de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT después del proceso de electrólisis.....	65
68	Espectro EDS de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT después del proceso de electrólisis.....	65
69	Gráficas de Nyquist de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT a diferentes sobrepotenciales.....	66
70	Gráficas de Bode de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT a diferentes sobrepotenciales.....	67
71	Modelo de circuito equivalente de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT.....	68
72	Gráfica de Potencial aplicado vs Resistencia de transferencia de carga.....	68
73	Gráfica de Nyquist a 200 mV de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT, Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT, Ni ₂ P/MWCNT y MoS ₂ /MWCNT.....	70
74	Gráfica de Tafel de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT obtenida de las mediciones de EIS.....	70
75	Imágenes ópticas del electrodo de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT/grafito.....	71
76	Imágenes SEM del electrodo de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT/grafito.....	72
77	Espectro EDS del electrodo de (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT/grafito.....	72
78	Voltametría lineal de grafito, MoS ₂ /MWCNT/grafito, Ni ₂ P/MWCNT/grafito y (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT/grafito.....	73
79	Ejemplo ilustrativo usando la voltametría de grafito, MoS ₂ /MWCNT/grafito, Ni ₂ P/MWCNT/grafito y (Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT/grafito tomando como referencia 1.2 V.....	74

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Pendientes de Tafel. Valores obtenidos a partir de las curvas de Tafel.....	63
2	Parámetros utilizados en la impedancia electroquímica. Valores de R_s (Resistencia del electrolito), R_1 , R_2 (Resistencia de transferencia de carga).....	69
3	Corriente medida e hidrógeno producido en los electrodos fabricados durante 60 minutos a un sobrepotencial de 1.2 V.....	75

Capítulo 1. Introducción

1.1 Justificación

El consumo de energía se ha incrementado en las últimas décadas, debido al crecimiento de la población y de la industria, haciendo que se agoten las reservas mundiales de los recursos energéticos naturales. El sistema energético depende en gran medida de los recursos naturales, aproximadamente el 80% de la demanda de energía proviene de combustibles fósiles como petróleo, gas y carbón (Nakicenovic y Grubler, 2000; Aleixandre et al., 2019). En el 2017, el consumo del petróleo, de acuerdo a la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), aumentó de 4242 Millones de toneladas de su equivalente en petróleo (Mtoe, por sus siglas en inglés) hasta 9717 Mtoe, como se observa en la figura 1. Se estima que la población mundial alcanzará aproximadamente 7.500 millones de habitantes en el 2025. Por lo tanto, el consumo mundial de energía aumentará 50-60% en comparación con el consumo actual (IEA, 2019).

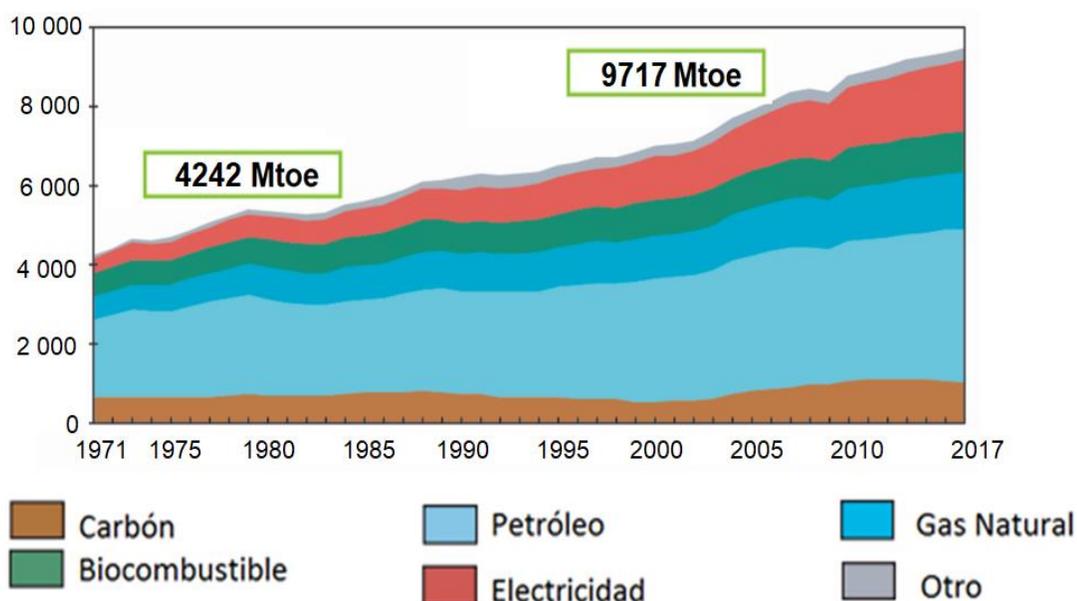


Figura 1. Consumo mundial de energía. IEA 2019.

Por otra parte, el consumo masivo de combustibles fósiles representa amenazas ambientales graves, que contribuyen al calentamiento global debido a la emisión de gases contaminantes como dióxido de carbono. Además, con el paso del tiempo el precio del petróleo se incrementará conforme se vaya agotando teniendo un impacto negativo en la economía (Shafiee y Topal, 2009).

Entonces, para hacer frente a los desafíos del agotamiento de los recursos energéticos naturales y a su vez impactar en menor medida en los cambios climáticos, el nuevo sistema energético tiene que ser sustentable, eficiente, limpio, seguro y basado en recursos naturales renovables. Además, este nuevo sistema debe estar combinado con un sistema de almacenamiento para una utilización efectiva, pero sobre todo que sea capaz de solventar la gran demanda energética creciente (Gielen et al., 2019; Pazheri, Othman y Malik, 2014). Es por eso que la creación de un sistema de energía sustentable a escala mundial para el futuro, preservando el medio ambiente, es uno de los desafíos más importantes que enfrenta la humanidad (Hussain et al., 2017; Abas et al., 2015; Nowothy et al., 2018).

El hidrógeno se ha propuesto como una posible solución y componente clave para el desarrollo de este sistema energético del futuro (Rashid et al., 2015; Acar y Dincer, 2019)

1.2 El hidrógeno y su producción

El hidrógeno es el elemento químico más simple y ligero de la tabla periódica; está formado de un átomo que contiene sólo un protón y un electrón. Su densidad como gas (0.0899 kg / Nm^3) es 15 veces más ligera que la del aire (Lewis y Evans, 2018). También es el elemento más abundante en el universo. A pesar de su simplicidad y abundancia, el hidrógeno no se encuentra en su estado puro en la naturaleza, es decir no se encuentra naturalmente como un gas en la Tierra, pero se encuentra combinado con otros elementos, como el oxígeno formando moléculas de agua, o al carbono, formando compuestos orgánicos como los hidrocarburos que constituyen muchos de los combustibles actuales, como gasolina, gas natural, metanol y propano de donde se puede extraer.

Según la IEA, actualmente el 96% del hidrógeno se produce a partir de los combustibles fósiles, de los cuales, casi la mitad se obtiene a través del reformado de vapor y el otro 4% se produce a partir de electrólisis del agua (IEA, 2020). A continuación se explica brevemente algunos métodos de producción del hidrógeno:

- 1) El reformado de vapor consiste en exponer al gas natural, de alto contenido de metano, con vapor de agua a altas temperaturas y presión. Este método es actualmente el más utilizado para producir hidrógeno por ser un proceso de bajo costo, su eficiencia oscila entre el 70% y el 80% (Abdalla et al., 2018) pero contamina porque durante su proceso se genera dióxido de carbono.

- 2) La descomposición térmica se basa en la disociación de la molécula de agua con el calor, este proceso tiene problemas de corrosión y de intercambio de calor causados por las altas temperaturas y por los productos químicos utilizados (Holladay et al., 2009).
- 3) La fotoelectrólisis es una tecnología en desarrollo. Su objetivo es obtener hidrógeno a partir de la incidencia de rayos solares en semiconductores inmersos en una solución acuosa que actúan como fotocatalizadores (Byrne, Subramanian y Pillai, 2018).
- 4) Otros métodos de producción del hidrógeno que han llamado la atención son los procesos biológicos como la fermentación a partir de la biomasa, entre otros (Abe et al., 2019).
- 5) La electrólisis es un método basada en la generación de hidrógeno y oxígeno aplicando una corriente eléctrica directa al agua para disociarla. El hidrógeno obtenido con esta tecnología tiene una alta pureza, sin emisión de gases contaminantes ni consumo de recursos fósiles (Trasatti, 1999; Rashid et al., 2015).

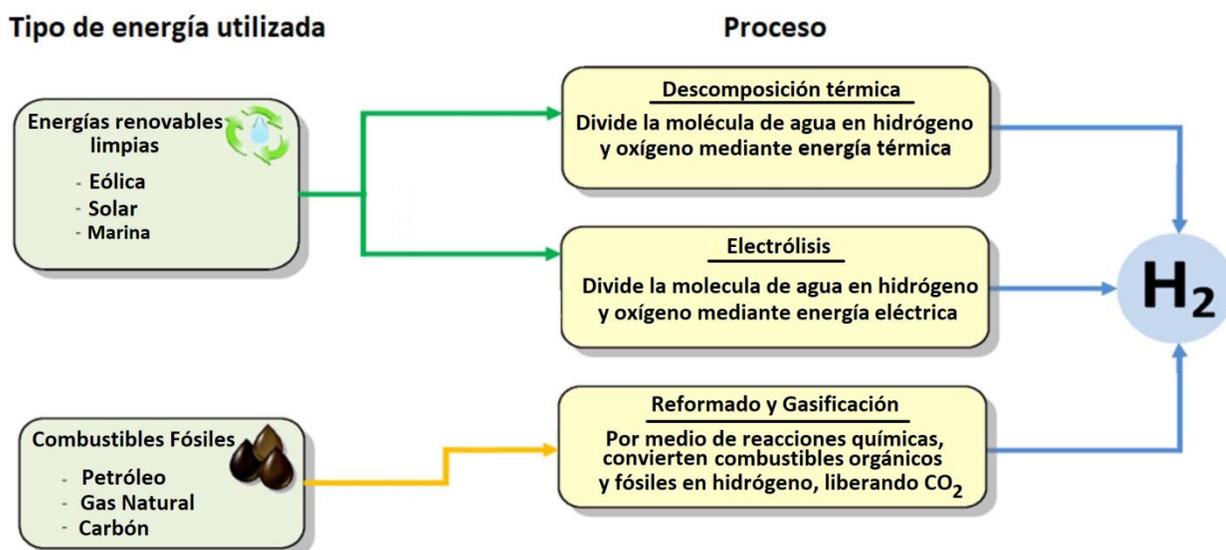


Figura 2. Principales métodos de producción del hidrógeno.

1.3 Almacenamiento y uso del hidrógeno

Las aplicaciones del hidrógeno incluyen uso portátil, móvil, estacionario y espacial. Además, el hidrógeno se utiliza principalmente en el refinado de petróleo, en la producción de amoníaco y, en menor medida, al refinado de metales como el níquel, tungsteno, molibdeno, entre otros. En un futuro es

probable que el hidrógeno se utilice como combustible en casi todas las aplicaciones donde se utilizan combustibles fósiles, ya que ofrece muchos beneficios en términos de eficiencia de energía y disminución de contaminación cuando es utilizado (Dutta, 2014).



Figura 3. Aplicaciones del hidrógeno.

1.3.1 El hidrógeno como vector energético

El uso del hidrógeno como vector energético, consiste en la transformación de la energía en un ciclo cerrado limpio sin emisiones de gases contaminantes en ninguna parte del proceso, donde por medio de la electrólisis del agua, se almacena en forma de hidrógeno la energía eléctrica intermitente proveniente de las fuentes renovables, en específico las que no contaminan como lo son la hidroeléctrica, eólica, solar y marina. Con el uso de celdas de combustible, este hidrógeno almacenado puede proporcionar la demanda energética cuando se requiera, en transporte, iluminación y en un sin número de aplicaciones existentes para esta tecnología, desprendiendo vapor de agua que puede ser reutilizada para volver a producir más hidrógeno, haciendo a este método sustentable para la vida presente y futura de la humanidad (Trasatti, 1999; Da Silva et al., 2017). En la figura 4 se muestra un escenario futuro en el que el hidrógeno se produce a través de procesos ambientalmente limpios mediante fuentes de energía renovables.

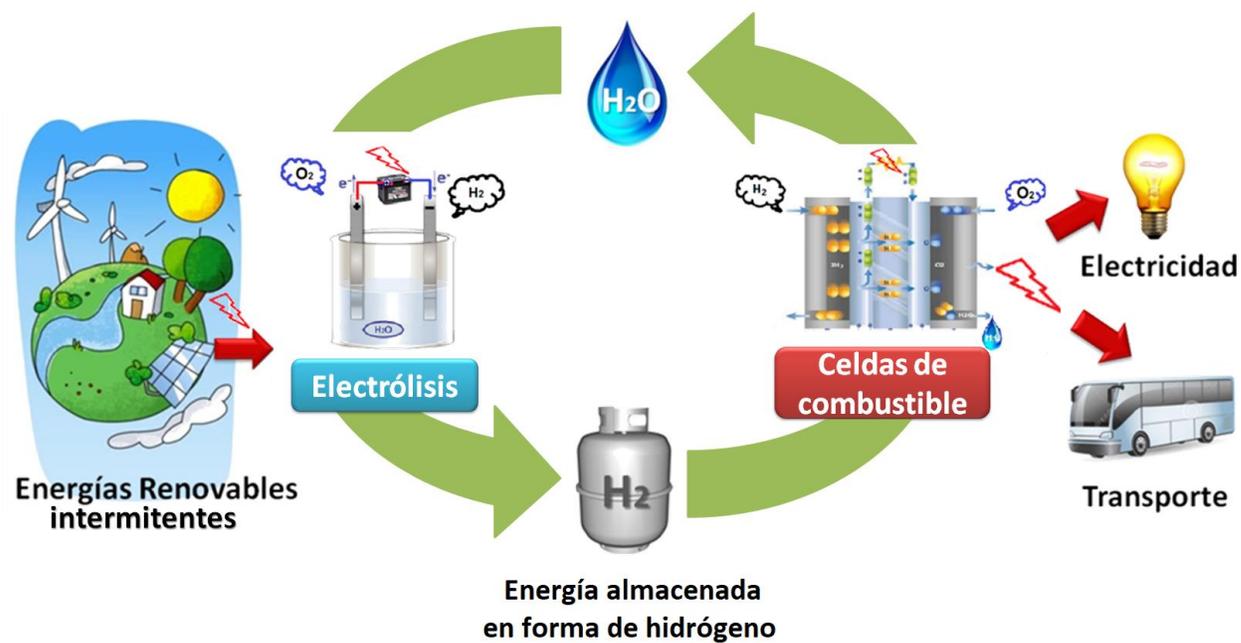


Figura 4. Futuro energético sustentable basado en la electrólisis.

1.3.2 Celda de combustible y almacenamiento

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica (figura 5). Por ejemplo, las celdas de combustible PEM (Membrana de Intercambio Protónico) generan electricidad y vapor de agua de la combinación del hidrógeno y oxígeno sin la generación de contaminantes. En la práctica, pequeñas cantidades de CO_2 envenenan las membranas PEM de las celdas de combustible y pueden limitar su vida útil, aquí es donde radica la gran ventaja de la pureza del H_2 de la electrólisis frente a los métodos tradicionales donde se usan combustibles fósiles para la extracción de H_2 (Shiva y Himabindu, 2019).

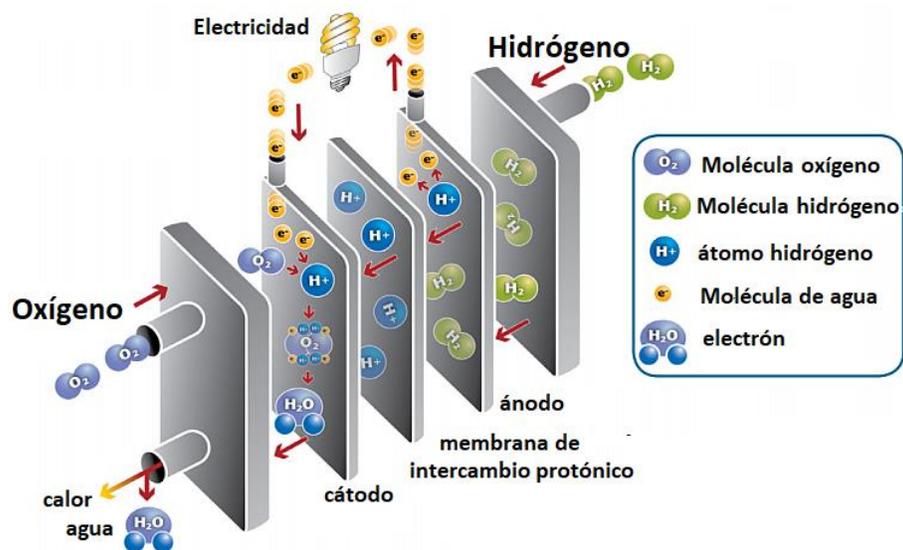


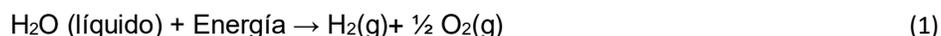
Figura 2. Celda de combustible.

El almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno de manera segura y barata para después usarlo por medio de celdas de combustible o por combustión directa, es otro de los retos de esta tecnología. El hidrógeno puede almacenarse de maneras diferentes: gasificado (comprimido a altas presiones), líquido (por combinación química) o absorbido en nanoestructuras de carbono. Actualmente, el hidrógeno gasificado es el más utilizado y se transporta en tanques como gas a alta presión (Tarkowski, 2019).

Capítulo 2. Generalidades

2.1 Electrólisis de agua

La electrólisis de agua es un proceso electroquímico sencillo que disocia el agua en gas oxígeno (O_2) y gas hidrógeno (H_2) cuando se le aplica una fuente de voltaje de corriente directa. La ecuación básica de la electrólisis de agua se puede representar por la reacción global:



Este proceso se realiza en un recipiente lleno de agua, en donde se introducen dos electrodos conectados a una fuente de voltaje para formar una celda electroquímica (como la que se muestra en la figura 6). Debido a que el agua pura tiene muy baja conductividad, es necesario añadir un electrolito (ácido o base, sustancia que permite la conducción eléctrica a través de sus iones en movimiento) para mejorar la conductividad. El electrodo conectado al polo positivo de la fuente se le llama *ánodo* y el electrodo conectado al polo negativo recibe el nombre de *cátodo* (Parsons, 1960; Trasatti, 1999).

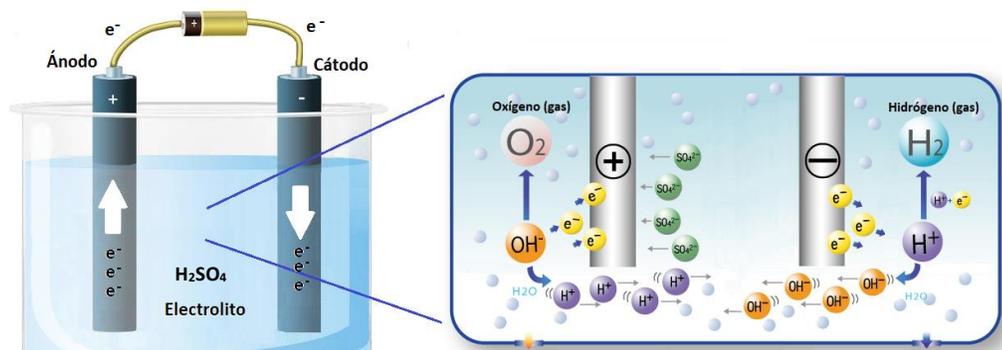


Figura 3. Esquema de la electrólisis de agua.

Al aplicar un voltaje mayor a 1.23 volts, las moléculas del agua se disociarán en iones hidroxilo (OH^{-1}) y en iones hidrógeno (H^{+}), y debido al campo eléctrico aplicado comenzará a fluir una corriente eléctrica donde los electrones entrarán por el cátodo de la celda atrayendo a los iones positivos, o cationes (H^{+}) hacia la superficie del cátodo, mientras que los iones negativos, o aniones (OH^{-1}) serán atraídos y se desplazarán hacia la superficie del ánodo por donde saldrán los electrones de la celda (Parsons, 1960; Trasatti, 1999).

2.1.1 Reacciones electroquímicas de la electrólisis de agua

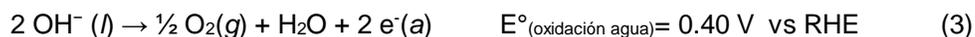
Durante la electrólisis, el flujo de electrones es siempre del cátodo al ánodo de la celda, como consecuencia en el ánodo se produce una oxidación (pérdida de electrones) y en el cátodo se produce una reducción (ganancia de electrones). Las reacciones electroquímicas que suceden en el cátodo (reacción de evolución de hidrógeno) y en el ánodo (reacción de evolución de oxígeno) durante la electrólisis están dadas por las ecuaciones (2) y (3) respectivamente:

Cátodo: reacción de evolución de hidrógeno (REH)



donde c representa al cátodo

Ánodo: reacción de evolución de oxígeno (REO)



donde a representa al ánodo

La suma de estas dos reacciones da como resultado la reacción total de la electrólisis

$$E^\circ = E^\circ_{(\text{reducción})} - E^\circ_{(\text{oxidación})} = -0.83 \text{ V} - (0.40 \text{ V}) = -1.23 \text{ V} \quad (4)$$

y está dada por la ecuación (5).



El valor $E^\circ = -1.23 \text{ V}$ de la reacción total de la electrólisis es el voltaje necesario para que la reacción de electrólisis pueda ocurrir y, la molécula del agua se separe completamente en hidrógeno y oxígeno, es decir, para que evolucionen estos dos elementos. Un voltaje (potencial) arriba de 1.23 V se llama *sobrepotencial de hidrógeno* (Rashid et al., 2015).

La cinética y el mecanismo de estas reacciones dependen tanto del electrolito empleado como del material de electrodo y de las condiciones de operación (forma de los electrodos, distancia entre electrodos, forma de la celda, temperatura, entre otras).

2.1.2 Mecanismos de reacción de evolución de hidrógeno

En general, la reacción de evolución de hidrógeno (REH), la cual como se explicó, es media reacción catódica de la electrólisis del agua, contiene dos pasos electroquímicos sucesivos, los cuales se confirmaron a partir de mecanismos estudiados en electrocatalizadores basados en Pt. Los mecanismos para lograr la REH pueden ser Volmer-Heyrovsky o Volmer-Tafel. En medio ácido la REH procede de acuerdo a los siguientes pasos:

- 1) La *reacción de Volmer* comienza con la adsorción de un átomo de hidrógeno (H_{ads}) en la superficie del electrodo, dicha adsorción resulta de la combinación de un protón (H^+) proveniente del electrolito y un electrón (e^-) proveniente de la fuente de voltaje hacia un sitio catalítico (denotado como *).

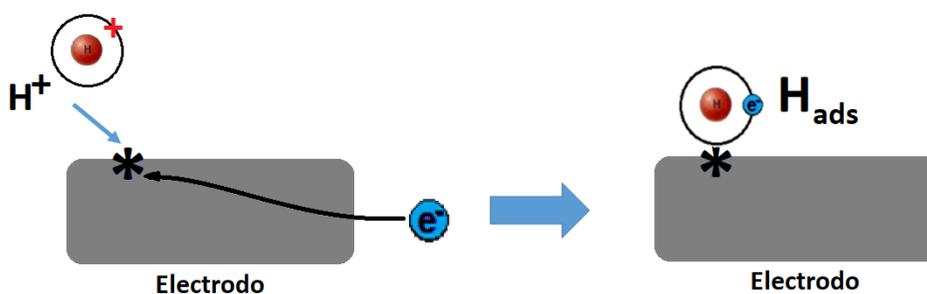


Figura 7. Reacción de Volmer.

- 2) El átomo de hidrógeno adsorbido (H_{ads}) previamente en la *reacción de Volmer* interactúa directamente con otro protón y un electrón sobre el mismo sitio catalítico, esto conduce a una desorción electroquímica de la molécula $H_2(g)$, dejando atrás el sitio catalítico disponible nuevamente. Este proceso se conoce como *reacción Volmer-Heyrovsky*.

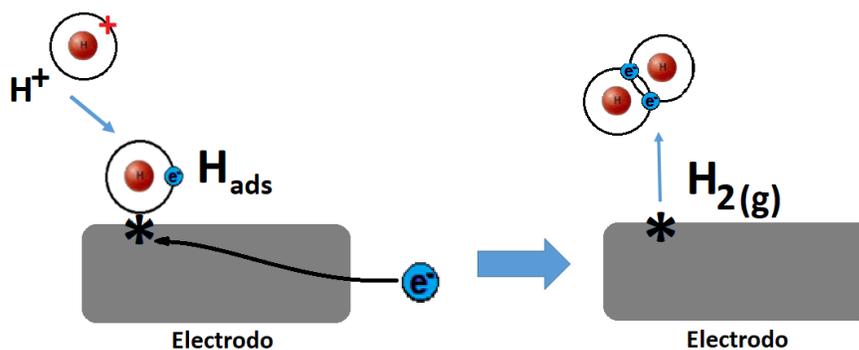


Figura 8. Reacción Volmer-Heyrovsky.

- 3) Partiendo del átomo de hidrógeno adsorbido (H_{ads}) en la reacción de Volmer, pudiera presentarse un segundo escenario donde otro sitio catalítico (*), cercano a este H_{ads} , repita la reacción de Volmer dando lugar a un segundo hidrógeno adsorbido (H_{ads}), de tal manera que se produce el acoplamiento de dos átomos adsorbidos, dando lugar a la desorción del hidrógeno como molécula, dejando libres nuevamente los 2 sitios catalíticos * en la superficie del electrodo, a este proceso se le conoce como la *reacción de Volmer-Tafel*.

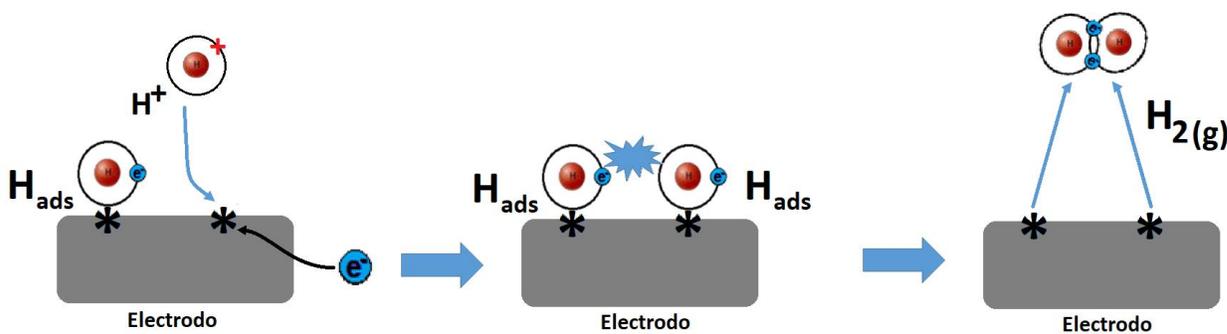
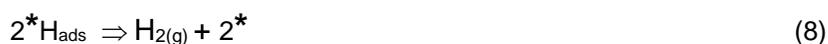


Figura 9. Reacción Volmer-Tafel.

2.1.3 Leyes de Faraday para la electrólisis

La relación entre la cantidad de una sustancia depositada o disuelta durante la electrólisis y la cantidad de electricidad que pasa a través del electrolito fue establecida por Michael Faraday en 1833 en forma de dos leyes llamadas *Leyes de Faraday para la electrólisis*.

La primera ley de la electrólisis establece que "*La masa en gramos de una sustancia depositada en una electrólisis, es directamente proporcional a la intensidad de corriente y al tiempo que dura la electrólisis*"

Esta ley puede ser expresada como

$$M = E i t = E Q \text{ (ampere-segundo, A-s o coulomb, C)} \quad (9)$$

Donde M son los gramos de sustancia depositada o disuelta al pasar i amperes de corriente durante t segundos, por tanto: $Q=i t$ es la cantidad de electricidad que atraviesa la celda, y E es una constante de proporcionalidad llamada *equivalente electroquímico*.

La segunda ley de Faraday establece que "*La masa en gramos de una sustancia depositada en una electrólisis, es directamente proporcional a su equivalente químico*"

Estas leyes se deducen suponiendo que los iones llevan tantas cargas elementales como indica su valencia v; si e es la carga del electrón, los iones positivos transportan una carga igual a +ve y los negativos -ve, y N es el número de iones neutralizados en el electrodo correspondiente, entonces la carga total transferida a cada electrodo es $Q=N ve$ (en valor absoluto).

Por otra parte, suponiendo que m sea la masa de cada molécula depositada, la masa total será: $M=N m$;

$$\frac{M}{Q} = \frac{Nm}{Nve} = \frac{m}{ve} \Rightarrow M = \frac{m}{ve} Q = \frac{m}{ve} it \quad (10)$$

multiplicando y dividiendo la expresión anterior por el número de Avogrado (N_A es el Número de moléculas de un mol de cualquier sustancia), la masa de un mol de la sustancia depositada (masa molecular) es $M_m=N_A m$:

$$M = \frac{N_A m}{ve N_A} it = \frac{M_m}{vF} it \quad (11)$$

De esta forma, los químicos llaman equivalente químico de una sustancia (E_q) a la relación M_m/v , pudiéndose expresar las leyes de Faraday por la ecuación:

$$M = \frac{E_q}{F} i t \quad (12)$$

El valor de $F = e N_A$ es la constante de Faraday cuyo valor es 96500 coulombios y coincide aproximadamente con el valor experimental 96 484.55 C ($N_A = 6.022 \times 10^{23}$ y $e = 1.602 \times 10^{19}$ C).

Las leyes de Faraday son exactas y aplicables a sistemas acuosos y no acuosos. Sin embargo, cuando más de un proceso ocurre en los electrodos las cantidades depositadas o disueltas en todos los procesos tiene que ser tomados en cuenta.

2.2 Técnicas Electroquímicas

Para realizar mediciones electroquímicas como voltametrías lineales se requiere de un potenciostato conectado a una celda electroquímica compuesta de tres electrodos sumergidos en un electrolito. Uno de los tres electrodos es el electrodo de trabajo (WE) cuyo potencial frente a un electrodo de referencia (RE) se varía linealmente con el tiempo. El electrodo de referencia tiene un potencial constante durante el experimento que permite estandarizar la medición. El tercer electrodo es un contraelectrodo (CE) compuesto de una espiral de alambre de platino. De tal manera que las lecturas de potencial aplicado son registradas del electrodo de trabajo al electrodo de referencia, y de la misma forma las mediciones de corriente son registradas del electrodo de trabajo al contraelectrodo, como se muestra en la figura 10.

2.2.1 Voltametría lineal

La voltametría es una técnica electroquímica que se basa en la medida de la corriente que se genera en una celda electroquímica en función del potencial aplicado a un electrodo de trabajo, de forma que la velocidad de oxidación o reducción del analito (material a analizar) está limitado por la velocidad de transferencia de masa a la superficie del electrodo.

El potencial aplicado al electrodo de trabajo varía de manera sistemática mientras se mide la respuesta del material en función de la corriente. En este tipo de medición se pueden aplicar varias señales de

excitación, como onda cuadrada o triangular, pero la más sencilla es el barrido lineal, en el que el potencial del electrodo de trabajo varía linealmente con el tiempo. El potencial del electrodo de trabajo aumenta o disminuye a una velocidad típica de 2-5 mV/s. La corriente que usualmente es de microamperes se registra para obtener un voltamograma, que es una gráfica de la corriente en función del potencial aplicado. Los voltamogramas de barrido lineal generalmente tiene la forma de una curva sigmoide (con forma fluctuante e irregular).

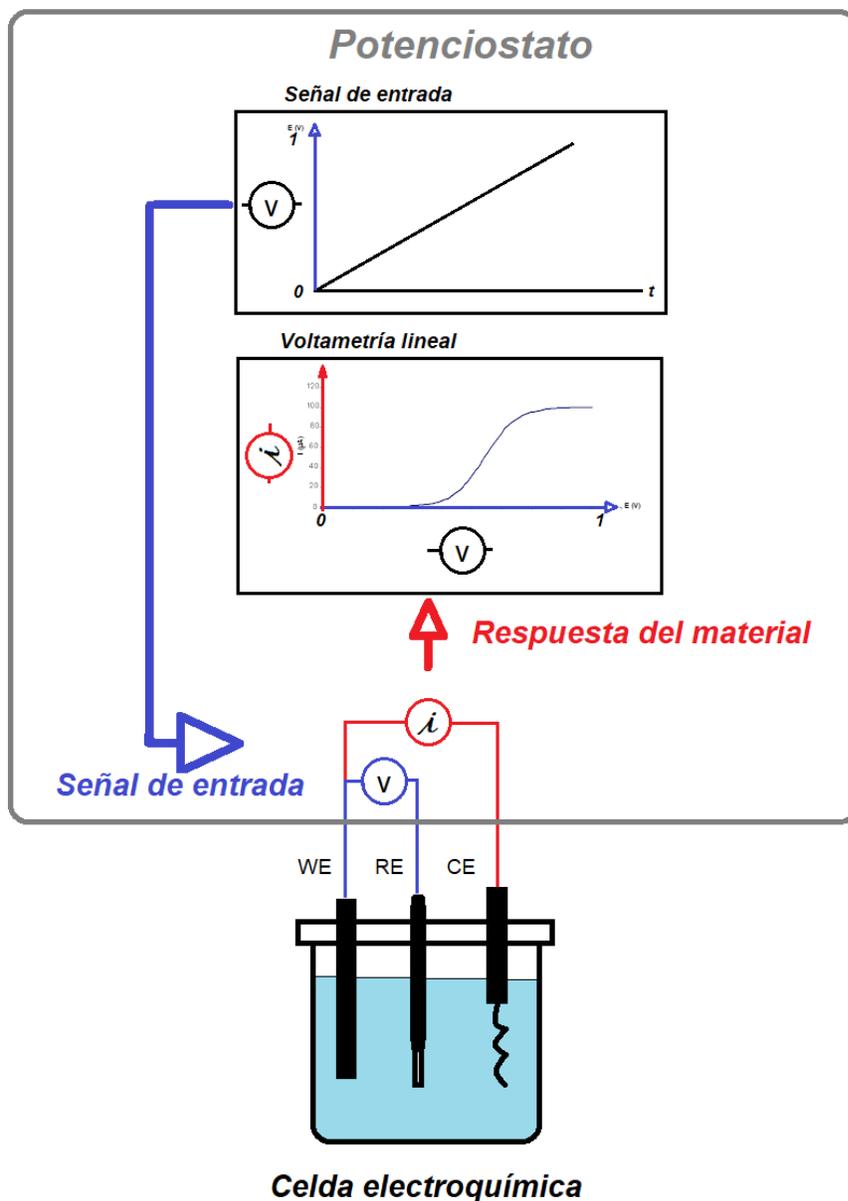


Figura 10. Esquema experimental de la voltametría Lineal.

2.2.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que utiliza el arreglo de celda electroquímica descrita anteriormente, consiste en aplicar un potencial constante durante un intervalo de tiempo y el registro de la corriente resultante en dicho lapso (figura 11). La variación de la corriente en función del tiempo permite conocer la estabilidad del electrodo de trabajo. Además, al mantener un potencial fijo la electrólisis se efectúa a una velocidad constante y da una idea de las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción electroquímicas que comienzan a variar en la superficie del electrodo.

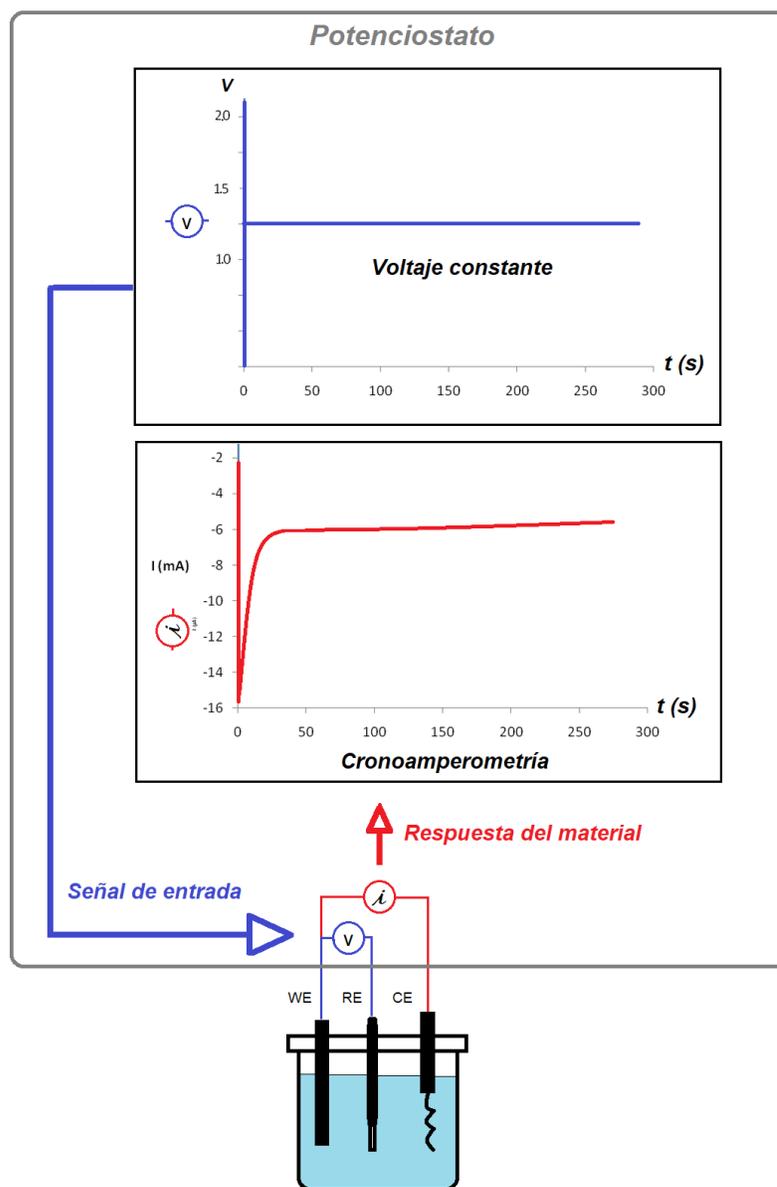


Figura 11. Esquema experimental de la cronoamperometría.

Capítulo 3. Antecedentes

3.1 Materiales usados en los electrodos de evolución de hidrógeno

De acuerdo a diversos autores (Wu et al., 2007; Li y Baek, 2019; Li y Guo, 2019; Bae et al., 2020), los mejores materiales para la evolución del hidrógeno son los metales nobles como el platino (Pt), el rodio (Rh), el iridio (Ir) o el rutenio (Ru). Sin embargo, estos materiales no son convenientes de usarse directamente como metales sólidos para procesos industriales por su alto costo y baja abundancia. Por ejemplo, el platino es un material escaso con una abundancia de 0.005 ppm (partes por millón) y tiene un costo promedio anual de \$958 por onza (JM, 2020).

En el modelo de Parsons (1960), la energía de enlace del hidrógeno con un material metálico puede ser considerada como un parámetro que describa la actividad catalítica de dicho metal. En la figura 12 se muestra una gráfica tipo volcán que presenta la actividad catalítica de la reacción de evolución de hidrógeno de algunos metales usados en los electrodos; se observa que los metales de la familia del platino (Pt, Ru, Rh, Ir) seguida de los metales de transición (oro- Au, níquel- Ni, cobalto- Co, hierro- Fe, cobre- Cu, molibdeno-Mo, tungsteno-W) son los metales más activos en cuanto a su REH.

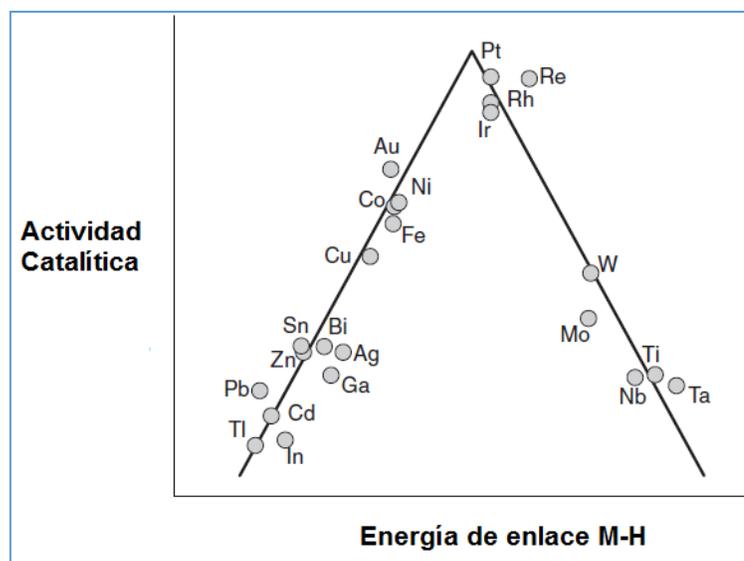


Figura 12. Materiales utilizados en la reacción de evolución de H_2 (Trasatti, 2009).

Por años se han estudiado un gran número de materiales alternativos al platino con el propósito de sustituirlo. En 1939, Frumkin estudió experimentalmente la REH en el níquel. Después, se probaron materiales compuestos de metales de transición que resultaron muy activos para catalizar la REH. Entre

ellos se encuentran los fosfuros como NiP (Paseka et al., 1995), Ni₂P (Popczun et al., 2013) y CoP (Popczun et al., 2014), los carburos (Bianchi et al., 1964; Wu et al., 2015; Liu et al., 2015), los sulfuros como MoS₂ (Hinnemann et al., 2005), los nitruros (Oyama et al., 1992; Youn et al., 2014; Ma et al., 2015), los boruros (Lavrenko et al., 1974; Zhang et al., 2018), los óxidos (Rüetschi et al., 1960), combinaciones entre ellos (Chen et al., 2013; Zheng et al., 2014; Safizadeh et al., 2015; Zou y Zhang, 2015; Eftekhari et al., 2017; Wang y Gao, 2018; Mohammed-Ibrahim y Xiaoming, 2019), y compuestos ternarios y binarios como NiCo (Correia et al., 1999), NiFe (Simpraga et al., 1997), NiCu (Solmaz, et al., 2009), NiMo (Shervedani et al., 1998). Los materiales mencionados anteriormente tienen buenas propiedades catalíticas y algunos de ellos se acercan al comportamiento electrocatalítico que presenta el Pt (Liu et al., 2005; Vesborg et al., 2015; Li et al., 2016; Zhou et al., 2016; Zhao et al., 2018; Wang et al., 2020).

A partir del 2005, la búsqueda para encontrar materiales alternativos al platino se ha dirigido principalmente hacia los fosfuros y los sulfuros (figura 13) debido a su abundancia y su bajo costo. En particular, los que más han sido explorados y empleados en la REH son el fosfuro de níquel (Xiao et al., 2015) y el disulfuro de molibdeno (He y Que, 2016). Ambos materiales se usan exitosamente como catalizadores en la obtención de hidrógeno de alta pureza en la REH durante el proceso de electrólisis, así como en la producción de gasolinas más limpias usando el proceso de hidrodesulfuración (HDS) (Fuentes et al., 2007).

En la figura 13b se muestra una línea de tiempo de los primeros electrocatalizadores de REH reportados en la literatura y los elementos de la tabla periódica que se utilizan en su preparación, se observa que se llevaron a cabo importantes investigaciones impulsadas por la demanda de diseñar electrocatalizadores eficientes para la REH en soluciones ácidas, alcalinas y neutras.

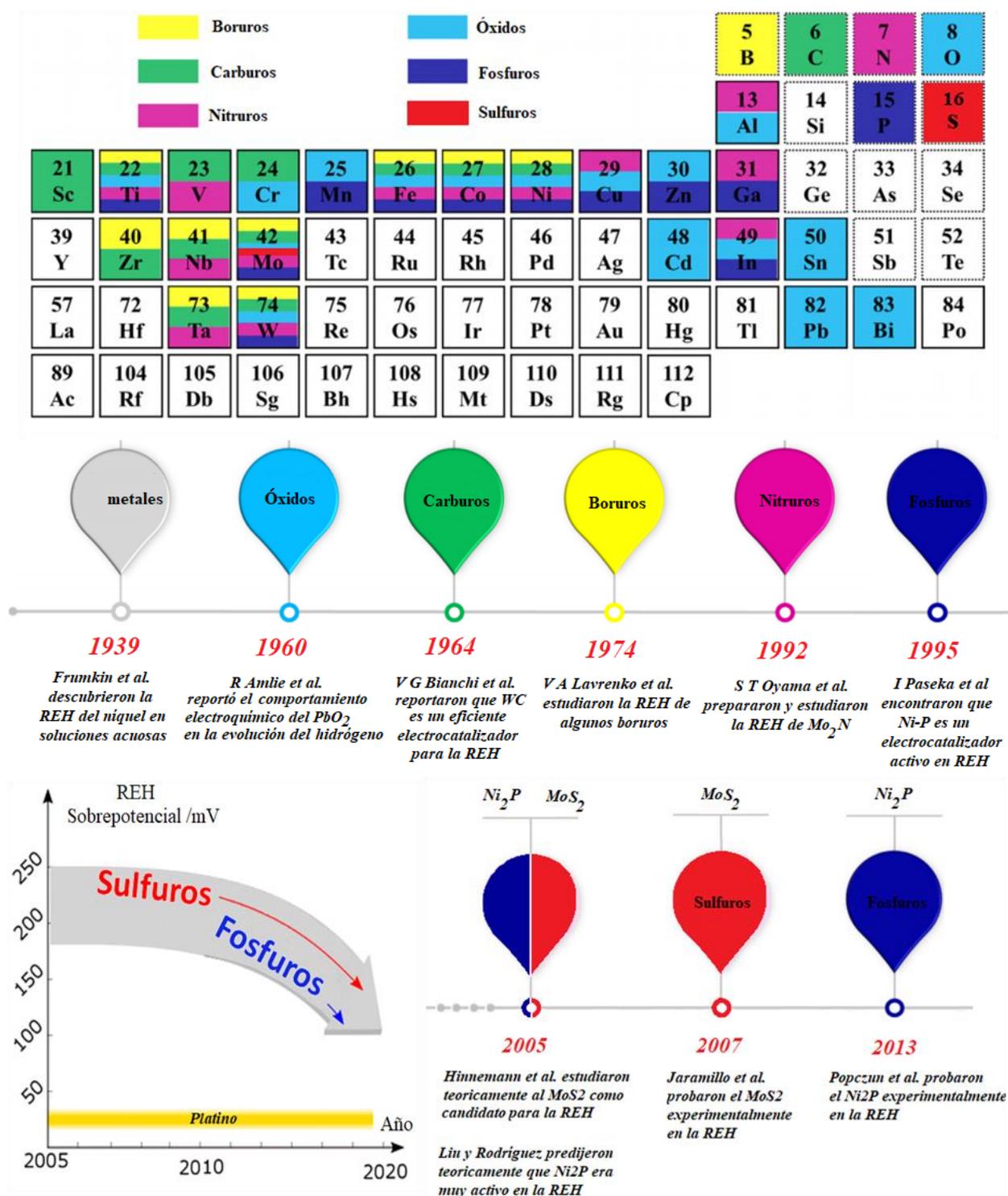


Figura 13. Electrocatalizadores de REH. a) Elementos de la tabla periódica utilizados en los electrocatalizadores de REH. b) Línea de tiempo de los primeros electrocatalizadores de REH reportados en la literatura y su tendencia hacia los sulfuros y fosfuros (Yu et al., 2019).

3.1.1 El disulfuro de molibdeno (MoS_2)

a) Estructura cristalina

Los dicalcogenuros de metal de transición (TMD) son materiales que presentan una estructura en capas de la forma X-M-X y se representan con la fórmula MX_2 , en donde M es un metal de transición del grupo IV (Ti, Zr, etc), grupo V (V, Nb o Ta) o grupo VI (Mo, W, etc) y X representa a los elementos calcógenos (S, Se o Te) del compuesto. Un ejemplo de estos materiales es el disulfuro de molibdeno, el cual posee una estructura laminar donde cada capa consta de una capa de molibdeno intercalada entre dos capas de azufre (S-Mo-S). En esta estructura los átomos de S-Mo están unidos por enlaces covalentes mientras que las capas completas S-Mo-S están unidas entre sí por las fuerzas débiles de van der Waals. Además, la distancia entre capas del MoS_2 es de $\sim 0.6\text{--}0.7$ nm.

Como se observa en la figura 14, se han identificado cuatro estructuras o fases del MoS_2 con las siguientes características:

- a) 1T MoS_2 : simetría tetragonal, una capa por unidad repetida, coordinación octaédrica, metálico.
- b) 1H MoS_2 : simetría hexagonal, una capa por unidad repetida, coordinación octaédrica.
- c) 2H MoS_2 : simetría hexagonal, dos capas por unidad repetida, coordinación prismática trigonal, semiconductor, con parámetros de red $a=b=3.16$ Å, $c=12.29$ Å, con ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, y grupo espacial P63/mmc.
- d) 3R MoS_2 : simetría romboédrica, tres capas por unidad repetida, coordinación prismática trigonal, semiconductor, con parámetros de red $a=b=3.17$ Å, $c=18.38$ Å, ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Pertenece al grupo espacial P3m.

donde la T, H y R indican el sistema cristalino tetragonal, hexagonal y romboédrica, respectivamente, y los números indican el número de capas X-M-X por celda cristalina. Además, dependiendo del arreglo, el átomo de molibdeno puede estar coordinado por 6 átomos de azufre en un arreglo prismático trigonal (2H, 3R) o un arreglo octaédrico (1T, 1H). De estas fases, la 2H MoS_2 es la más común en la naturaleza (figura 15).

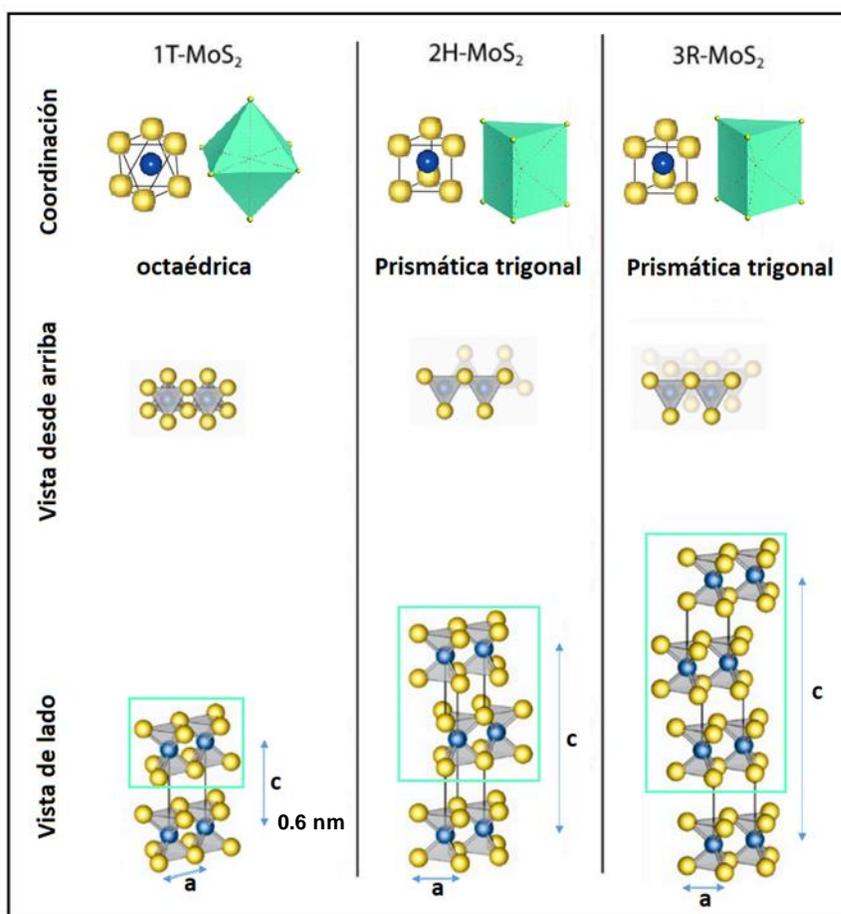


Figura 14. Diferentes estructuras o fases del MoS₂. Las esferas azules representan a los átomos de molibdeno y las esferas amarillas a los átomos de azufre.

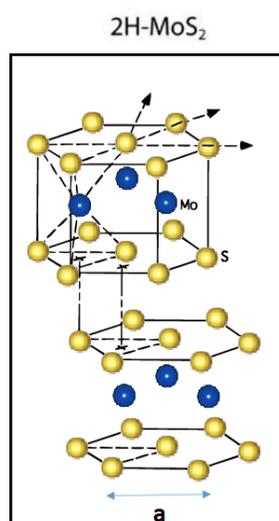


Figura 15. Estructura cristalina hexagonal de la fase 2H-MoS₂.

b) MoS₂ como catalizador en la REH

Como se mencionó anteriormente, los materiales basados en MoS₂ se encuentran entre los materiales más estudiados como catalizadores de REH debido a su excelente estabilidad, alta actividad, abundancia y bajo precio. Además, es muy conocido por su aplicación como catalizador en la hidrodesulfuración (proceso usado para eliminar el azufre del petróleo). En el año 2005, Hinnemann et al. realizaron un estudio teórico del MoS₂ basado en la teoría funcional de la densidad para investigar los enlaces del hidrógeno con MoS₂, dando como resultado que la energía de enlace del hidrógeno con MoS₂ se encuentra muy cercana a la del platino, como se puede observar en la gráfica tipo volcán de la figura 16. Además, también demostraron que los sitios más catalíticos en una estructura de MoS₂ se encuentran en los bordes de la estructura S-Mo-S, mientras que sus planos basales son catalíticamente inertes.

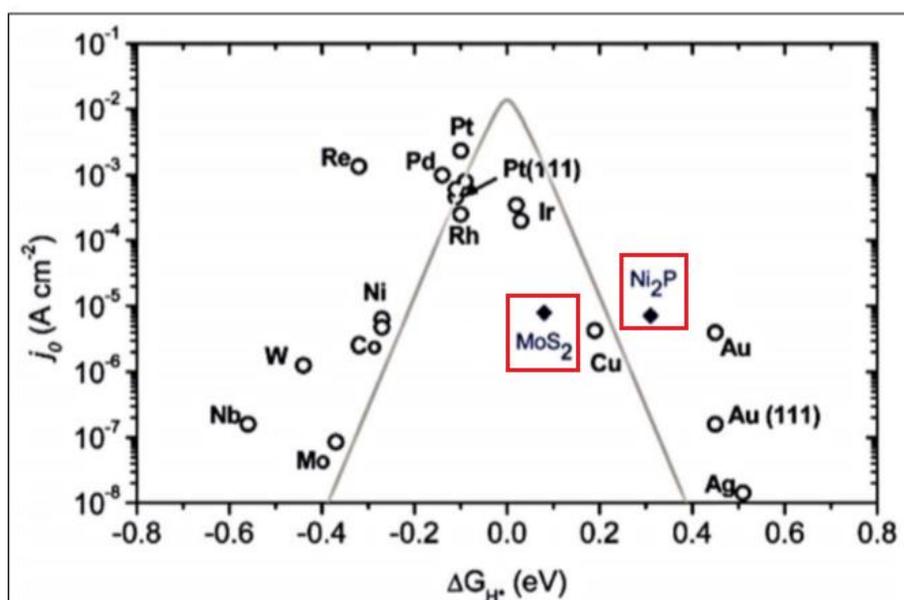


Figura 16. Gráfica tipo volcán donde se muestran los compuestos MoS₂ y Ni₂P (Morales-Guio et al., 2014).

Estos resultados se comprobaron experimentalmente por Jaramillo et al. (2007), revelando que el MoS₂ es un material muy catalítico, ideal para la REH. Debido a esto, el MoS₂ se estudió con mayor interés en todas sus formas posibles: nanopartículas (Vrubel et al., 2012), mesoporoso (Kibsgaard et al., 2012), nanoalambres (Chen et al., 2011), MoS₂ dopado o amorfo (Merki et al., 2011), películas delgadas (Kong et al., 2013), MoS₂/grafeno (Li et al., 2011), entre otros, involucrando una amplia dispersión en tamaño, morfología, textura superficial y estructura cristalina (figura 17). En la mayoría de estos trabajos se

investiga la forma de incrementar la actividad catalítica de los sitios activos en los bordes o incrementar el número de sitios activos del catalizador.

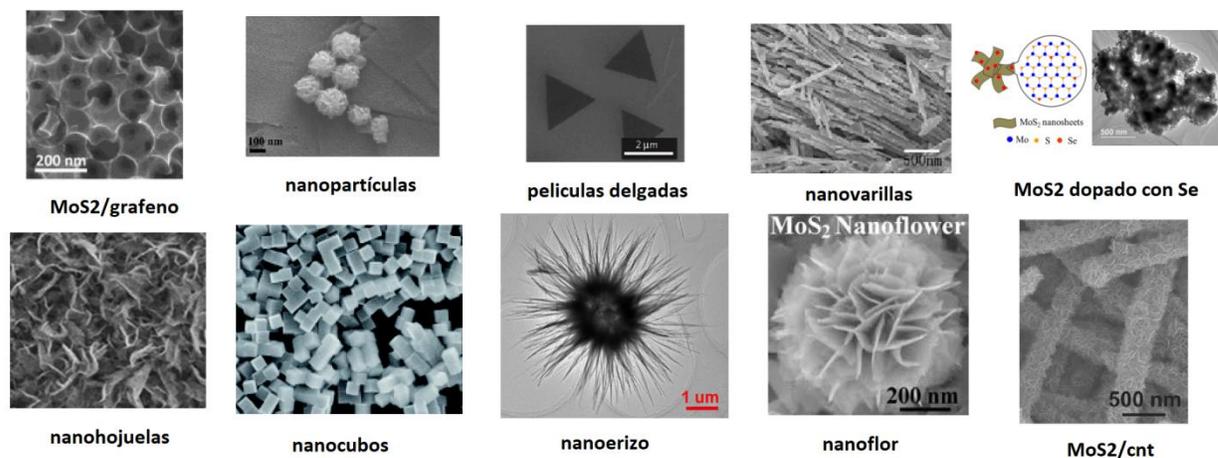


Figura 17. Diferentes morfologías presentadas en el MoS_2 .

3.1.2 El fosfuro de níquel (Ni_2P)

a) Estructura cristalina

El fosfuro de níquel tiene una estructura cristalina hexagonal (con parámetros de red $a=b=0.5859$ nm y $c=0.3382$ nm) y pertenece al grupo espacial $P6_2m$. En esta estructura, hay dos tipos diferentes de sitios atómicos P, denominados P (I) y P (II), así como dos tipos de sitios atómicos de Ni, Ni (I) y Ni (II), como se muestra en la figura 18. Cuatro átomos de P rodean cada átomo de Ni(I) de forma tetraédrica (figura 18b) produciendo distancias de enlace entre Ni-P de 2.209 Å con dos P (II) y 2.266 Å con dos P (I). Mientras que los átomos de Ni (II) están rodeados de cinco átomos de P formando una estructura piramidal cuadrada (figura 18c), en la cual el enlace de Ni-P es de 2.367 Å con P (I) y los cuatro enlaces Ni-P restantes son de 2.457 Å con P(II). La estructura de Ni_2P puede ser descrito como un compuesto de dos estructuras no equivalentes nombrados Ni_3P y Ni_3P_2 (figura 18a y 18b), apilados alternativamente a lo largo de la dirección (001), en donde Ni_3P está compuesta de átomos de Ni(II) y P(I) mientras que la capa Ni_3P_2 está compuesta de átomos de Ni(I) y P(II). En la figura 18e se muestra una vista desde arriba de la estructura cristalina Ni_2P en dirección (001).

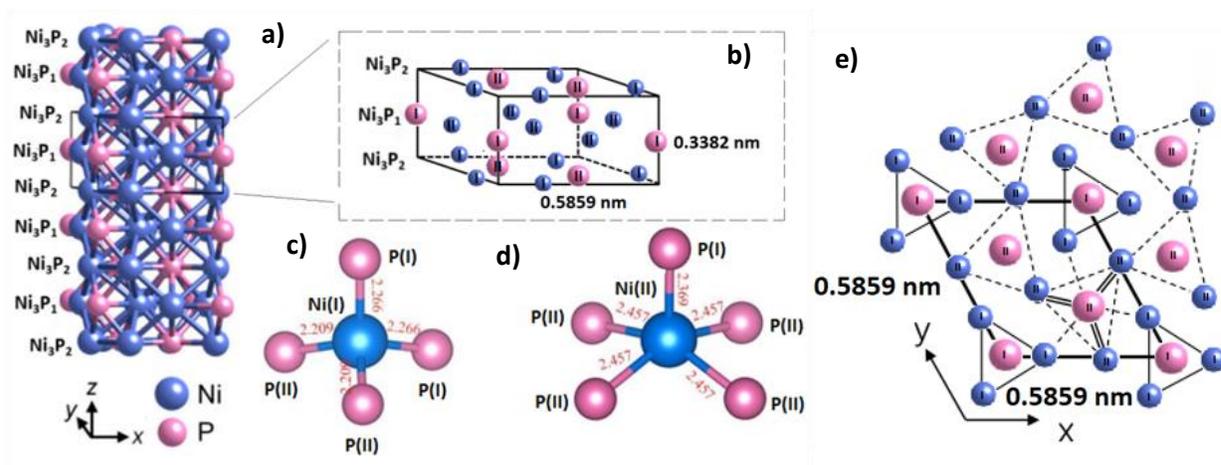


Figura 18. Estructura cristalina de Ni_2P .

b) Ni_2P como catalizador en la REH

En el año 2005, Liu y Rodríguez (2005) hicieron un estudio teórico donde predijeron que el plano (001) del Ni_2P era un buen catalizador para la REH. Años más tarde, Popczun et al. (2013) lo comprobaron experimentalmente, creando nanopartículas huecas y quasiesféricas de Ni_2P (figura 19a) con muchos sitios activos en los bordes. Entre los resultados más relevantes de este trabajo se encuentra que el comportamiento de Ni_2P es muy parecido al del platino (como se observa en la figura 19b) en soluciones ácidas y que las nanopartículas de Ni_2P tenían la mayor actividad catalítica reportada hasta ese momento. Sin embargo, el proceso de fabricación de las nanopartículas era muy peligroso y altamente flamable.

Después, Feng et al. (2014) mejoraron el trabajo de Popczun et al. (2013), obteniendo nanopartículas de Ni_2P con el método de reacción de estado sólido, una forma muy sencilla, segura y de bajo costo. Además, demostraron que estas nanopartículas son muy estables porque tienen una alta actividad catalítica en soluciones ácidas y básicas, como se muestra en la figura 19c.

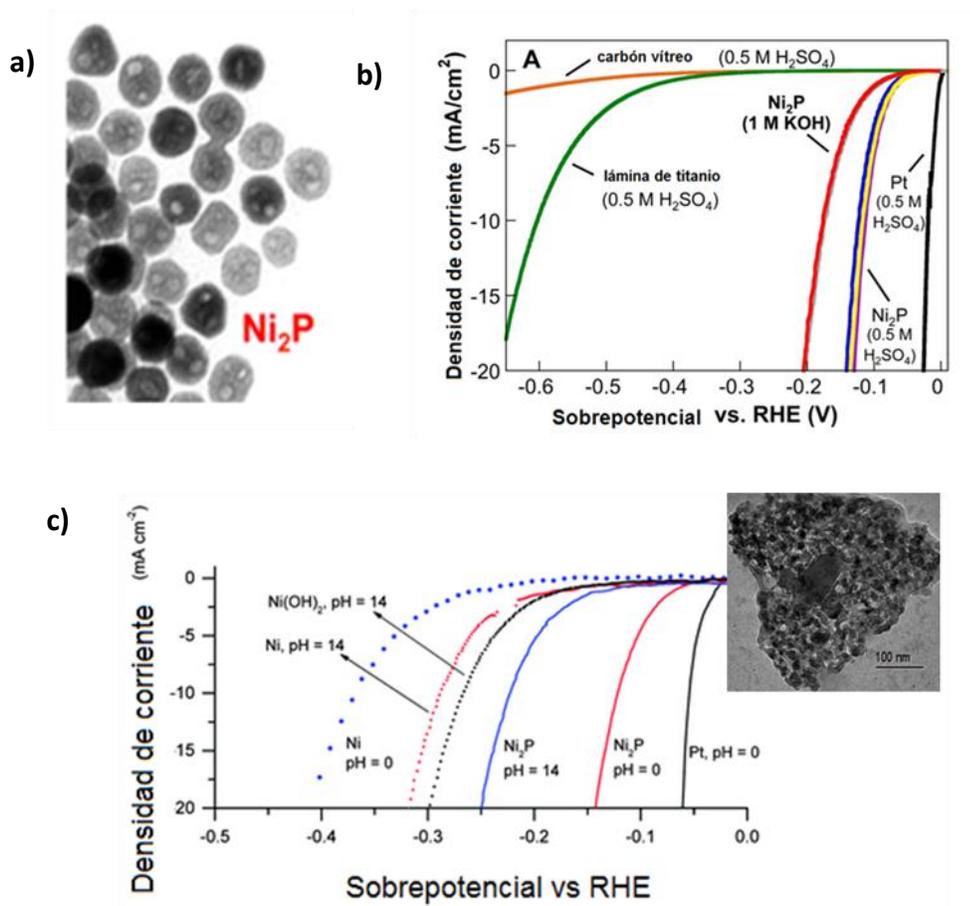


Figura 19. Nanopartículas de Ni_2P . a) Micrografía de nanopartículas de fosfuro de níquel, b) Curvas de polarización de densidad de corriente vs sobrepotencial de Ni_2P (Popczun E., *et al*, 2013), c) Curvas de polarización de Ni_2P en soluciones ácidas y básicas (Feng et al., 2014).

3.1.3 $\text{Ni}_2\text{P-MoS}_2$

En 2012, Guan y Li reportaron que la combinación de MoS_2 con Ni_2P era muy eficiente para la HDS. Debido a que los procesos de hidrodesulfuración (HDS) y la REH se basan en que un catalizador se une reversiblemente al H_2 , disociando H_2 para producir H_2S (ácido sulfhídrico) en HDS y con protones que se unen al catalizador para promover la formación de H_2 en la REH, es intuitivo pensar que materiales conocidos como catalizadores de HDS podrían funcionar como buenos catalizadores en la REH. Por ejemplo, Liu et al. demostraron que combinando MoS_2 con Ni_2P se incrementaba la actividad catalítica en la REH, en comparación con la actividad catalítica individual del MoS_2 , porque existe un efecto de sinergia entre ambos catalizadores. En la figura 20 se observa la síntesis de estos materiales.

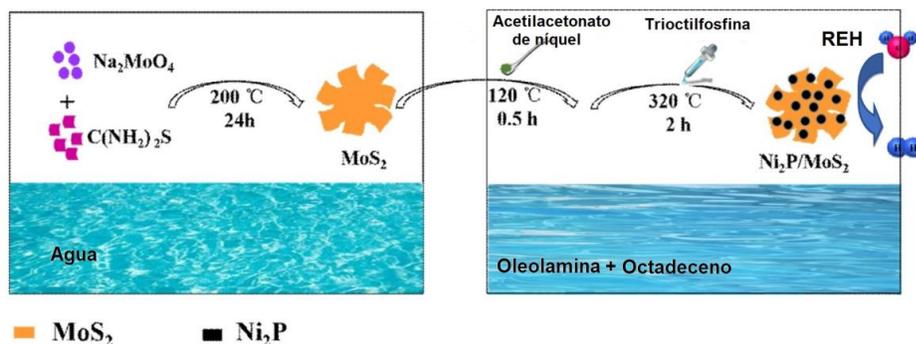


Figura 20. Combinación de los materiales $\text{Ni}_2\text{P}-\text{MoS}_2$ en catalizadores de REH.

3.1.4 Nanotubos de carbono de pared múltiple usados como soporte

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) son otro tipo de materiales que han sido explorados por diversos grupos (figura 21). Entre sus características se encuentran que incrementan el área superficial de los electrodos, proveen alta conductividad eléctrica, mejoran la estabilidad electroquímica de los electrodos y son más baratos que otros materiales de carbono como el grafeno (Qu et al., 2018). Además, también son usados como soporte de los catalizadores en la REH. Por ejemplo, Yan et al. (2013) demostraron que usando MWCNTs como soporte incrementaba el número de sitios expuestos activos del MoS_2 mejorando la actividad catalítica de la REH. Pan et al. reportaron que los MWCNTs decorados con nanopartículas de Ni_2P mejoran la actividad catalítica y tienen buena estabilidad electroquímica. Asimismo, en el trabajo de Lin et al. (2013) revelaron que los electrodos de $\text{MoS}_3/\text{MWCNT}$ tienen una resistencia eléctrica baja debido a la alta conductividad eléctrica que tienen los MWCNTs y que los grupos funcionales (ácido carboxilo, hidroxilo, etc.) que se forman en la superficie de los MWCNTs permiten el crecimiento de MoS_3 .

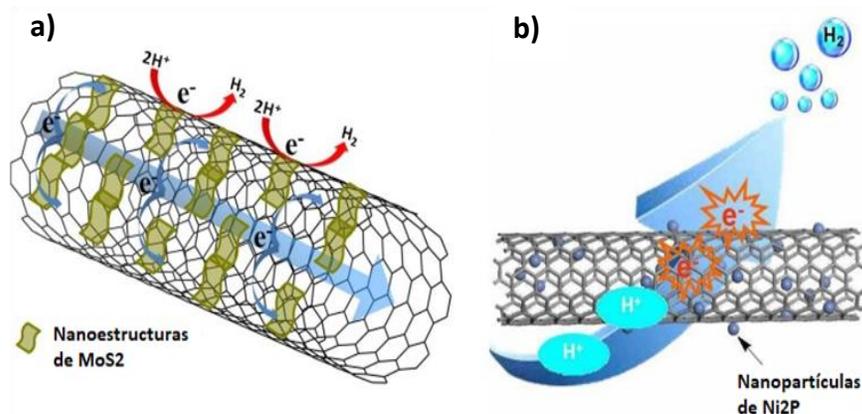


Figura 21. Esquema ilustrativo del proceso de interacción de los nanotubos de carbono usados como soporte en catalizadores de REH. a) $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$, b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$.

3.2 Enfoque del trabajo de tesis

En el presente trabajo de investigación se pretende desarrollar un electrodo que sea estable y catalítico, fabricado de un material que integre los compuestos Ni_2P y MoS_2 , para probarlo en la reacción de evolución de hidrógeno. Además, se le agregará un soporte a base de nanotubos de carbono para aumentar el área superficial de los electrodos (Chen et al., 2013) esperando que se incremente la exposición de los sitios activos del electrodo en contacto con el electrolito y contribuya a mejorar su desempeño en la REH, ya que entre más eficientes sean los electrodos utilizados mayor será la transformación de energía eléctrica a hidrógeno almacenado.

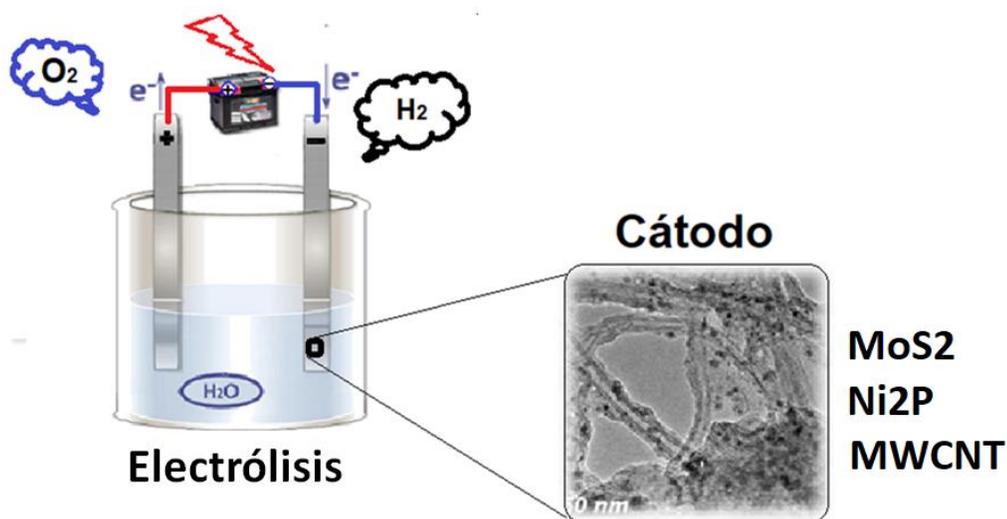


Figura 22. Electrodo que se desarrollará en la tesis.

Capítulo 4. Hipótesis y objetivos

4.1 Hipótesis

Los electrodos compuestos a base de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) combinados con nanopartículas de fosfuro de níquel (Ni_2P) y/o nanoestructuras de disulfuro de molibdeno (MoS_2) poseen actividad catalítica competitiva a la de los electrodos de platino para la reacción de evolución de hidrógeno.

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo general

Fabricar y evaluar electrodos catalíticos de $\text{Ni}_2\text{P-MoS}_2/\text{MWCNT}$ para la reacción de evolución de hidrógeno a partir de soluciones acuosas.

4.2.2. Objetivos específicos

- a) Crear nanoestructuras de MoS_2 sobre los MWCNTs empleando síntesis solvotermal
- b) Sintetizar nanopartículas de Ni_2P sobre $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ usando un método de descomposición térmico.
- c) Caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales y la composición química de los materiales obtenidos empleando las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- d) Preparar los electrodos de $\text{Ni}_2\text{P-MoS}_2/\text{MWCNT}$ para las pruebas electroquímicas.

- e) Evaluar el desempeño de los electrodos fabricados, utilizando técnicas electroquímicas como voltametrías lineales, cronoamperometrías y espectroscopias de impedancia electroquímica.
- f) Comparar la actividad catalítica de los electrodos fabricados con un electrodo de platino.
- g) Medir la cantidad de hidrógeno producido en una celda de electrólisis utilizando un cátodo fabricado a partir del electrocatalizador.

Capítulo 5. Metodología

En este capítulo se explicará la metodología que se siguió para sintetizar, caracterizar y evaluar los diferentes materiales que se usaron en los electrodos. Estos materiales están basados en nanoestructuras de Ni_2P y MoS_2 , y en diferentes combinaciones de ambos tipos de nanoestructuras crecidas sobre un soporte de MWCNTs. Los materiales sintetizados en este trabajo de tesis se nombraron de la siguiente forma:

1. **MoS_2** : Nanoestructuras de disulfuro de molibdeno.
2. **$\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$** : Nanoestructuras de disulfuro de molibdeno crecidas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple.
3. **Ni_2P** : Nanopartículas de fosforo de níquel.
4. **$\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$** : Nanopartículas de fosforo de níquel crecidas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple.
5. **$\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$** : Nanopartículas de fosforo de níquel crecidas sobre $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ (nanoestructuras de disulfuro de molibdeno crecidas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple)
6. **$(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$** : Mezcla física de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ (nanoestructuras de disulfuro de molibdeno crecidas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple) con $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ (nanopartículas de fosforo de níquel crecidas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple).
7. **$(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$** : Depósito de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ sobre $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ en grafito.
8. **$\text{MoS}_2/\text{MWCNT}/\text{grafito}$** : Depósito de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ en grafito
9. **$\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}/\text{grafito}$** : Depósito de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ en grafito

5.1 Síntesis de nanoestructuras de disulfuro de molibdeno sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (MoS₂/MWCNT)

5.1.1 Método de síntesis

El material MoS₂/MWCNT se realizó usando el método de síntesis solvotermal, el cual consiste en calentar un solvente y un precursor en un sistema cerrado a temperaturas por encima del punto de ebullición del solvente, haciendo que aumente la presión y facilitando la interacción entre el solvente y el precursor durante la síntesis (Yang et al., 2013).

Para realizar la síntesis de MoS₂/MWCNT se siguió el siguiente procedimiento: 4 mg de MWCNT se dispersaron en 15 ml de N, N-dimetilformamida (DMF) mediante sonicación durante 30 minutos. Después, se añadieron 15 mg de tetratimolibdato de amonio ((NH₄)₂MoS₄) y se dispersaron otros 30 minutos. La solución resultante se colocó en una autoclave y se mantuvo a 210 °C durante 18 hr. Posteriormente, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado negro formado se separó por centrifugación y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol. Finalmente, el producto resultante se secó a 60 °C durante 24 hr, obteniendo como resultado un polvo negro.

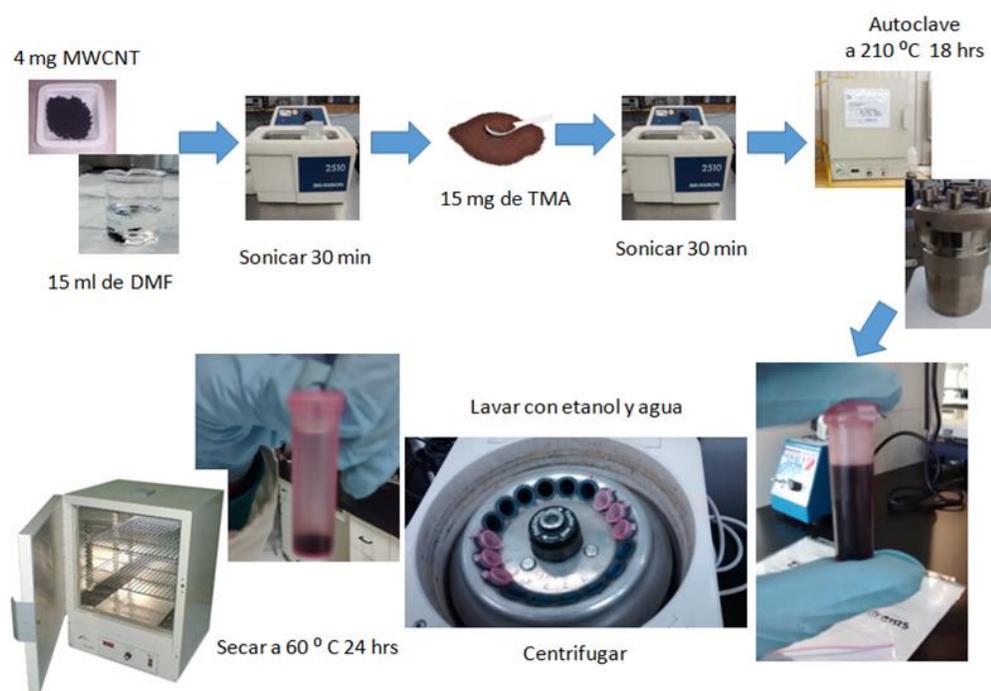


Figura 23. Síntesis de MoS₂/MWCNT.

5.2 Síntesis de nanoestructuras de MoS₂

Las muestras de MoS₂ sin MWCNTs se sintetizaron usando el método hidrotermal descrito anteriormente (figura 23), pero reemplazando DMF por agua desionizada.

5.3 Síntesis de nanopartículas de fosfuro de níquel sobre nanotubos de carbono de pared múltiple (Ni₂P/MWCNT)

5.3.1 Método de síntesis

La síntesis de nanopartículas de Ni₂P crecidas sobre MWCNT se basó en el método de descomposición térmica usado en el trabajo de Pan et al. (2015). En un matraz de tres bocas se mezclaron 256 mg de acetilacetonato de níquel (Ni(acac)₂), 7 ml de oleolamina (OAm) y 20 mg de MWCNT. Esta solución se mantuvo en agitación magnética constante a 120 °C durante una hora bajo el flujo de argón para remover humedad, oxígeno u otras impurezas. Después, se inyectó 3.4 ml de trioctilfosfina (TOP) en la solución y la temperatura se elevó a 320 °C bajo agitación magnética constante con flujo de argón durante 3 horas y 40 minutos. Una vez terminada la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado negro formado se lavó varias veces con hexano y etanol usando centrifugación a 4000 rpm durante 30 minutos. Posteriormente, el producto resultante se secó a 60 °C durante 24 hr.

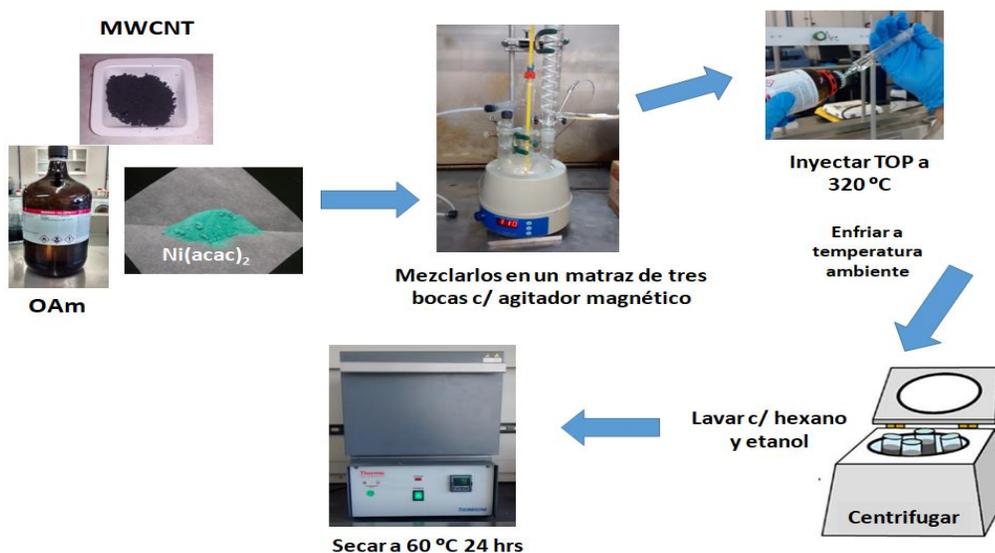


Figura 24. Síntesis de Ni₂P/MWCNT.

5.4 Síntesis de nanopartículas de Ni₂P

Las nanopartículas de Ni₂P sin MWCNTs se sintetizaron usando el procedimiento descrito en el párrafo anterior (figura 24), pero con pequeños cambios en las cantidades de los reactivos, sin MWCNTs y con octadeceno.

250 mg de Ni(acac)₂, 4.5 ml de octadeceno, 6.4 ml de OAm para la primera etapa de calentamiento, y 2 ml de TOP para la segunda etapa de calentamiento. Los procedimientos de lavado y secado fueron similares a los usados para las muestras de Ni₂P/MWCNT.

5.5 Síntesis de Ni₂P/MoS₂/MWCNT

El material Ni₂P/MoS₂/MWCNT se sintetizó creciendo nanopartículas de Ni₂P directamente sobre las muestras de MoS₂/MWCNT. Las nanopartículas de Ni₂P se sintetizaron usando el procedimiento descrito en la figura 24, pero con pequeños cambios en las cantidades de los reactivos. Como se muestra en la figura 25, en la primera etapa de calentamiento se usaron 50 mg de MoS₂/MWCNT mg, 128 mg de Ni(acac)₂ y 3.5 ml de OAm, y 1.7 ml de TOP para la segunda etapa de calentamiento. Los procedimientos de lavado y secado fueron similares a los usados para las muestras de Ni₂P/MWCNT.

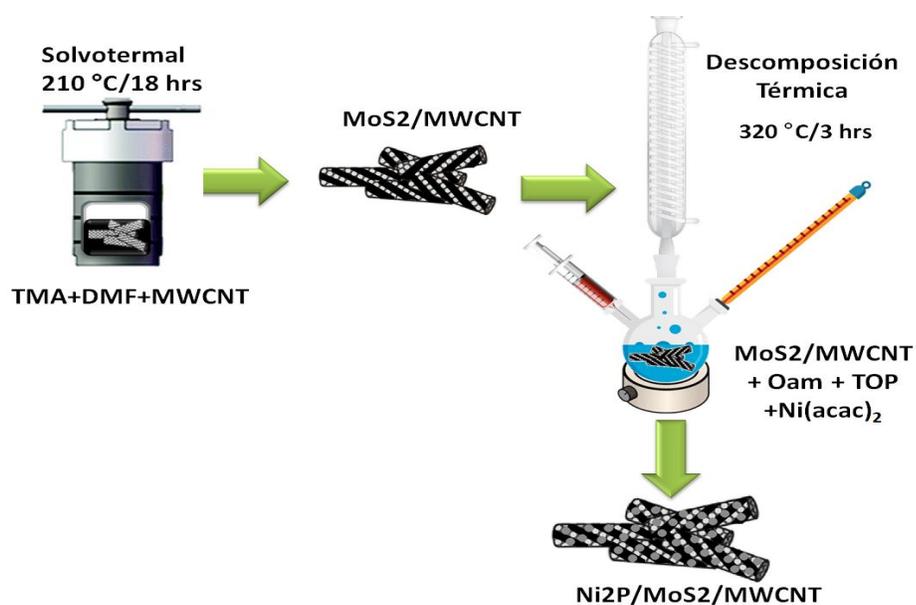


Figura 25. Arreglo experimental de la síntesis de Ni₂P/MoS₂/MWCNT.

5.6 Síntesis de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT

La muestra de (Ni₂P, MoS₂) /MWCNT se produjo por una sencilla mezcla física de cantidades proporcionales de MoS₂/MWCNT y Ni₂P/MWCNT. Estos materiales se mezclaron en agua desionizada usando un proceso de sonicación durante 15 minutos, para dispersar y distribuir uniformemente los materiales en toda la suspensión. Después, esta suspensión líquida se evaporó en un horno a 60 °C hasta obtener una muestra seca.

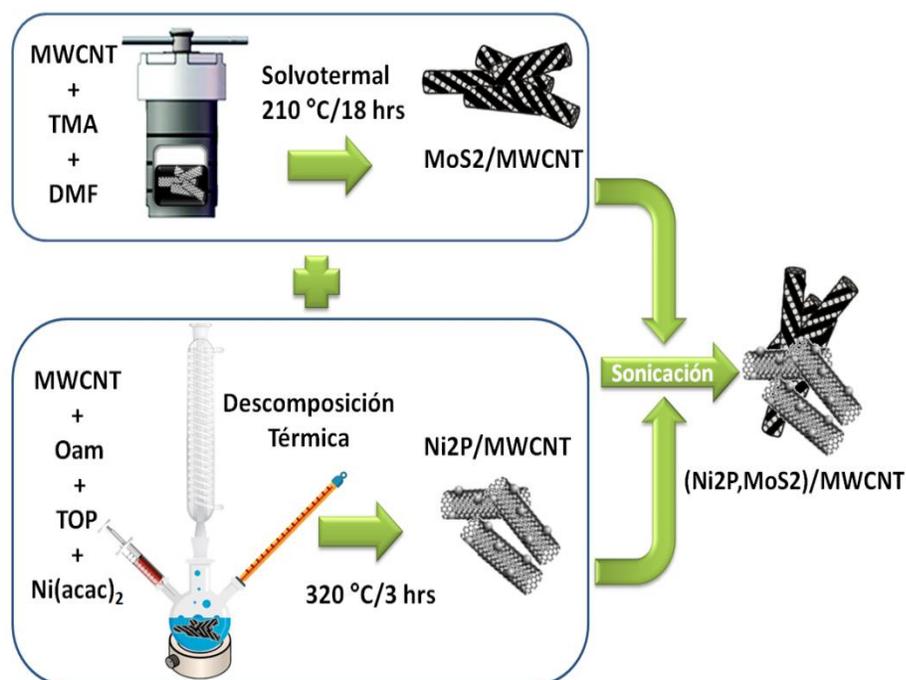


Figura 26. Propuesta de síntesis del compuesto (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT.

5.7 Caracterización estructural de las muestras

La fase cristalina, la morfología, la composición química y las dimensiones de las nanoestructuras se caracterizaron usando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (*Transmission electron microscope*, TEM por sus siglas en inglés).

5.7.1 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó utilizando un difractómetro de rayos X modelo *Philips X'pert MPD*, de geometría Bragg-Brentano con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) generada a 45 kV / 40 mA. Los espectros de rayos X se recolectaron en el intervalo $20.01^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, empleando una rapidez de escaneo de 0.2° cada 0.5 segundos, a temperatura ambiente (25°C). Las fases cristalográficas presentes en las muestras estudiadas se identificaron comparando los patrones standard de difracción JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), utilizando el software analítico *Philips X'PERT suite* del difractómetro.

5.7.2 Microscopio electrónico de barrido

La morfología y la composición química elemental de las muestras se examinaron con el microscopio electrónico de barrido SEM JSM 5300 y SEM-FIB JEOL JIB 4500, ambos acoplados con un detector para hacer análisis químico por medio de la espectroscopía de dispersión de energía (EDS, Energy Dispersive Spectrometer), operando a 15 kV.

5.7.3 Microscopio electrónico de transmisión

La morfología, el tamaño y las distancias entre planos de las muestras se analizaron con las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010, operando a un voltaje de aceleración de 200 kV. Para preparar las muestras de TEM, se dispersaron pequeñas cantidades de las muestras en etanol usando baño ultrasónico durante 15 minutos. Después, se depositó una gota de esta solución sobre una rejilla de cobre cubierta con una membrana de carbono y posteriormente, la rejilla se secó a temperatura ambiente. Las imágenes de TEM se procesaron con el software *Digital Micrograph* (Gatan Inc.) para medir la distancia entre planos siguiendo el siguiente procedimiento: primero se aplicó la transformada rápida de Fourier (FFT) a una región seleccionada en la imagen TEM, obteniendo un patrón de difracción. Posteriormente, a la imagen FFT se le filtraron las frecuencias espaciales y el ruido, para realzar la estructura de la muestra observada (en la región seleccionada). Después, se adquirió la transformada rápida de Fourier inversa (IFFT) de esa imagen, y finalmente se obtuvo un histograma trazando una línea en la imagen de la IFFT, con el cual se midieron las distancias entre planos.

5.8 Mediciones electroquímicas

El comportamiento electroquímico de los catalizadores propuestos se caracterizó con un Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N conectado a una computadora para la adquisición de datos y a una celda electroquímica estándar de tres electrodos: un electrodo de trabajo (electrodo de carbono vítreo cubierto con una capa de la muestra a analizar), un contraelectrodo (electrodo de alambre de platino en espiral) y un electrodo de referencia (electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en una solución de KCl), sumergidos en una solución electrolítica de 0.5 M de H₂SO₄, como se muestra en la figura 27. La densidad de corriente se calculó por medio del área geométrica del electrodo de carbono vítreo (0.07 cm²). Los potenciales se normalizaron al electrodo estándar de hidrógeno (RHE) usando la ecuación de Nerst: $ERHE = E(Ag/AgCl) + (0.197+0.059pH)$.

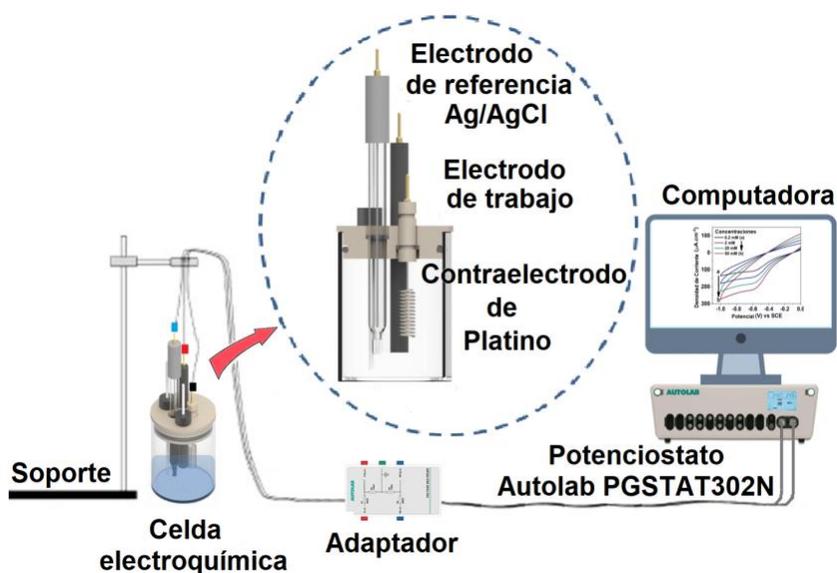


Figura 27. Esquema de la celda electroquímica usada en las mediciones electroquímicas.

5.8.1 Preparación de tintas

Para cada medición electroquímica, se preparó un electrodo de trabajo depositando 20 μ l de una tinta (preparada con las muestras sintetizadas) sobre la punta del electrodo de carbono vítreo (diámetro de 0.3 cm) y se secó a temperatura ambiente para que se formara una película delgada uniforme. Las tintas se prepararon con 10 mg de cada muestra dispersada durante 15 minutos en una solución de 1ml de etanol, 15 μ l de Nafión y 45 μ l de agua desionizada (solución 1:3 de nafiión y agua desionizada).

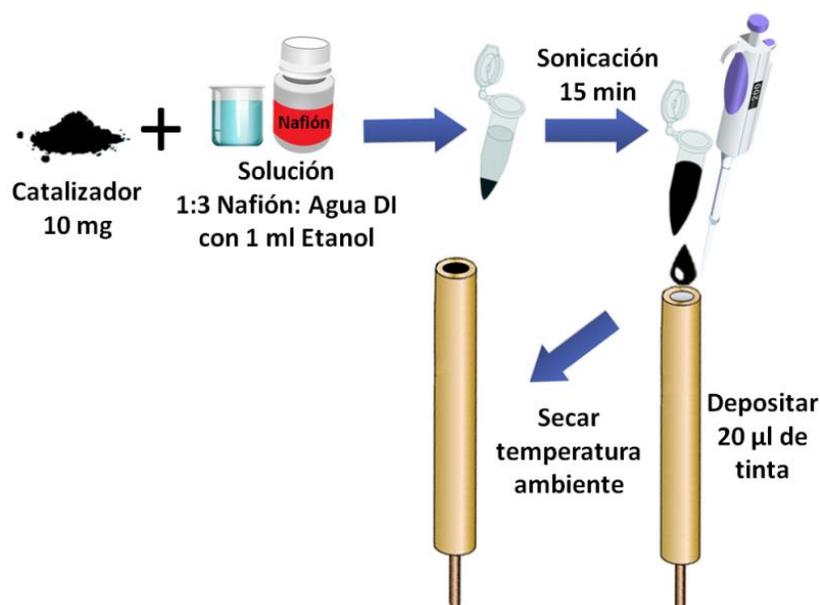


Figura 28. Proceso de preparación de tintas.

5.8.2 Voltametrías lineales

Se realizaron voltametrías lineales para obtener curvas de polarización, barriendo el potencial de 0.15 V a -0.6 V (vs RHE) con una tasa de escaneo de 10 mV/s para evaluar la actividad catalítica de los electrodos, midiendo parámetros como *sobrepotencial* y *el potencial al cual inicia la REH*. Además, este experimento se repitió utilizando un electrodo de trabajo con una tinta que contenía platino para compararlo con los materiales sintetizados.

5.8.3 Prueba de electrólisis para producción de hidrógeno a potencial controlado

Se hicieron cronoamperometrías en 0.5 M H_2SO_4 durante 180 000 s con un potencial controlado de 150 mV para evaluar la estabilidad de los catalizadores. La cantidad de hidrógeno producido en el cátodo se calculó con la densidad de corriente de las cronoamperometrías.

5.8.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS por sus siglas en inglés) se realizaron aplicando un potencial constante de 60 a 200 mV (vs. RHE) en el rango de frecuencias de 1 Mhz a 0.1 Hz aplicando una señal de 5 mV de amplitud de corriente alterna (AC), para generar diagramas de Nyquist y de Bode. Con este diagrama se propone un circuito equivalente de la respuesta que se obtiene experimentalmente de la celda electroquímica analizada, de esta forma se calcularon parámetros como la *resistencia del electrolito*, *resistencia de transferencia de carga* y *capacitancia*, para comprender la cinética de la REH. Además, con este análisis también se obtuvo la pendiente de Tafel para compararla con la pendiente de Tafel obtenida con la voltametría.

5.9 Preparación del electrodo de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT/grafito

Adicionalmente, se fabricó un electrodo utilizando el método de electrodeposición. En este electrodo se depositó el material (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT sobre grafito. Para la fabricación de este electrodo se usó una barra de grafito de 4 cm de largo con un diámetro de 0.4 cm, de la cual solo se usó 2 cm de largo. Después, se calculó el área total de la barra de grafito para conocer el área expuesta del electrodo, el cual fue de 2.638 cm².

$$A_{\text{grafito}} = A_{\text{círculo}} + A_{\text{rectángulo}}$$

$$A_{\text{grafito}} = \pi r^2 + \pi r h \quad \text{con } r = \text{diámetro}/2$$

$$A_{\text{grafito}} = (3.1416) \left(\frac{0.4}{2} \text{ cm} \right)^2 + (2 \text{ cm})(\pi)(0.4 \text{ cm})$$

$$A_{\text{grafito}} = 0.125 \text{ cm}^2 + 2.51 \text{ cm}^2$$

$$A_{\text{grafito}} = 2.638 \text{ cm}^2$$

Después, se prepararon las soluciones para la electrodeposición, como se muestra en la figura 29, las cuales consistieron en mezclar 36 mg de CTAB (Bromuro de CetilTrimetilAmonio) y 110 mg de PEG (PoliEtilenGlicol) en una solución de 30 ml de agua con etanol (3:1). Esta solución se dividió en dos cubas

con cantidades iguales. A cada una de éstas se le agregó un catalizador diferente para su posterior depósito. A la primera cuba se le agregó 2 mg de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ y a la segunda 3 mg de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$. Después, cada una se dispersó durante 15 minutos usando sonicación.

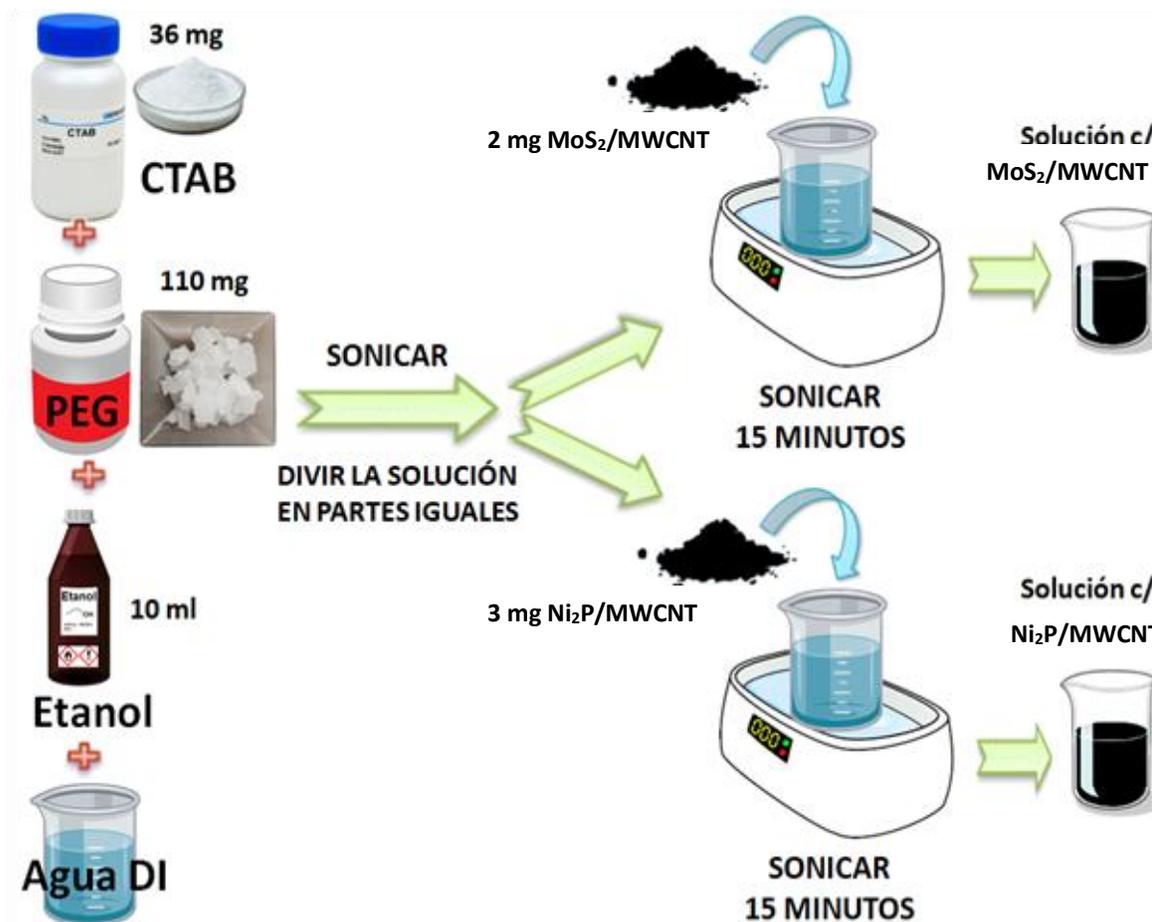


Figura 29. Preparación de soluciones para la electrodeposición.

Posteriormente, se realizó el depósito de los materiales. Este procedimiento consistió en realizar dos electrodeposiciones sobre el electrodo de grafito, en la primera etapa se depositó $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ sobre grafito y en la segunda $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ sobre el primer electrodeposición. Para realizar la primera electrodeposición se armó una celda electroquímica con separación de celdas y con dos electrodos de grafito sumergidos en la solución que contenía $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$, uno conectado como cátodo, en donde se realizó el depósito con un área expuesta de 2.638 cm^2 y otro conectado como ánodo. Se le aplicó una corriente de 30 mA durante 30 minutos y agitación magnética. Una vez terminada la primera electrodeposición, el electrodo se enjuagó con agua desionizada. Posteriormente, se realizó el segundo depósito utilizando el mismo procedimiento pero usando la solución que contenía $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$. Una vez realizado los dos depósitos, el electrodo se

metió al horno a 200 °C durante una hora, como se muestra en la figura 30. Finalmente, para comparar el electrodo fabricado, se hizo un electrodo de MoS_2 /MWCNT/grafito y un electrodo de Ni_2P /MWCNT/grafito, usando el mismo procedimiento, pero depositando un solo material por electrodo. El resultado final del electrodo fabricado y el arreglo experimental real se muestra en la figura 31a-c.

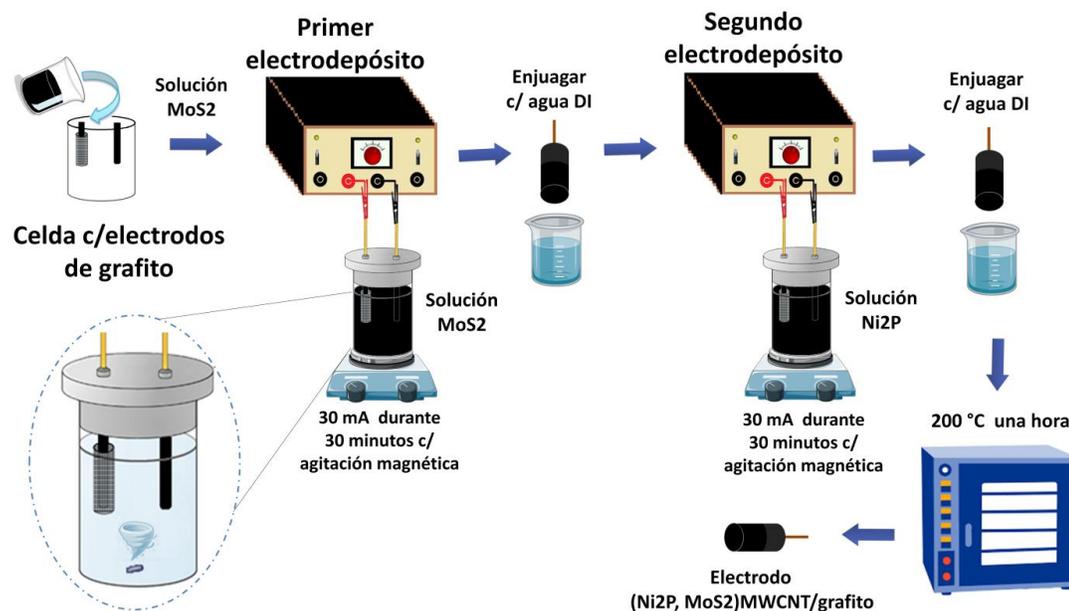


Figura 30. Procedimiento usado para realizar el electrodo de $(Ni_2P, MoS_2)/MWCNT/grafito$.

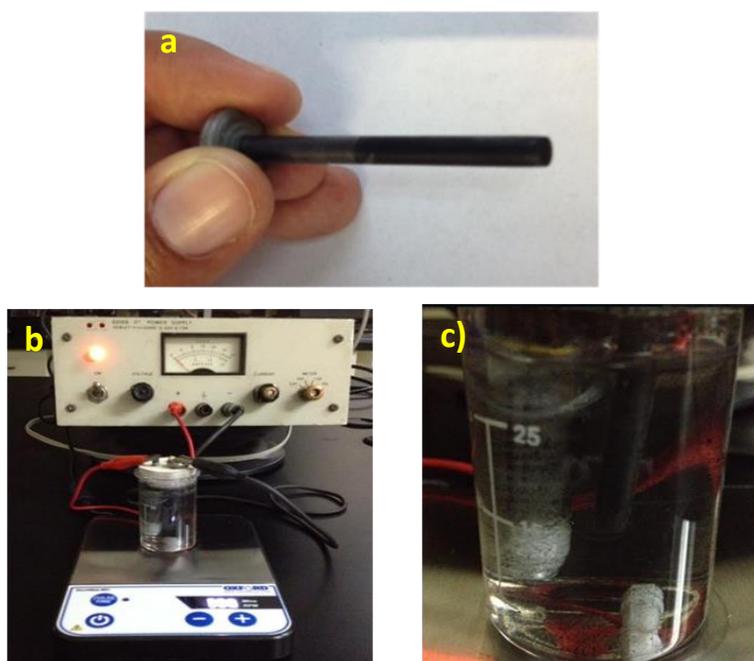


Figura 31. a) Electrodo de $(Ni_2P, MoS_2)/MWCNT/grafito$, b) celda conectada a una fuente de corriente para realizar los depósitos, c) celda vista de cerca.

5.10 Caracterización estructural del electrodo

El electrodo fabricado de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ se caracterizó antes de las mediciones electroquímicas usando el microscopio electrónico de barrido para conocer su morfología y composición química elemental. Además, se tomaron algunas imágenes del electrodo con un Microscopio Digital USB Led 1000x con Zoom Óptico.

5.11 Mediciones electroquímicas

5.11.1 Voltametrías lineales

Los electrodos de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}/\text{grafito}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ y $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ se probaron mediante voltametrías lineales para obtener curvas de polarización, barriendo el potencial de 0 V a -1.6 V con una tasa de escaneo de 10 mV/s para evaluar su actividad catalítica.

Capítulo 6. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural, morfológica y composición química elemental de las muestras sintetizadas por el método solvotermal y el método de descomposición térmica, descritos en el capítulo 5. También se presentan los resultados de las mediciones electroquímicas realizadas con las voltametrías lineales, la cronoamperometría y la espectroscopia de impedancia electroquímica.

6.1 Estructura cristalina

La identificación de la estructura cristalina de las muestras se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X. En la figura 32 se presentan los difractogramas de las muestras de MoS₂/MWCNT y MoS₂ obtenidas mediante la síntesis solvotermal, así como de los MWCNTs. Como se observa en la figura, el patrón de difracción del MoS₂/MWCNT presenta los picos de difracción que coinciden con la estructura hexagonal del MoS₂ (grupo espacial P63/cmm, tarjeta JCPDS no. 37-1492) y con el apilamiento de capas de carbono con estructura hexagonal de los MWCNTs (tarjeta JCPDS no. 26-1079). Los picos detectados se asignan a los planos cristalográficos (002), (100) y (110) del MoS₂, y a los planos cristalográficos (002) y (100) equivalentes de la estructura gráfica de los MWCNTs.

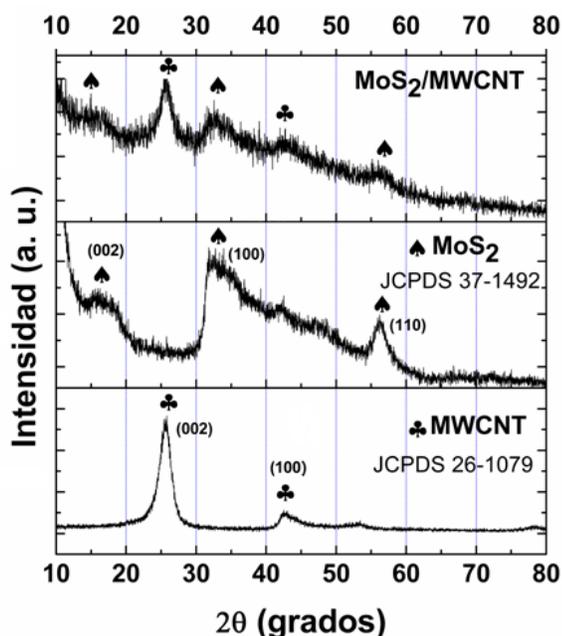


Figura 32. Comparación entre los patrones de difracción de MWCNT, MoS₂ y MoS₂/MWCNT.

En la figura 33 se presentan los difractogramas de las muestras de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ y Ni_2P obtenidas mediante la síntesis de descomposición térmica, así como de los MWCNTs. Como se observa en la figura, el patrón de difracción del $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ presenta los picos de difracción característicos de la estructura hexagonal del Ni_2P (grupo espacial P62m, tarjeta JCPDS 03-065-3544) y los picos característicos de la estructura hexagonal de los MWCNTs (tarjeta JCPDS no. 26-1079). Los picos detectados se asignan a los planos (111), (201), (210), (300), (310), (311), (400) y (401) del Ni_2P y al plano (002) de los MWCNTs.

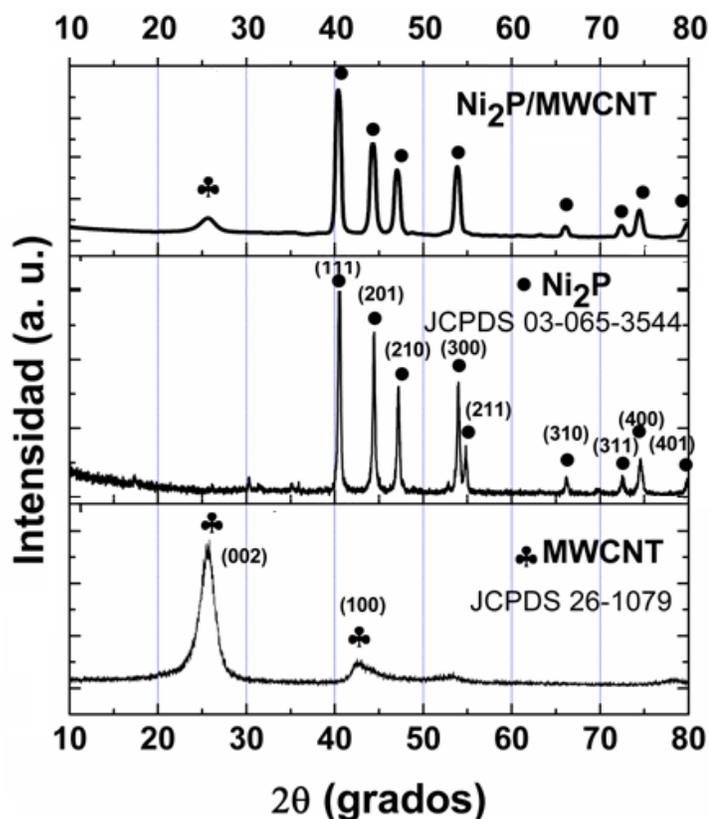


Figura 33. Comparación entre los patrones de difracción de MWCNT, Ni_2P y $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$.

En la figura 34 se presentan los difractogramas de las muestras de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$, Ni_2P , MoS_2 y MWCNTs. Como se observa en la figura, el patrón de difracción del compuesto $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ presenta picos de difracción característicos con la estructura hexagonal del MoS_2 , del Ni_2P y de los MWCNTs. El pico de difracción en 26.1° corresponde al plano (002) de los MWCNTs (JCPDS no. 26-1079), los picos de difracción en 15° , 33.2° y 57.1° corresponden a los planos (002), (100) y (110) del MoS_2 (JCPDS no. 37-1492), respectivamente y los picos de difracción en 40.7° , 44.57° , 47.27° , 54.15° , 72.79° , 74.75° y 79.5° corresponden a los planos (111), (201), (210), (300), (311), (400) y (401) del Ni_2P (JCPDS03-065-3544),

respectivamente. Todos estos picos indican claramente que el patrón de difracción del compuesto $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ está formado de Ni_2P , MoS_2 y MWCNT, y que el compuesto $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ se sintetizó exitosamente.

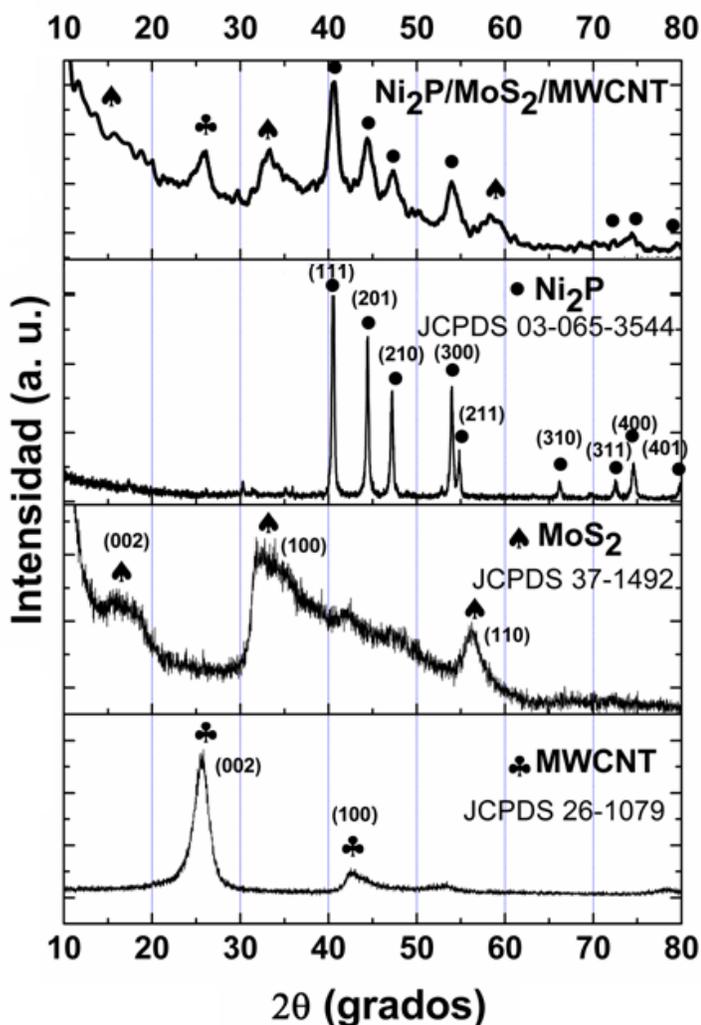


Figura 34. Comparación entre los patrones de difracción de MWCNT, MoS_2 , Ni_2P y $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$.

6.2 Morfología y composición química elemental

6.2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Por medio de las imágenes de SEM se observó la morfología que presentaron las muestras analizadas y además con el mismo microscopio de barrido, se analizaron las muestras mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) para determinar su composición química elemental. Los espectros EDS de cada muestra se encuentran etiquetados con los elementos correspondientes a los picos

energéticos obtenidos. Las micrografías obtenidas de las muestras de MWCNTs a diferentes magnificaciones se muestran en la figura 35. Se puede observar que los MWCNTs están orientados aleatoriamente y tienen la forma de hilos alargados o “spaghetti”. En la figura 36 se muestra el espectro EDS de los MWCNTs, en el que se observa únicamente la señal de carbono, elemento constituyente de los nanotubos de carbono.

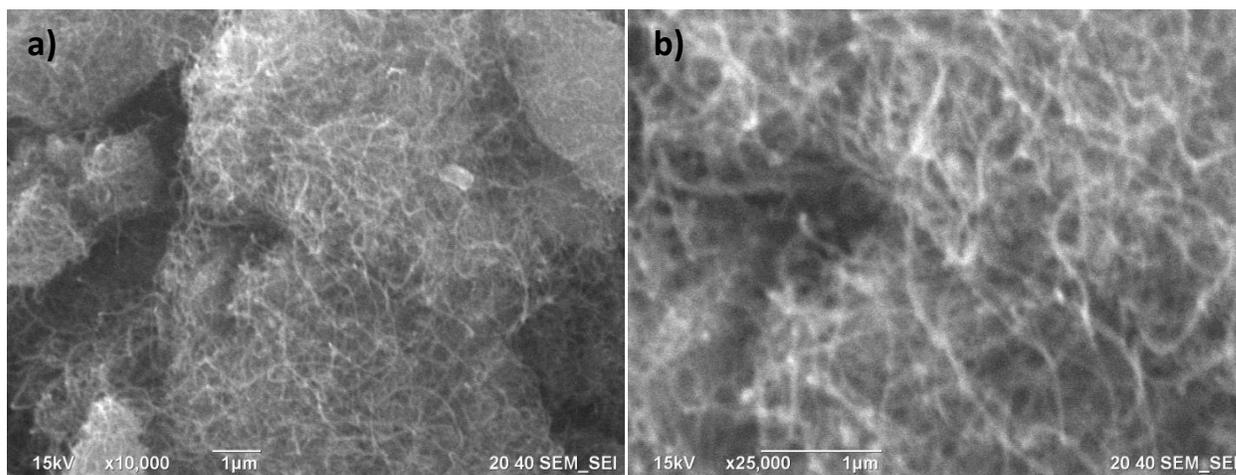


Figura 35. Imágenes de SEM de MWCNT, adquiridas a distintas magnificaciones a) 10,000X b) 25,000X.

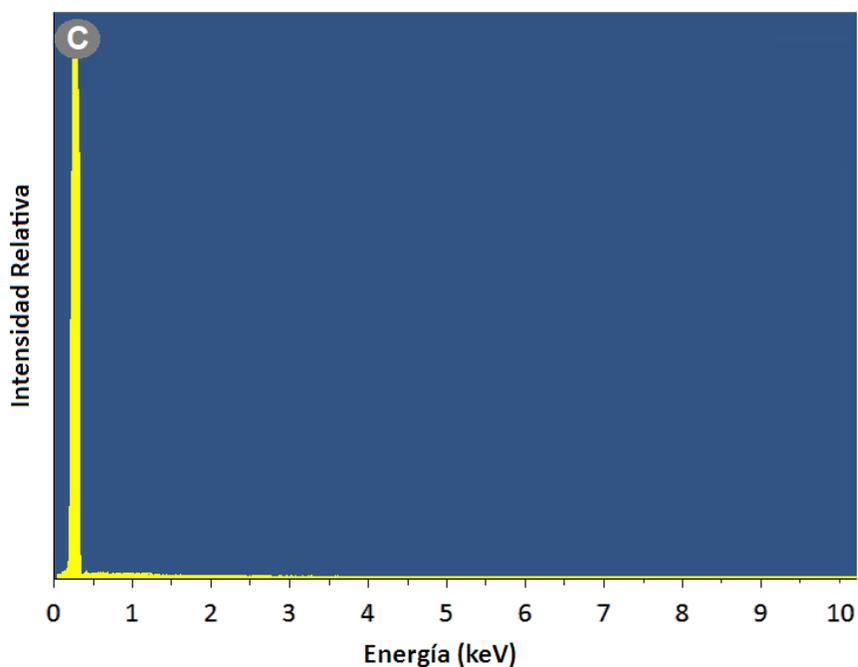


Figura 36. Espectro de composición elemental de MWCNT.

Las imágenes SEM obtenidas de las muestras de MoS₂/MWCNT y MoS₂, a diferentes magnificaciones se muestran en las figuras 37 y 39, respectivamente. En la micrografía de MoS₂/MWCNT se puede observar que el MoS₂ cubre uniformemente la superficie de los nanotubos de carbono (figura 37b) y que se conserva la estructura unidimensional de los nanotubos después del recubrimiento de disulfuro de molibdeno (figura 37a). En cambio, en la figura 39 se muestra que cuando no hay un soporte como los nanotubos de carbono, el MoS₂ forma aglomerados que se agrupan formando estructuras con forma de flores. En la figura 38 se presenta el espectro EDS del MoS₂/MWCNT, mostrando los picos correspondientes de los elementos presentes en la muestra, se observan las señales de carbono, oxígeno, molibdeno y azufre, elementos que contiene el disulfuro de molibdeno con nanotubos de carbono. Por su parte, el espectro EDS de la muestra de MoS₂ presenta únicamente molibdeno y azufre (figura 40).

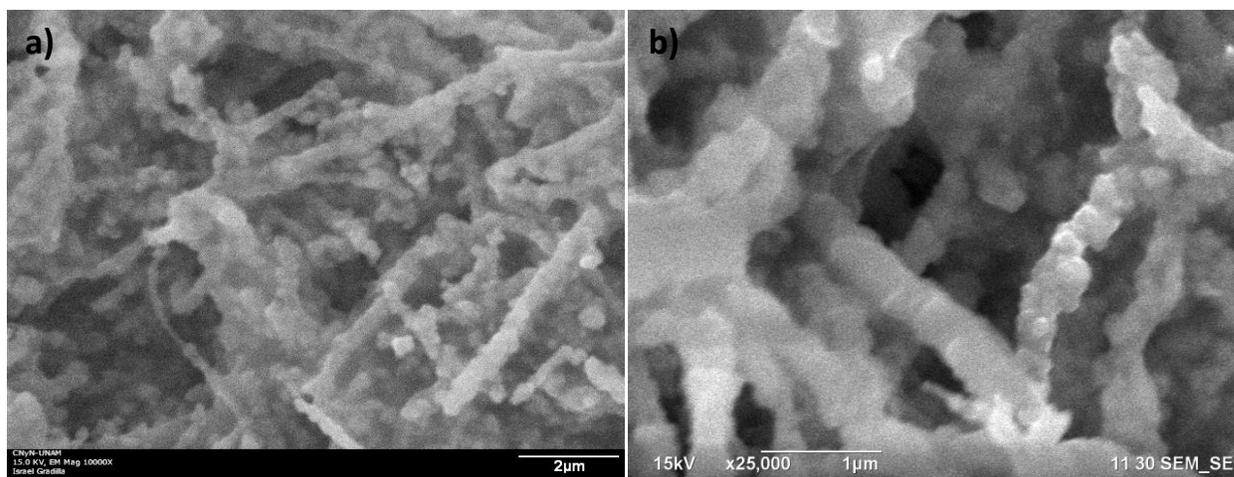


Figura 37. Imágenes de SEM de MoS₂/MWCNT, adquiridas a distintas magnificaciones a) 10,000X b) 25,000X.

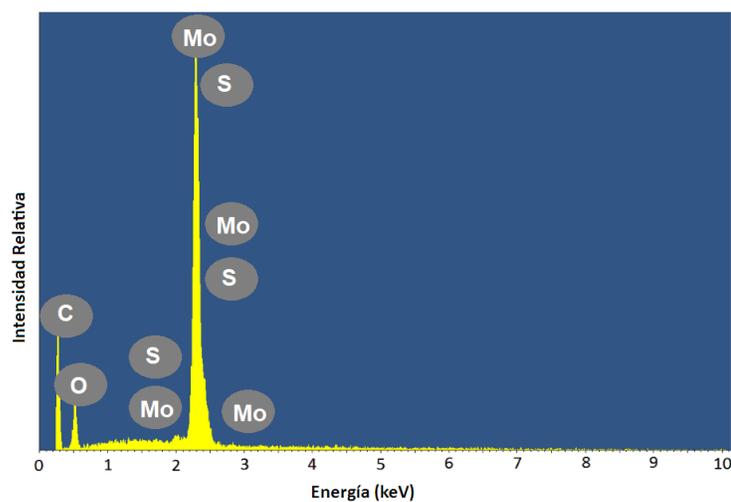


Figura 38. Espectro EDS de MoS₂/MWCNT.

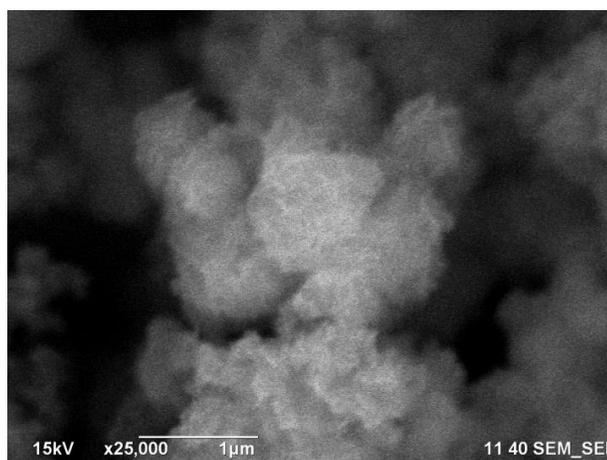


Figura 39. Imagen de SEM de MoS₂.

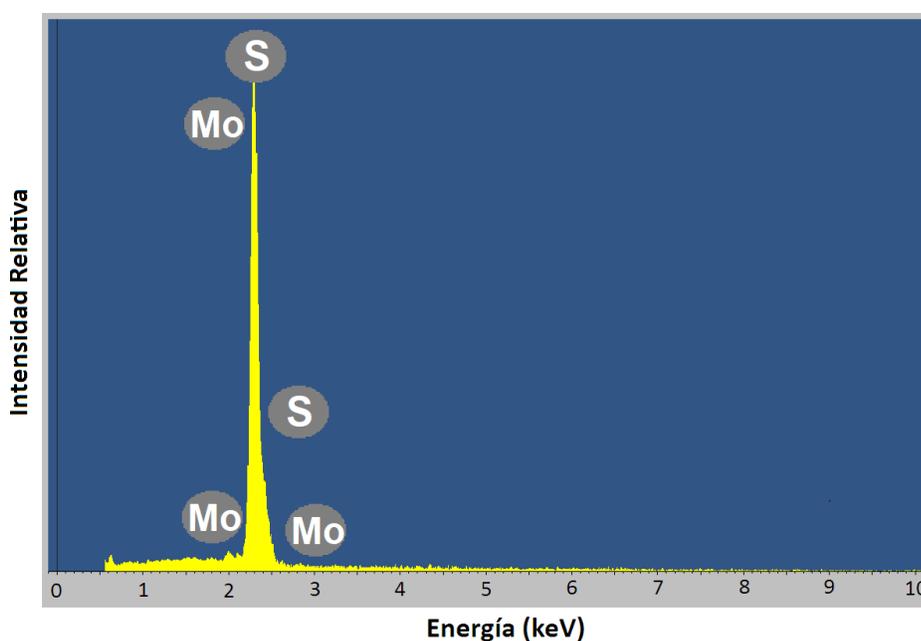


Figura 40. Espectro EDS de MoS₂.

Las imágenes SEM obtenidas de las muestras de Ni₂P/MWCNT y Ni₂P, a diferentes magnificaciones se muestran en las figuras 41 y 43, respectivamente. En la figura 41a se aprecian algunas partículas de Ni₂P con forma esférica sobre los MWCNTs. En la figura 41b se observa que los nanotubos de carbono conservan su morfología después de la síntesis de descomposición térmica y que las nanopartículas de Ni₂P crecen uniformemente sobre la superficie de los nanotubos de carbono, indicando su acumulación a lo largo de los nanotubos. Por otro lado, en las figuras 43a y 43b se muestra que el Ni₂P, sin el soporte de los nanotubos de carbono, forma algunos aglomerados o cúmulos con las partículas de Ni₂P que se crearon.

En el espectro EDS de la muestra de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ (figura 42) se detectaron diferentes picos característicos que señalan la presencia de níquel, fósforo y carbono principalmente, además de oxígeno en menor medida, y en el espectro EDS de la muestra de Ni_2P se puede observar que únicamente contiene níquel y fósforo, elementos que contiene el fosfuro de níquel (figura 44).

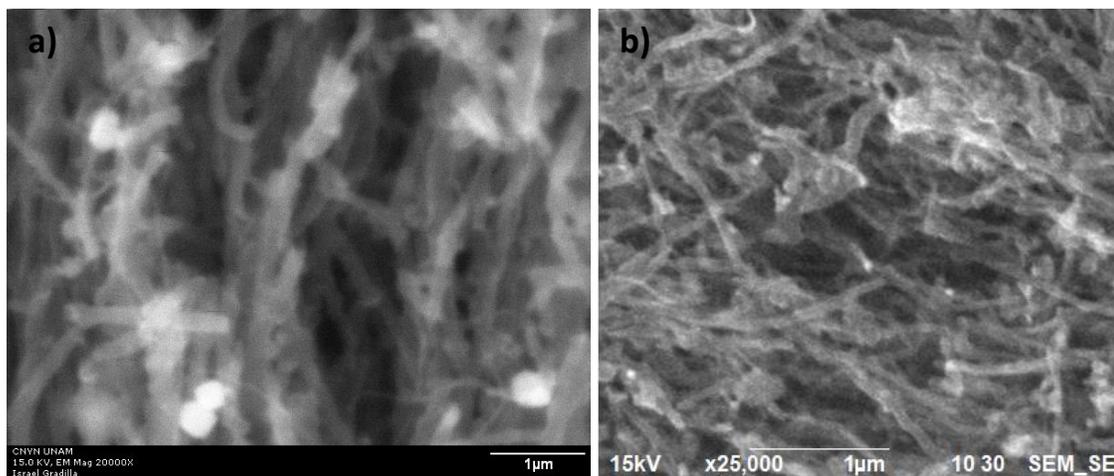


Figura 41. Imágenes de SEM de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$, adquiridas a distintas magnificaciones.

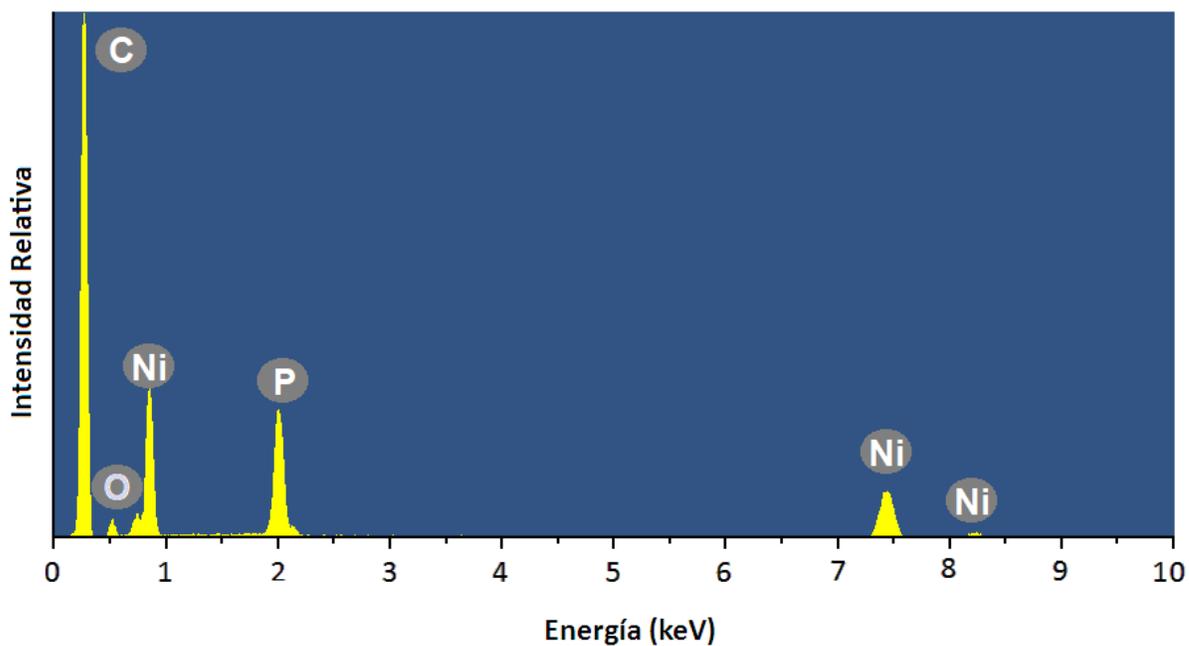


Figura 42. Espectro EDS de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$.

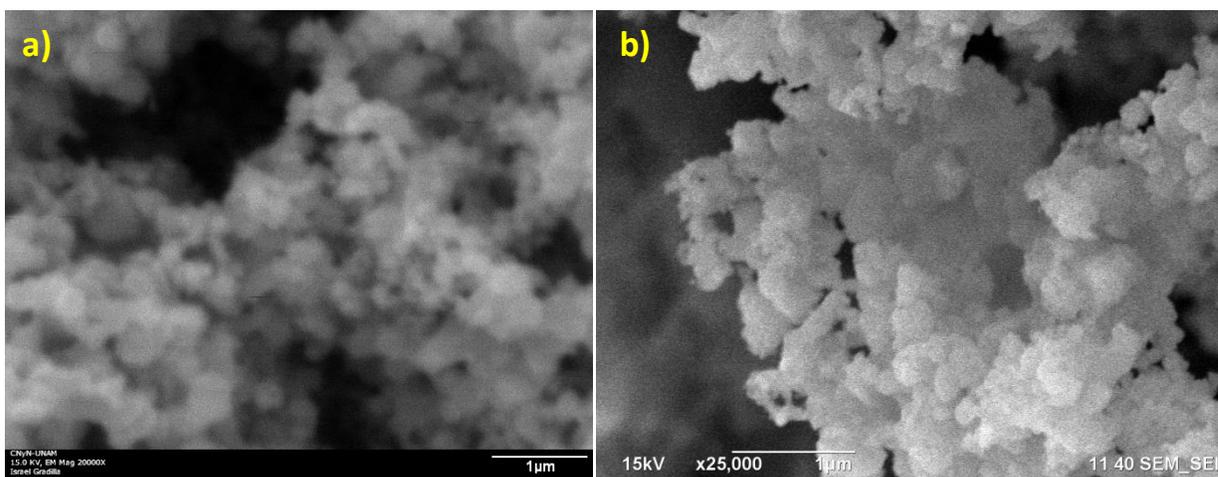


Figura 43. Imágenes de SEM de nanopartículas de Ni_2P adquiridas a distintas magnificaciones.

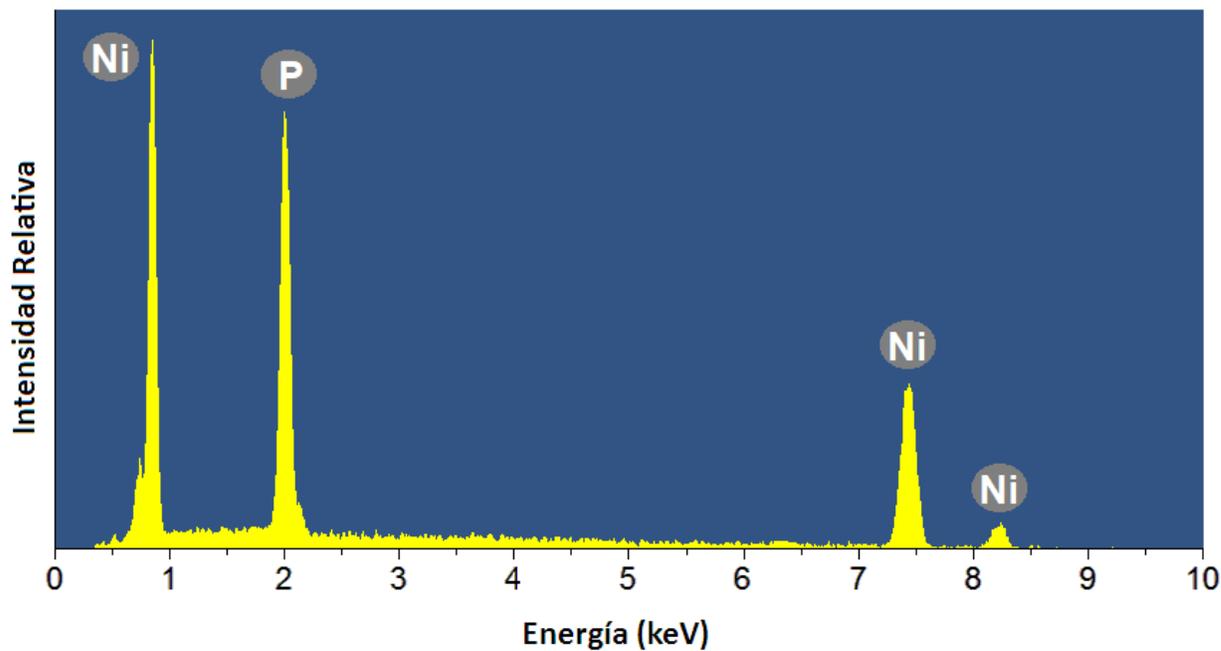


Figura 44. Espectro EDS de Ni_2P .

Las imágenes SEM obtenidas de las muestras de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ y $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$, a diferentes magnificaciones se muestran en las figuras 45 y 47, respectivamente. La figura 45a muestra la morfología del compuesto $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ después de la síntesis reacción de descomposición térmica. Se observa que la morfología de los MWCNTs se mantiene en forma de hilos, esto significa que la existencia de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ durante la reacción de descomposición térmica no tiene efecto en la formación de las nanopartículas de Ni_2P (figura 45b). En cambio, en el compuesto $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ se observa que la

mezcla mantiene la morfología de cada muestra ($\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ y $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$) de forma individual (figuras 47b) y tiene una distribución no uniforme en algunas áreas debido a la naturaleza de la mezcla mecánica (47a). Las figuras 46 y 48 muestran el espectro resultante EDS de las muestras de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ y $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$, respectivamente, y confirman la existencia de carbono, oxígeno, níquel, fósforo, molibdeno y azufre en ambos compuestos. La diferencia entre los dos espectros de EDS es que el pico característico de carbono presentado en el compuesto $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ es mayor que el pico de carbono en el compuesto $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$, lo que podría interpretarse que el compuesto $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ contiene mayor cantidad de nanotubos de carbono. Además de que la muestra de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ presenta oxígeno en mayor proporción que la muestra de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$.

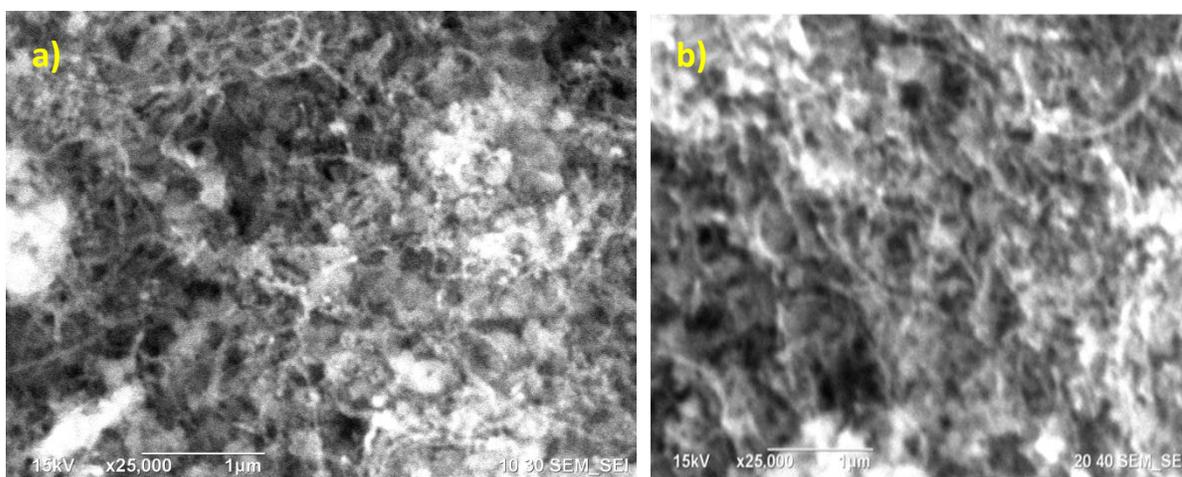


Figura 45. Imágenes de SEM de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$.

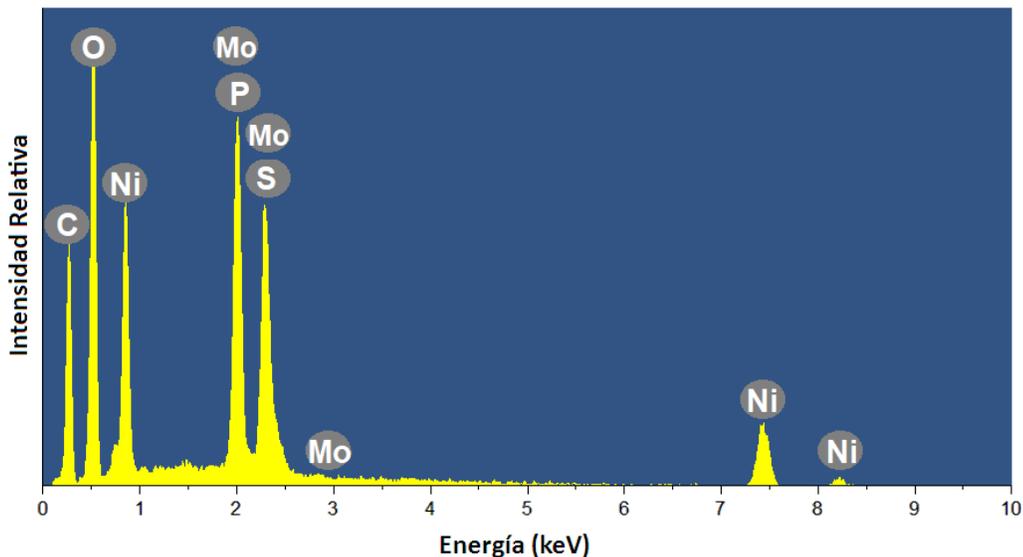


Figura 46. Espectro EDS de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$.

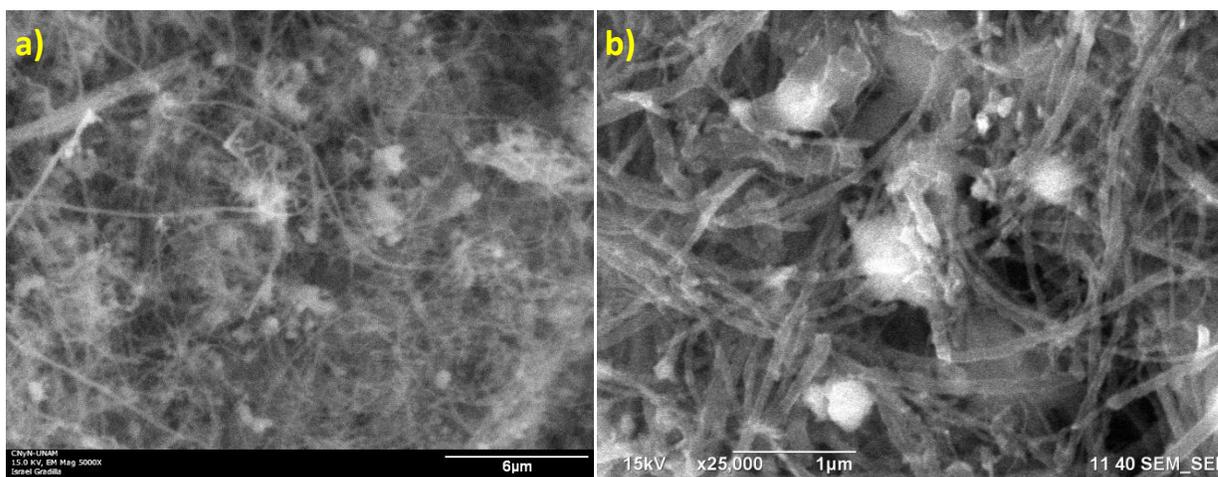


Figura 47. Imágenes de SEM de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$, adquiridas a distintas magnificaciones a) 5,000X b) 25,000X.

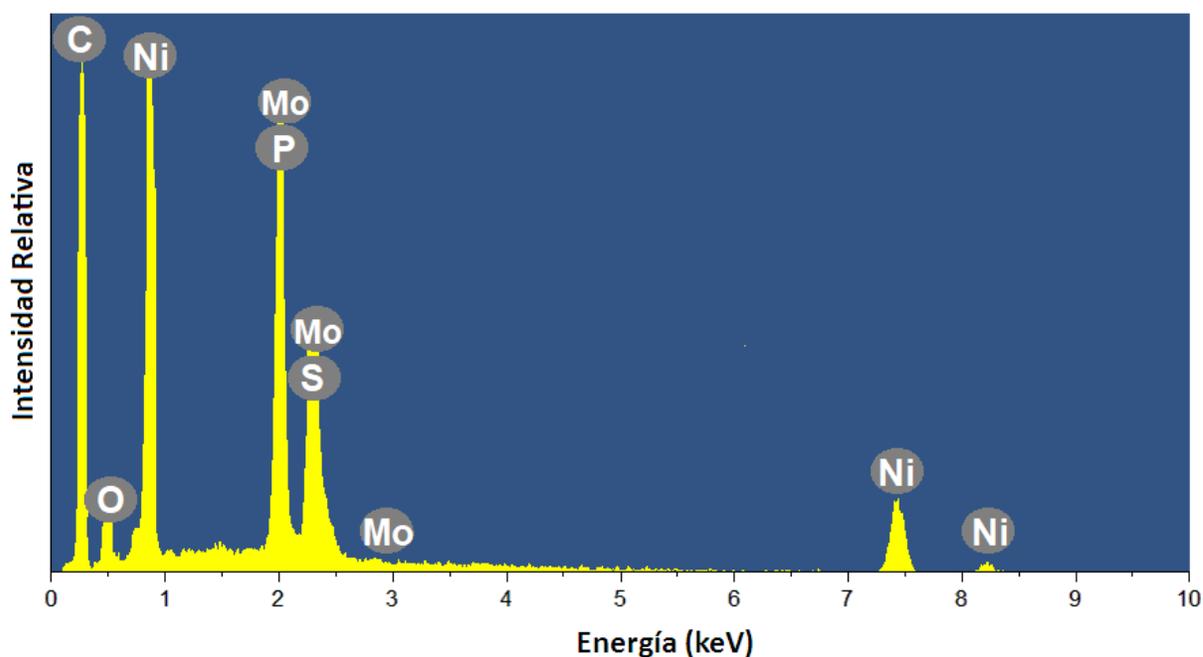


Figura 48. Espectro EDS de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$.

6.2.2 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La morfología de las muestras también se analizó usando TEM. Asimismo, la distancia entre planos de las muestras se midió aplicando la transformada rápida de Fourier (FFT) sobre un área de la imagen TEM usando el software Digital Micrograph. La figura 49 muestra imágenes TEM de la estructura del $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ sintetizado por el método solvotermal a diferentes magnificaciones. Se puede observar claramente que el MoS_2 presenta una estructura laminar o de capas crecida sobre la superficie de los MWCNTs (amplificación del recuadro punteado en la figura 49a), este apilamiento de capas de MoS_2 sobre

los nanotubos de carbono es debido a los grupos funcionales $-\text{COOH}$ de los nanotubos y al uso de TMA como fuente de azufre y molibdeno. Con el análisis de las imágenes de TEM del $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ se midió una estructura de red con una distancia interplanar de ~ 0.65 nm (Figura 49b) la cual se le atribuye al plano (002) del MoS_2 y una distancia interplanar de ~ 0.34 nm que se le atribuye al plano (002) de los MWCNTs.

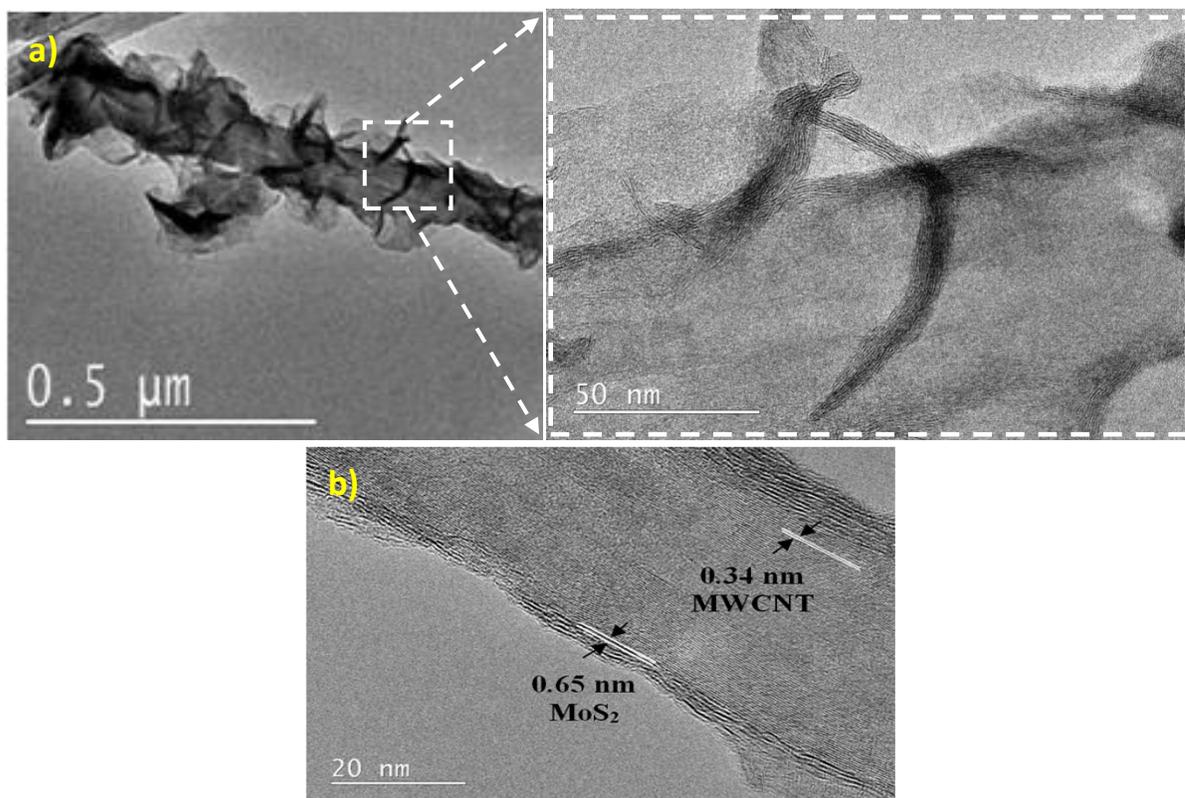


Figura 49. Micrografías TEM de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$.

La figura 50 presenta imágenes TEM del MoS_2 sintetizado por el método solvotermal. Como se muestra en la figura 50a, el MoS_2 sintetizado crece con una morfología en forma de flor compuesta de varias “hojuelas” (figura 50b), las cuales se entrecruzan entre sí para formar nanoflores, con un diámetro promedio de aproximadamente 250 nm. El recuadro en la figura 50a muestra que la distancia interplanar entre las capas del MoS_2 es de 0.64 nm, el cual corresponde al plano (002), éste resultado concuerda con el análisis de rayos X mostrado en la figura 32. Como se vio en las figuras 49 y 50, los MWCNTs actúan como soporte del MoS_2 haciendo que las “hojuelas” del MoS_2 crezcan dispersadas sobre la superficie de los MWCNTs, en lugar de que estas hojuelas se aglomeren formando flores, como sucede cuando se sintetiza MoS_2 sin soporte. Además, los grupos funcionales carboxílicos ($-\text{COOH}$) de los MWCNTs funcionan como anclas para obtener un recubrimiento uniforme de capas de MoS_2 sobre los MWCNTs, y el uso de DMF como solvente tiene un efecto crucial en la síntesis de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ porque permite la formación

de las capas de MoS₂ sobre los MWCNTs. En contraste, el uso de agua como solvente cambia la morfología del MoS₂, produciendo una mezcla de MWCNTs con nanoesferas, además de las nanoflores (Yan, et al., 2013).

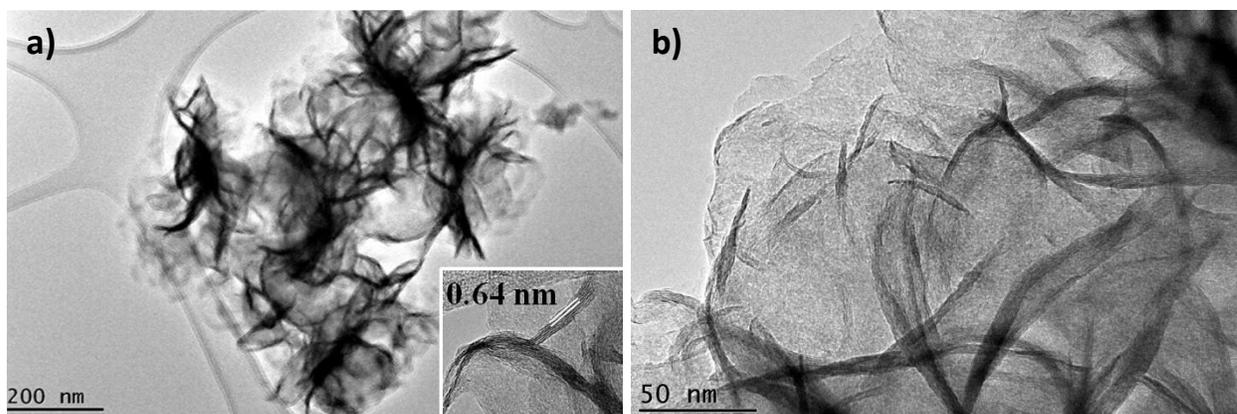


Figura 50. Micrografías TEM de MoS₂.

La figura 51 muestra imágenes TEM del Ni₂P/MWCNT sintetizado por reacción de descomposición térmica, como se observa, las partículas de Ni₂P crecidas sobre la superficie de los MWCNTs exhiben una morfología quasiesférica (figura 51a), el tamaño de las partículas de Ni₂P varió de 5 a 27 nm con un tamaño promedio de partículas de ~18 nm. Además, se observa que las nanopartículas de Ni₂P tienen una muy buena distribución sobre los MWCNTs (figura 51b) y no se observan partículas sueltas en la rejilla de TEM (figura 51c).

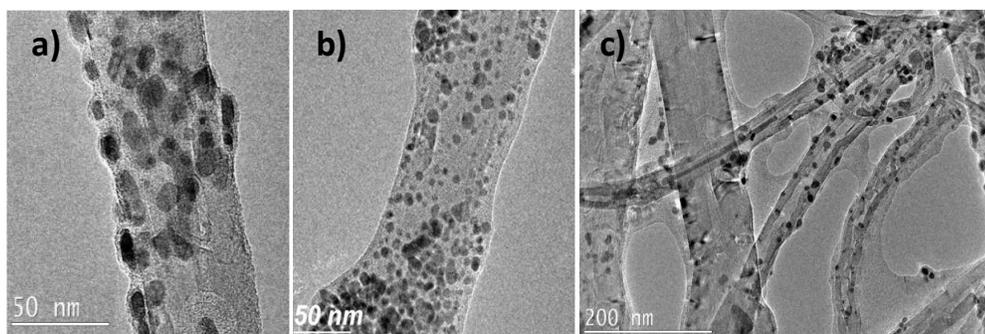


Figura 51. Micrografías TEM de Ni₂P/MWCNT.

La figura 52 muestra un acercamiento a una nanopartícula que creció sobre el MWCNT, sobre la cual se mide una distancia interplanar de 0.22 nm, el cual puede ser atribuido al plano (111) de la estructura hexagonal del Ni₂P.

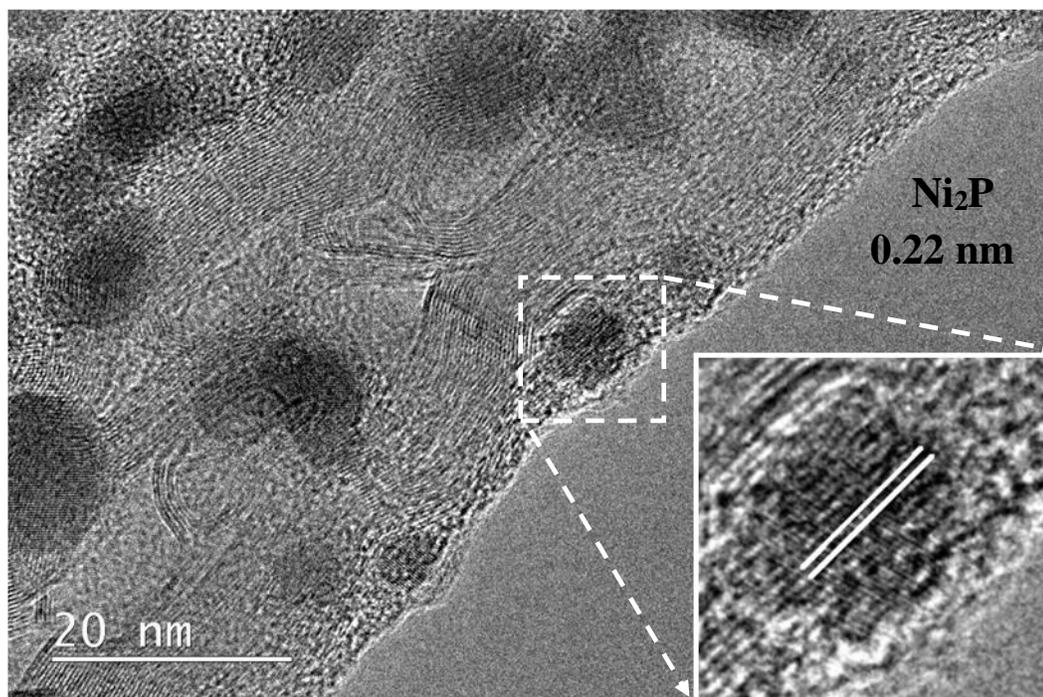


Figura 52. Micrografía de las nanopartículas de Ni_2P crecidas sobre los MWCNT.

La imagen TEM del Ni_2P sin soporte revela que la muestra está compuesta de partículas sólidas con una morfología no uniforme y que tienden a juntarse (figura 53a y 53b), con un tamaño promedio de partícula de ~ 43 nm. Probablemente, la aglomeración de las nanopartículas ocurrió durante el proceso de lavado y secado, procedimientos que se hicieron para obtener la muestra en forma de polvo.

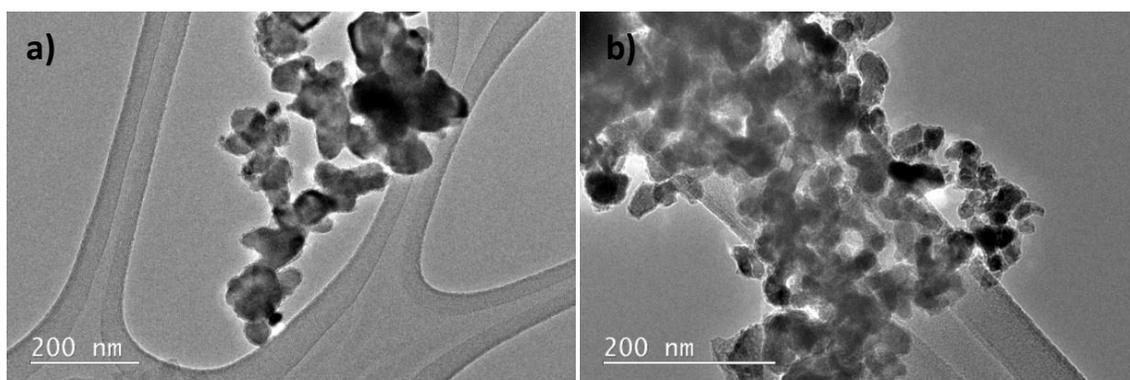


Figura 53. Micrografías TEM de nanopartículas de Ni_2P .

La figura 54 muestra la morfología semiesférica de una nanopartícula de Ni_2P , en la cual se puede apreciar un apilamiento con una distancia interplanar de 0.22 nm, el cual corresponde con el plano (111) de la

estructura hexagonal del Ni_2P . Las franjas de red bien definidas en las nanopartículas reflejan su buena cristalinidad.

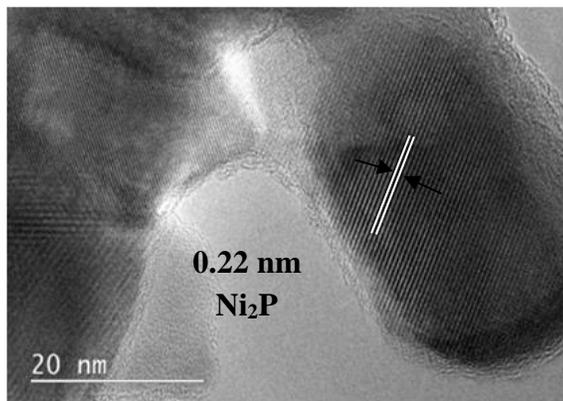


Figura 54. Micrografía de las nanopartículas de Ni_2P crecidas sin soporte.

En comparación con la figura 51 ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$), se muestra que las nanopartículas puras son de diferente forma y tamaño a las nanopartículas crecidas sobre los nanotubos de carbono, esto se debe a que el tamaño, la fase y la morfología de las nanopartículas varía con la cantidad de OAm (oleolamina), con la relación molar de P:Ni en los precursores ($\text{Ni}(\text{acac})_2$ y TOP), con la temperatura y el tiempo de reacción (Wang, et al., 2009; Muthuswamy, et al., 2011; Savithra, et al., 2013; Pan, et al., 2015). Por otro lado, se puede observar que los MWCNTs actúan como soporte y proveen una gran área superficial, facilitando la formación de nanopartículas de Ni_2P distribuidas sobre la superficie de los MWCNT.

La figura 55 muestra imágenes TEM del $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$. En las figuras 55a-b, se observa a los MWCNT cubiertos con una estructura en forma de 'hojuelas', típica del MoS_2 , lo cual indica la existencia del MoS_2 sobre los MWCNTs. Además, se pueden observar algunas partículas de tamaño pequeño, que pueden ser atribuidas al Ni_2P crecido sobre la superficie de los MWCNTs cubierto con algunas capas de MoS_2 (figura 55a-c). Esto significa que el MoS_2 conservó su morfología aun después de la formación de las nanopartículas Ni_2P durante la reacción de descomposición térmica. Además de que los MWCNTs proveen una gran área superficial, el recubrimiento de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ facilita la interacción cercana de las nanopartículas de Ni_2P y el MoS_2 (Feng, et al., 2014).

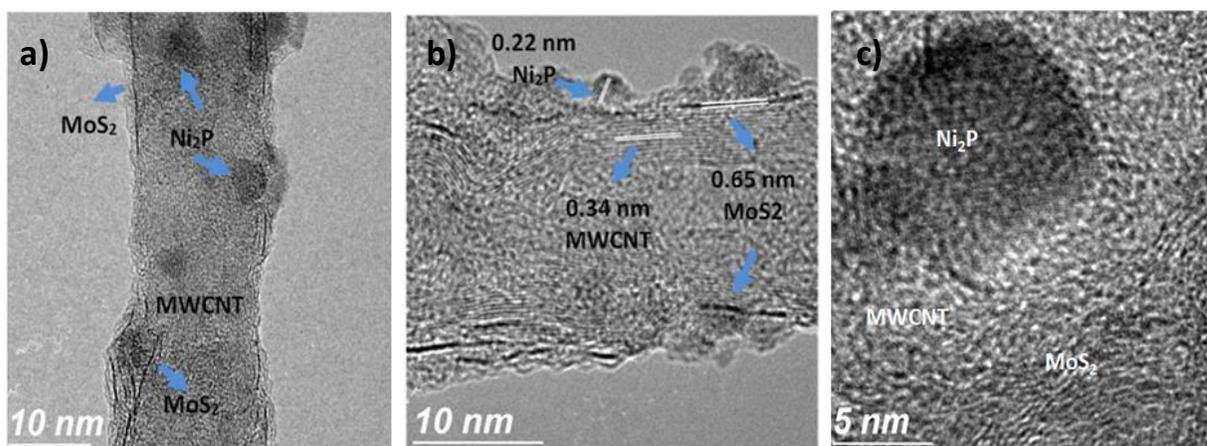


Figura 55. Micrografías TEM de Ni₂P/MoS₂/MWCNT.

La figura 56b-d muestra las IFFTs y los histogramas de las regiones marcadas con un recuadro en la imagen TEM (figura 56a), obtenidas con el software Digital Micrograph (Gatan Inc.) para facilitar la medición de la distancia entre planos del MoS₂, Ni₂P y MWCNT. Esta medición reveló distancias entre planos de ~0.65 nm, ~0.22 nm, and ~0.34 nm, los cuales corresponden al plano (002) del MoS₂, al plano (111) del Ni₂P y al plano (002) de los MWCNT, respectivamente. Todo esto confirma la formación exitosa del compuesto Ni₂P/MoS₂/MWCNT. Por otro lado, se puede observar que no hay nanopartículas sueltas de Ni₂P fuera del MWCNT (figura 51 y figura 52), esto puede ser debido a la fuerte unión entre nanopartículas de Ni₂P y MoS₂/MWCNT.

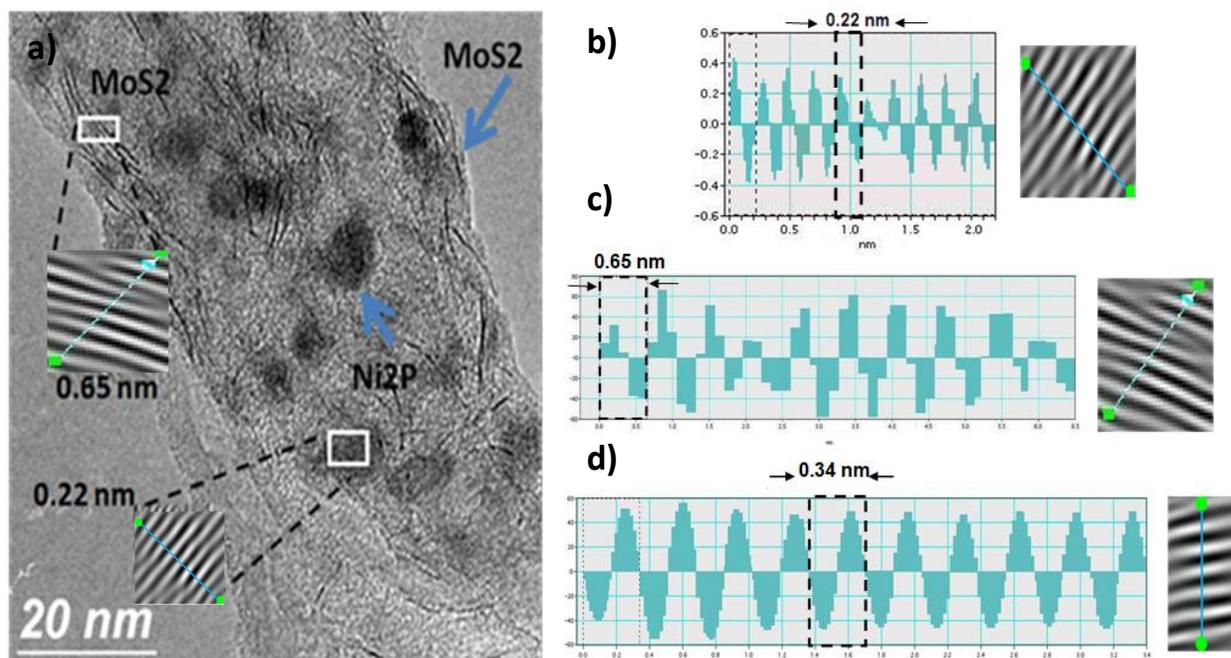


Figura 56. Micrografía TEM del material Ni₂P/MoS₂/MWCNT y filtrado de imágenes de algunas zonas características de cada fase cristalina.

Se midieron varias partículas observadas en diferentes imágenes TEM con Digital Micrograph para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas crecidas sobre MoS₂/MWCNT, después se obtuvo un histograma con las distribuciones de tamaño de las partículas. En la figura 57 se observa que la distribución de tamaño de las nanopartículas de Ni₂P varió de 7 a 14 nm con un tamaño promedio de ~10 nm.

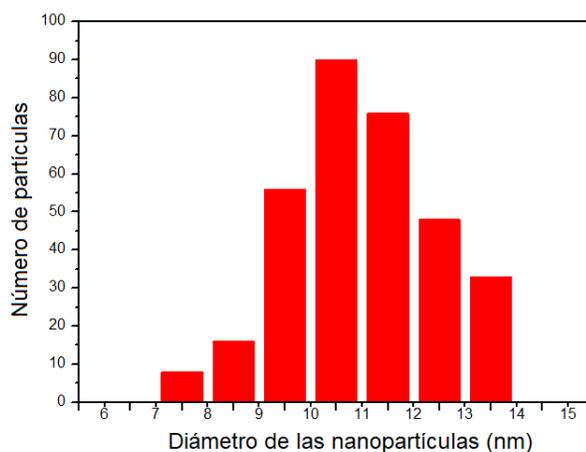


Figura 57. Distribución de tamaño de partículas de Ni₂P.

La figura 58 muestra la imagen TEM de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT, se observa que la mezcla de MoS₂/MWCNT con Ni₂P/MWCNT tiene una distribución no uniforme en algunas áreas, debido a la sonicación. Además, se muestra que los compuestos MoS₂/MWCNT y Ni₂P/MWCNT conservan su morfología.

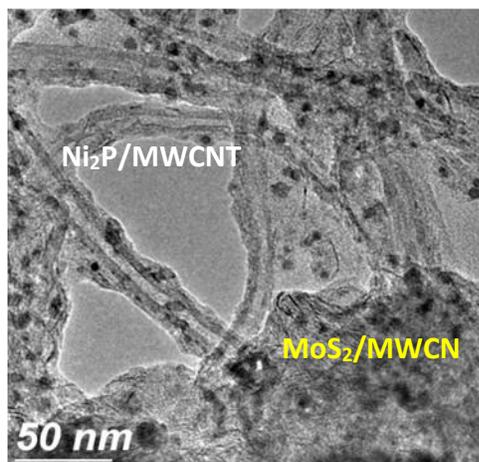


Figura 58. Micrografía TEM de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT.

Mediante el TEM, también se analizaron los elementos químicos presentes en la muestra usando perfil composicional/mapeo elemental EDS. El análisis EDS se realizó a lo largo de un cumulo como se muestra en la imagen TEM (línea morada en la figura 59a). Los resultados se muestran en la figura 59b, donde las regiones verde, azul, amarillo, rojo y morado (figura 59c) se refieren a los elementos de carbono, níquel, fósforo, azufre y molibdeno, respectivamente, los cuales son los principales componentes del compuesto y confirman su presencia en la muestra. Además, se revela que la señal de C está distribuida en todas las áreas de la muestra, mientras que la señal de Ni y P coexisten y casi se traslapan completamente, lo mismo sucede con las señales de Mo y S. Estos resultados muestran que los elementos presentes están dispersos sobre la superficie de los MWCNTs.

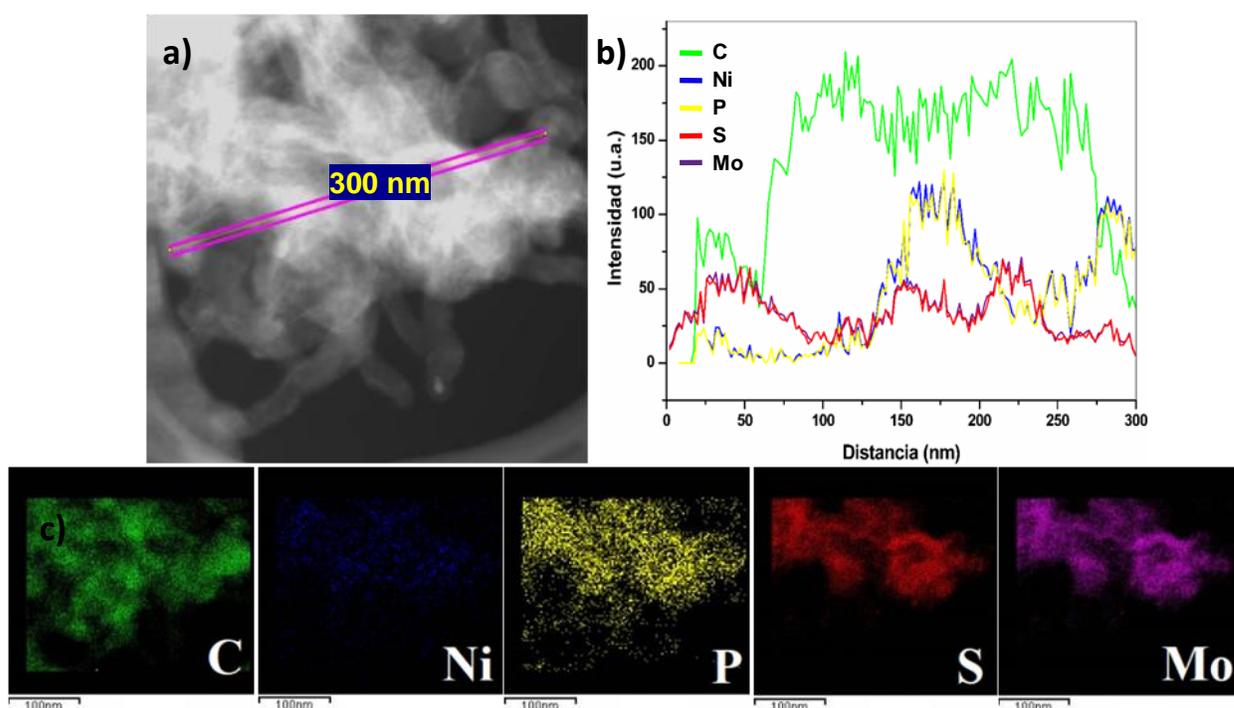


Figura 59. Perfil composicional/mapeo elemental EDS de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$.

En ambos métodos, químico $(\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ y físico $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$, se combinaron dos procedimientos para sintetizar dos materiales compuestos de Ni_2P , MoS_2 y MWCNT. Durante la primera etapa se usó un método solvotermal, en donde se utilizó TMA como fuente de MoS_2 en una solución de DMF con MWCNTs. En esta etapa los MWCNTs funcionaron como soporte, y sus grupos carboxílicos (COOH) actuaron como un adhesivo (o pegamento) para obtener un recubrimiento uniforme de las capas de MoS_2 sobre los MWCNTs. En la segunda etapa se usó un método de reacción de descomposición térmica de acetilacetonato de níquel como fuente de níquel, y trioctilfosfina como fuente de fósforo en

una solución de oleolamina. Conforme la reacción progresa, el acetilacetato de níquel se reduce a clusters de níquel, y la trioctilfosfina se reduce a átomos de fósforo (Pan, et al., 2015), entonces esta reacción de níquel y fósforo produce nanopartículas de Ni_2P sobre la superficie de los MWCNTs (únicamente en el método químico las nanopartículas de Ni_2P crecen sobre $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$).

6.3 Mediciones electroquímicas

En esta sección se presentan las mediciones electroquímicas de las curvas de polarización obtenidas de las voltametrías lineales (Linear Sweep Voltammetry, por sus siglas en inglés LSV), donde el eje de las “x” representa la escala de potencial eléctrico (Volts) para desencadenar una reacción de evolución de hidrógeno y el eje de las “y” representa la velocidad de la reacción en corriente (Amperes). Comparando las diferentes voltametrías se puede observar las diferencias que presentan los materiales sintetizados en este trabajo de investigación.

Experimentalmente, el valor del sobrepotencial a una densidad de corriente específica es utilizado para evaluar el desempeño de los electrocatalizadores. En una electrolisis típica, el punto más significativo es el problema de cuánta corriente alcanza el catalizador para la cantidad de sobrepotencial que se aplica y que exhiba un bajo sobrepotencial cuando genere hidrógeno. Entonces, para interpretar una voltametría y determinar que un material es más catalítico que otro (o que tiene mayor actividad catalítica) se toman en cuenta dos parámetros: sobrepotencial (*onset overpotential: potencial extra al cual la densidad de corriente empieza a incrementarse notablemente*) y el sobrepotencial a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 . En la literatura se reportan diferentes formas de calcular el sobrepotencial de una LSV, en la figura 60 se muestran las voltametrías de dos materiales: material A (curva color azul claro) y material B (curva color rojo) para ilustrar estos métodos.

En el primer método se fija un punto común de densidad de corriente en cada curva de las voltametrías, un valor un poquito mayor a 0 mA/cm^2 (comúnmente es 1 mA/cm^2 o 2 mA/cm^2), y se traza una línea vertical en la gráfica (línea azul en la figura 60), el punto donde se interceptan es el valor de potencial asociado a ese punto de densidad de corriente (punto azul en la figura 60)), este valor de potencial es que se reporta como sobrepotencial. Cuando el potencial asociado a este punto común de densidad de corriente sea menor, se considerará que es más catalítico, ya que requerirá menor sobrepotencial. Por ejemplo, si se escoge un valor de densidad de corriente $>0 \text{ mA/cm}^2$ para el material A, y se traza una línea

vertical (línea azul) se observa que el valor del potencial es de 350 mV (punto azul), por lo tanto el sobrepotencial a una corriente >0 mA será 350 mV, y para el material B el sobrepotencial >0 mA será de 103 mV (punto azul). Pero si se escoge un valor de corriente de 10 mA/cm^2 para el material A, y se sigue el mismo procedimiento el valor de sobrepotencial a una corriente a 10 mA/cm^2 será de 453 mV (punto naranja) y para el material B el valor de sobrepotencial a una corriente a 10 mA/cm^2 será de 210 mV (punto naranja). De acuerdo a estos resultados, se concluye que el material B es más catalítico que el material A porque requiere menor energía para producir la misma cantidad de corriente, o como lo reportan en la literatura “El material B presenta mayor actividad catalítica con menor sobrepotencial que el material A para una densidad de corriente de 10 mA ”.

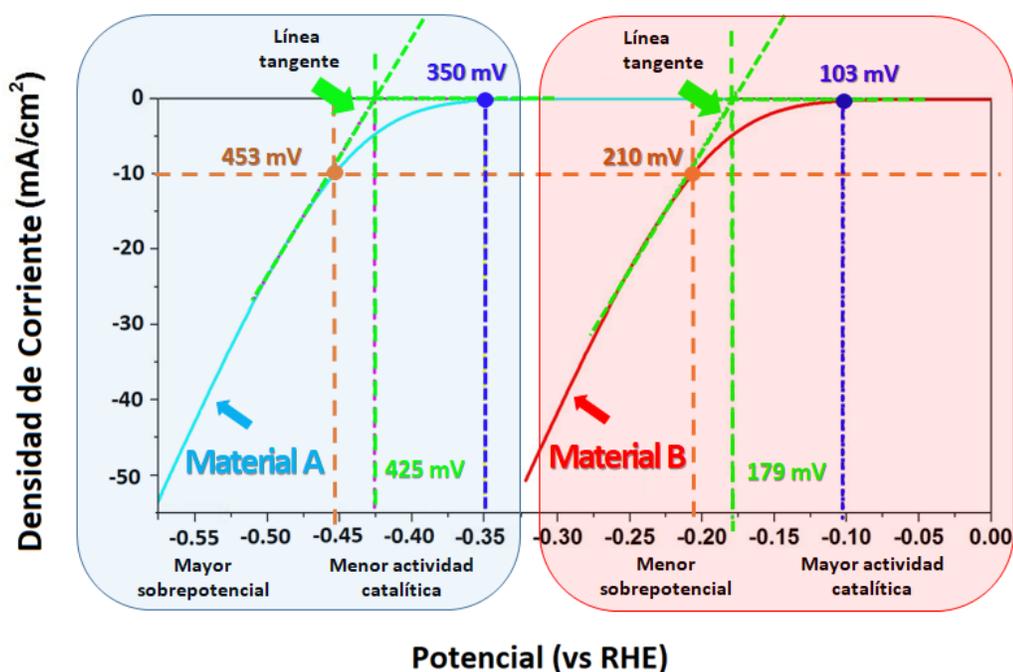


Figura 60. Ejemplo ilustrativo del cálculo de sobrepotencial en una LSV.

El segundo método para obtener el valor de sobrepotencial consiste en trazar dos líneas en la LSV, una línea tangente a cada curva (donde hay un cambio en la pendiente de la curva) y otra línea vertical (línea verde en la figura 60) en 0 mA/cm^2 para que intercepte con la línea tangente, la línea vertical que traspasa a la línea tangente dará el valor del sobrepotencial. En la figura 60 se observa que para el material A la línea verde pasa por el valor de 425 mV, eso quiere decir que el sobrepotencial del material A es 425 mV, y para el material B el sobrepotencial es de 179 mV. Entonces, de acuerdo a estos resultados el material B es más catalítico que el material A porque requiere menor sobrepotencial para una misma corriente.

Otra cosa importante que se debe tomar en cuenta es que la corriente es directamente proporcional a la cantidad de hidrógeno evolucionado, entonces si se fija un punto común de densidad de corriente en todas las voltametrías, tendremos que en este punto se producirá la misma cantidad de hidrógeno para todos los materiales.

6.3.1 Voltametrías Lineales

La actividad electrocatalítica de reacción de evolución de hidrógeno de todas las muestras (Pt/C, Ni₂P/MWCNT, (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT, Ni₂P/MoS₂/MWCNT, Ni₂P, MoS₂/MWCNT, MoS₂, y MWCNT) se detecta en el cambio de pendiente que exhiben las voltametrías lineales bajo las mismas condiciones para compararlas: una tasa de escaneo de 10 mVs⁻¹ en una solución de 0.5 M de H₂SO₄.

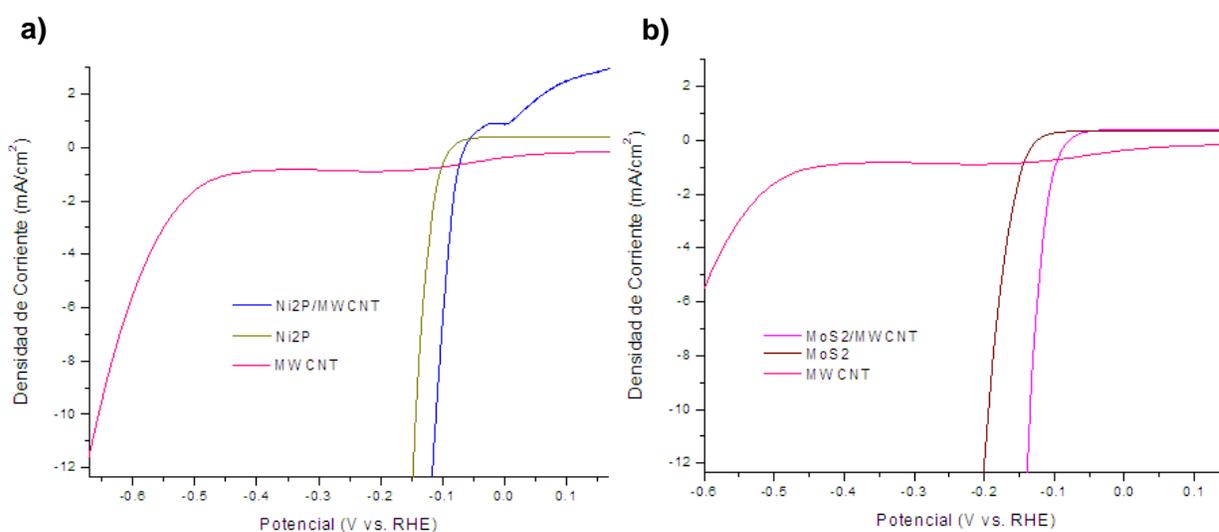


Figura 61. Voltametrías lineales de a) Ni₂P/MWCNT, Ni₂P y MWCNT, b) MoS₂/MWCNT, MoS₂ y MWCNT.

En la figura 61 se muestra la actividad catalítica de Ni₂P/MWCNT, Ni₂P, MWCNT, MoS₂/MWCNT y MoS₂.

Se observa que Ni₂P/MWCNT presenta una mayor actividad catalítica de REH, con un sobrepotencial de 64.95 mV, en comparación con Ni₂P, el cual presenta un sobrepotencial de 85.79 mV (figura 61a). En contraste, Ni₂P tiene una mayor actividad catalítica que los MWCNTs. En la figura 61b se muestra que el

MoS₂/CNTs, exhibe una mayor actividad catalítica de REH con un sobrepotencial de 79.94 mV, el cual supera la actividad catalítica de los MWCNTs y del MoS₂, el cual presenta un sobrepotencial de 124.7 mV.

En ambos casos (figura 61), se observa que la adición de los MWCNTs mejora la velocidad de la REH del MoS₂ y del Ni₂P, por el aumento del área superficial, debido a que los sitios activos de MoS₂ y Ni₂P se distribuyen a lo largo de los MWCNT, además los MWCNTs sirven como soporte manteniendo la conductividad eléctrica entre el sustrato y los sitios activos, mejorando el desempeño catalítico de ambos materiales.

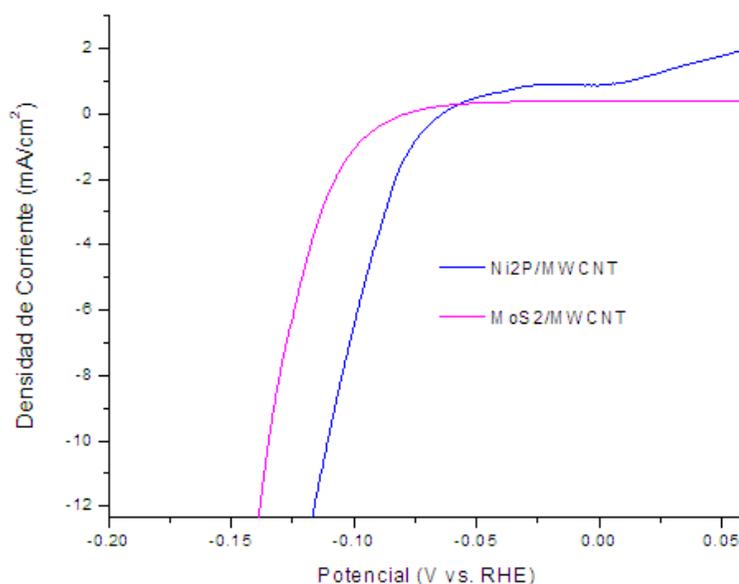


Figura 62. Voltametrías lineales de Ni₂P/MWCNT y MoS₂/MWCNT.

En la figura 62 se muestran las voltametrías lineales de Ni₂P/MWCNT y MoS₂/MWCNT. Se observa que el Ni₂P/MWCNT es más catalítico que MoS₂/MWCNT, la razón podría ser atribuida a la morfología que presentan los compuestos. En la figura 49a se observa que el MoS₂ recubre a los MWCNT anclándose radialmente a ellos con estructuras similares a “hojuelas” uniformemente distribuidas formando picos al final de éstas y exponiendo los bordes, representando así muchos sitios activos del MoS₂, ya que es bien sabido que la electricidad fluye preferentemente en los bordes y puntas. Por otro lado, las nanopartículas de Ni₂P de morfología quasiesférica representan los sitios activos distribuidos a lo largo de los MWCNTs.

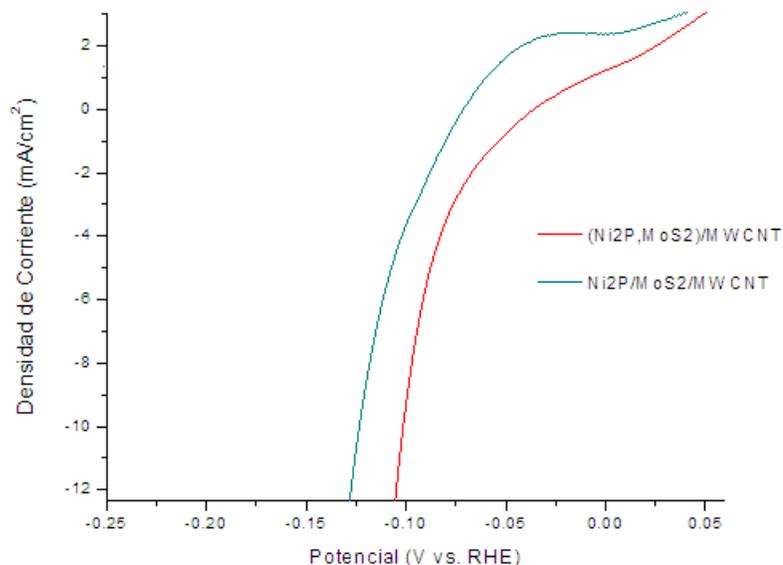


Figura 63. Voltametrías lineales de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ y $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$.

En la figura 63 se muestra claramente que la mezcla física $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ exhibe una actividad catalítica mayor comparada con la mezcla química $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$, se corrobora que la adición de MWCNTs como soporte mejora el desempeño catalítico en ambos casos. También se distingue una mejora catalítica debido a la mejor distribución de los sitios catalíticos sobre MWCNTs lo que evita que los sitios catalíticos queden ocultos al electrolito, concluyendo que este soporte presenta ventajas para aprovechar toda la potencialidad de los catalizadores.

La mezcla física $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ presentó, el comportamiento más catalítico debido a que en la integración de los materiales no se llevó a cabo variaciones a las condiciones termodinámicas, evitando que reaccionaran los compuestos Ni_2P y MoS_2 entre sí y se perdieran sitios activos, tal como se observa en la voltametría de la mezcla química $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ en la figura 63.

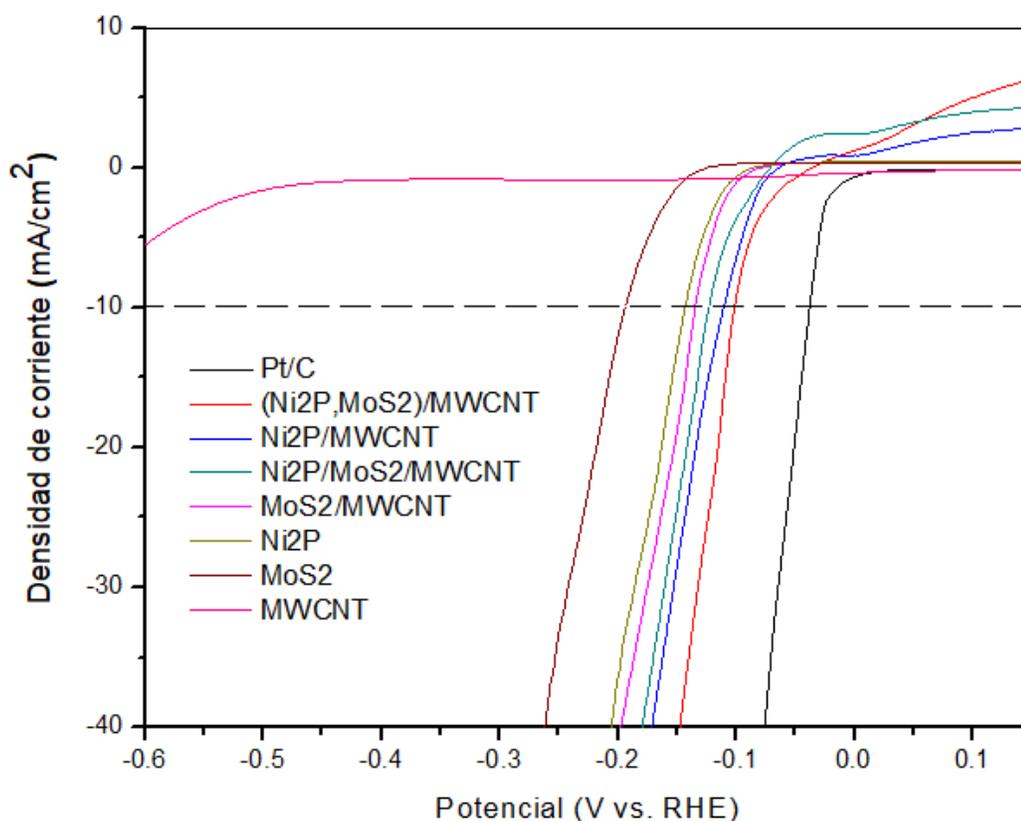


Figura 64. Voltametrías lineales de Pt/C, (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT, Ni₂P/MWCNT, Ni₂P/MoS₂/MWCNT, MoS₂/MWCNT, Ni₂P, MoS₂, y MWCNT.

En la figura 64 se observa que los MWCNTs presentan muy baja actividad de REH en comparación con (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT, la cual exhibe alta actividad catalítica con muy poco sobrepotencial (50.42 mV) para la REH. También se observa que Ni₂P/MWCNT, Ni₂P/MoS₂/MWCNT, MoS₂/MWCNT, Ni₂P y MoS₂ tienen una menor actividad catalítica de REH con un alto sobrepotencial de 64.95, 71.92, 79.94, 85.79 y 124.7 mV, respectivamente. Además, se observa que el catalizador Pt/C exhibe la mayor actividad catalítica de REH con un sobrepotencial cercano a cero. Por otro lado, el sobrepotencial requerido para una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² (η_{10}) es usado como un criterio para evaluar la actividad catalítica de REH. Entre los catalizadores sintetizados, (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT demostró un sobrepotencial η_{10} de 101 mV. Un bajo sobrepotencial para iniciar la reacción y un bajo sobrepotencial η_{10} demuestran una alta actividad catalítica de REH. Asimismo, las curvas LSV se graficaron en forma de logaritmo de la densidad de corriente contra sobrepotencial, como se muestra en la figura 65. La gráfica resultante se llama Curva de Tafel, y la pendiente de la región lineal en mV/década es conocida como la pendiente de Tafel. Este parámetro nos da información sobre la rapidez de cambio en una reacción electroquímica.

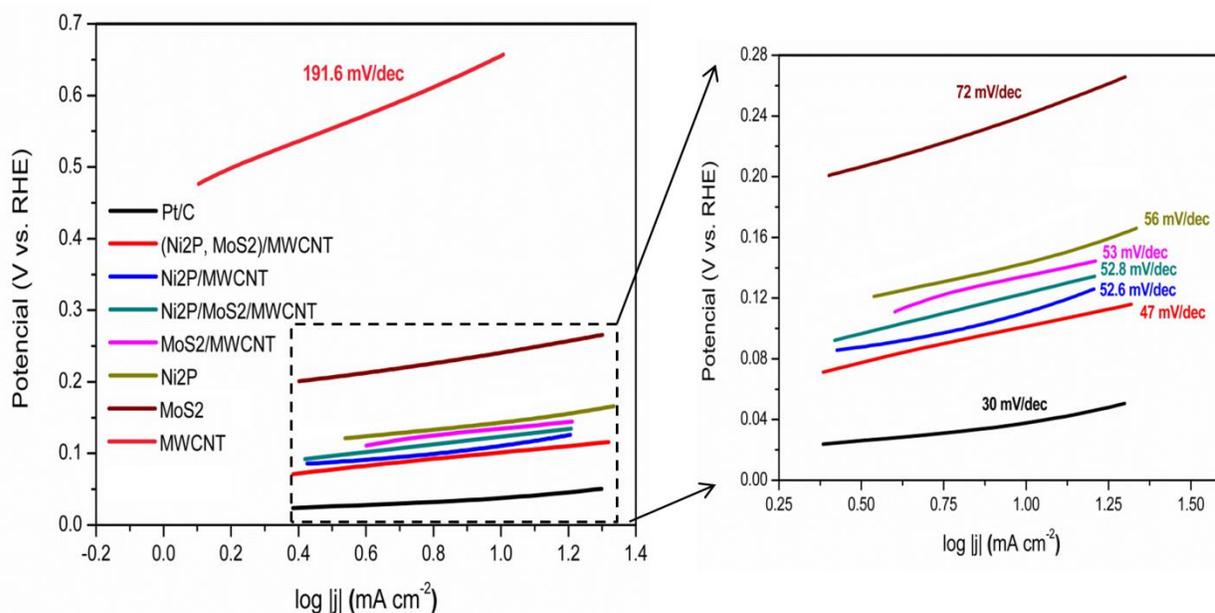


Figura 65. Curvas de Tafel de Pt/C, (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT, Ni₂P/MWCNT, Ni₂P/MoS₂/MWCNT, MoS₂/MWCNT, Ni₂P, MoS₂, y MWCNT.

Las pendientes de Tafel obtenidas para cada material se muestran en la Tabla 1. Se observa que (Ni₂P,MoS₂)/MWCNT presentó la menor pendiente de Tafel comparado con los demás materiales. Una pendiente de Tafel pequeña significa que la tasa de REH es mas rápida que las tasas de los otros catalizadores sintetizados. Es decir, una menor pendiente indica un incremento rápido de la tasa de REH con el incremento del potencial aplicado. En la figura 65 también se observa que la pendiente de Tafel para el catalizador Pt/C fue de 30 mV/década, lo cual concuerda con el valor reportado en la literatura.

Tabla 1. Pendientes de Tafel. Valores obtenidos a partir de las curvas de Tafel.

Material	Pendiente de Tafel (mv/dec)
(Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT	47
Ni ₂ P/MWCNT	52.6
Ni ₂ P/MoS ₂ /MWCNT	52.8
MoS ₂ /MWCNT	53
Ni ₂ P	56
MoS ₂	72
MWCNT	191.6

Como se mencionó anteriormente, en soluciones ácidas, el proceso de REH sigue tres posibles pasos de reacción llamados Volmer, Heyrovsky y Tafel. De acuerdo a la literatura, una pendiente de Tafel es de 120 mV/década cuando ocurre la reacción de Volmer, mientras que la reacción de Heyrovsky o reacción de Tafel produce pendientes de Tafel de 40 y 30 mV/ década, respectivamente. En este trabajo, la pendiente de Tafel de $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ (47mV/dec) y $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ (52.6mV/dec) sugiere que la REH ocurre en la reacción de Volmer seguido de una reacción Heyrovsky.

6.3.2 Cronoamperometría

La estabilidad es otro parámetro importante para evaluar el desempeño catalítico de un electrocatalizador. La estabilidad de $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ se estudió usando la técnica de cronoamperometría, midiendo la corriente en función del tiempo. El experimento de cronoamperometría se realizó a un potencial fijo de 150 mV durante 50 horas, el resultado de este experimento se muestra en la figura 66. Inicialmente, $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ mostró una ligera pérdida, pero después de una prueba de larga duración se observó que la densidad de corriente exhibió una buena estabilidad y se mantuvo por al menos 180 000 s de operación continua. También se observa que la curva de cronoamperometría para $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ tiene la forma típica de diente de sierra, la cual está asociada con un proceso alterno de acumulación y liberación de burbujas de hidrógeno..

En las figura 67 se muestra la imagen TEM de $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ después de la cronoamperometría (electrólisis). En comparación con la figura 58, se revela que la morfología del compuesto se mantiene similar después de realizar la cronoamperometría (electrólisis).

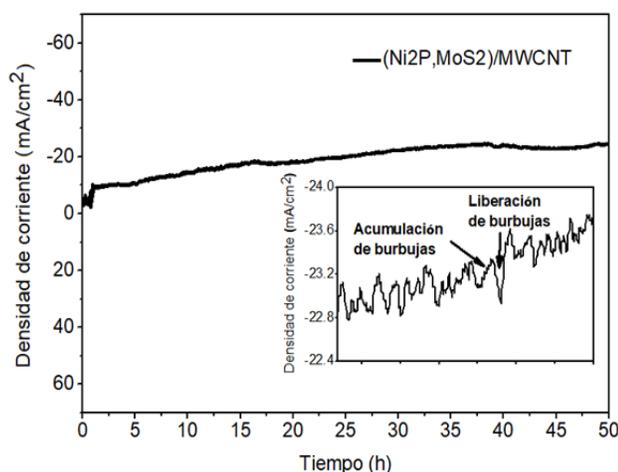


Figura 66. Cronoamperometría de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$.

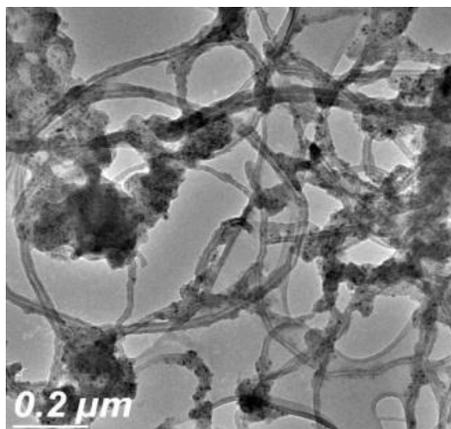


Figura 67. Imagen TEM de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ después del proceso de electrólisis.

Asimismo, en la figura 68 se muestra el análisis EDS del compuesto después de realizar la electrólisis. Comparando los espectros EDS antes (figura 48) y después de la electrólisis (figura 68), se observa que hay un incremento en el azufre, esto probablemente se deba al azufre que absorbió del electrolito durante la electrólisis, también se observa una disminución en níquel y fósforo, el cual puede ser porque en la mezcla física hay algunas nanopartículas de Ni_2P que están unidas débilmente sobre la superficie de los MWCNT y durante el proceso de electrólisis, el hidrógeno que se forma alrededor de estas nanopartículas produce un efecto de “flotabilidad” en algunas de ellas, provocando que se desprendan del electrodo y se dispersen en el electrolito. Este comportamiento es parecido a los resultados reportados por Feng et al, 2014.

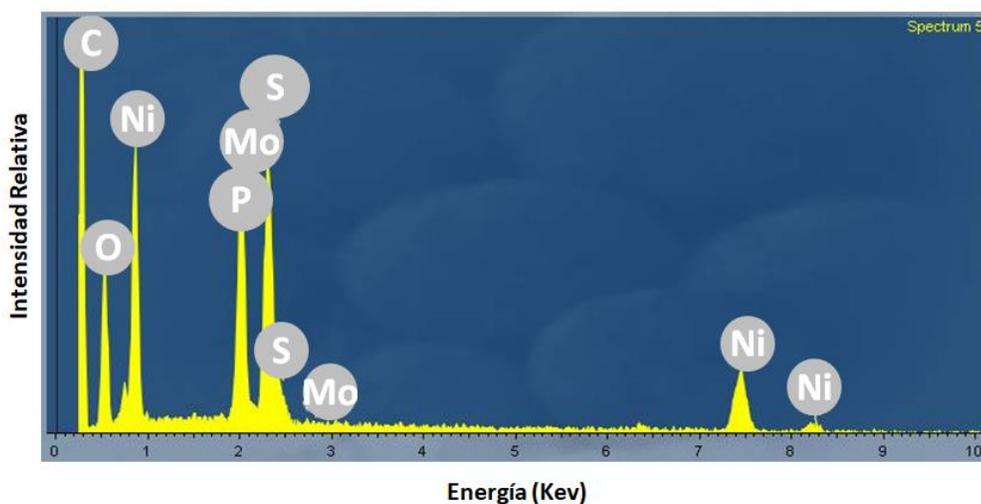


Figura 68. Espectro EDS de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ después del proceso de electrólisis.

6.3.3 Impedancia Electroquímica

Adicionalmente, las gráficas de Nyquist y Bode se obtuvieron de las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, por sus siglas en inglés EIS) para estudiar la cinética de los electrodos de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ en el proceso de REH. Los diagramas de Nyquist de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ a diferentes sobrepotenciales se observan en la figura 69. En el recuadro de la figura se muestra un acercamiento a estos diagramas, en los cuales se pueden observar dos semicírculos. También se observa que el diámetro de los semicírculos a bajas frecuencias disminuye conforme el sobrepotencial incrementa, indicando una mayor cinética en la REH para $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ a mayores sobrepotenciales.

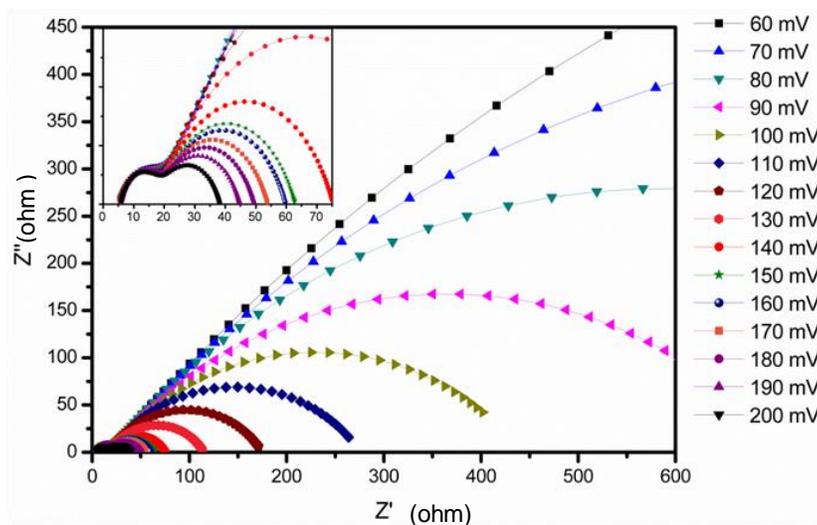


Figura 69. Gráficas de Nyquist de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ a diferentes sobrepotenciales.

Las gráficas de Bode de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ se muestran en la figura 70, la cual presenta un comportamiento de dos constantes de tiempo, la primer constante de tiempo corresponde a un semicírculo pequeño en la gráfica de Nyquist (altas frecuencias en la gráfica de Bode), y la segunda constante, corresponde a un semicírculo grande en la gráfica de Nyquist (bajas frecuencias en la gráfica de Bode).

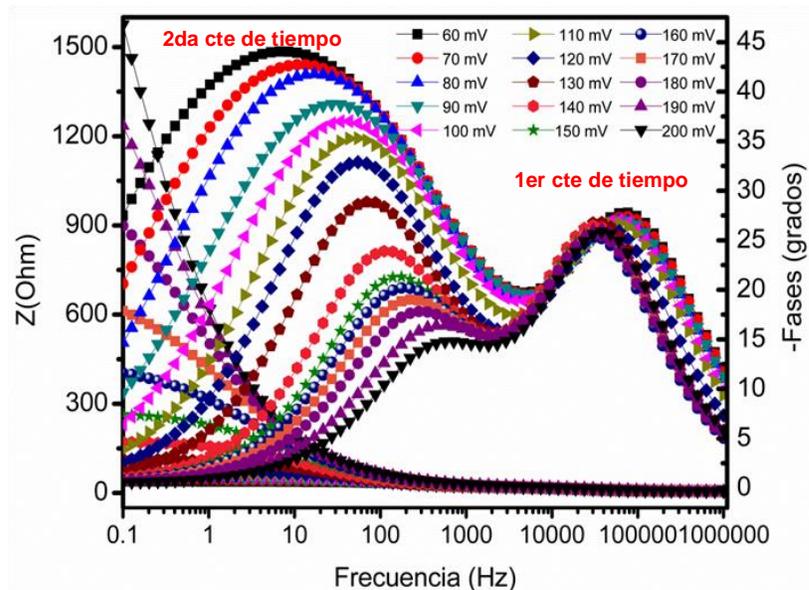


Figura 70. Gráficas de Bode de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ a diferentes sobrepotenciales.

Por esta razón, los datos experimentales de EIS de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ se ajustaron a un modelo de circuito equivalente con dos constantes de tiempo. Este circuito equivalente se muestra en la figura 71a y consiste de una resistencia en serie con dos unidades de Resistencia-Elemento de Fase Constante (Constant Phase Element, por sus siglas en inglés CPE) en paralelo. De acuerdo a este circuito, R_s representa la resistencia del electrolito, $(R_1\text{-CPE}_1)$ corresponde a la interfaz entre el electrodo de carbon vitreo y el catalizador asociado con la primer constante de tiempo, donde R_1 es una resistencia que tiene el valor del diámetro del semicírculo a altas frecuencias en la gráfica de Nyquist, $(R_2\text{-CPE}_2)$ representa la interfaz entre el catalizador y el electrolito, y está asociado con la segunda constante de tiempo, donde R_2 es la resistencia de transferencia de carga, su valor es el diámetro del semicírculo a bajas frecuencias en la gráfica de Nyquist (figura 71b). En este modelo de circuito equivalente, solo el semicírculo a bajas frecuencias está relacionado a la cinética de REH.

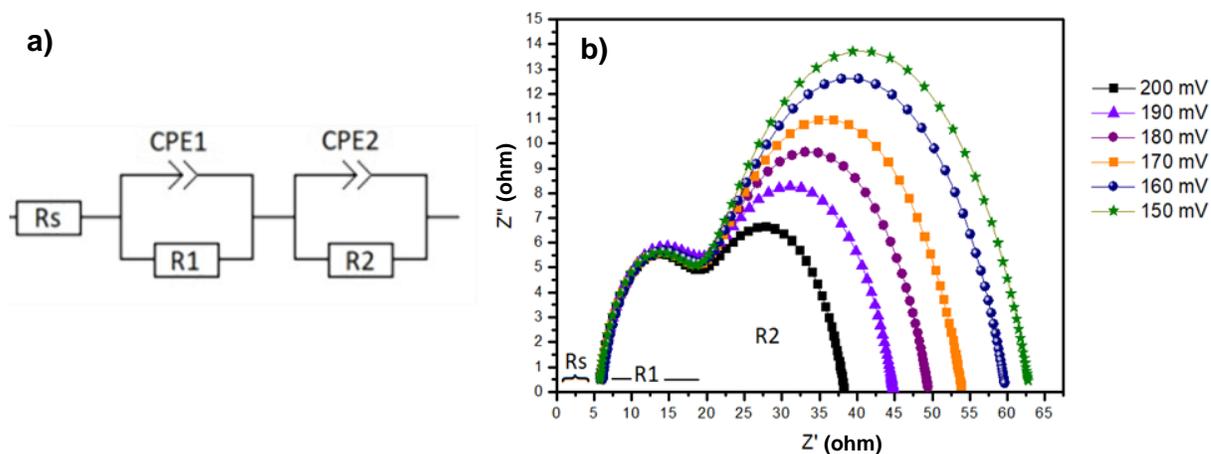


Figura 71. Modelo de circuito equivalente de $(Ni_2P, MoS_2)/MWCNT$.

Los resultados de la tabla 2 y de las gráficas de Nyquist y Bode (figura 69, 70 y 71b) demuestran que los valores de R_1 y R_s son independientes del sobrepotencial aplicado, y que sus valores son $\sim 13 \Omega$ y $\sim 5.3 \Omega$, respectivamente. También, se demuestra que los valores de R_2 cambian con el sobrepotencial aplicado, esto se observa en las figuras 71b y 72, al aumentar el sobrepotencial aplicado disminuye la resistencia de transferencia de carga (R_2 en el circuito equivalente), esto quiere decir que los valores de R_2 dependen del sobrepotencial aplicado.

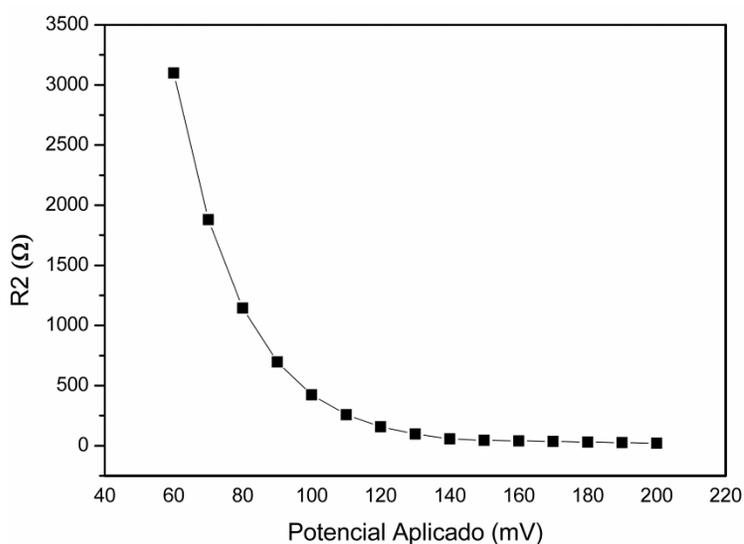


Figura 72. Gráfica de Potencial aplicado vs Resistencia de transferencia de carga.

Tabla 2. Parámetros utilizados en la impedancia electroquímica. Valores de R_s (Resistencia del electrolito), R_1 , R_2 (Resistencia de transferencia de carga).

Potencial	R_s	CPE1	n_1	R_1	CPE2	n_2	R_2
200 mV	5.247 Ω	6.6×10^{-6}	0.8	13 Ω	2.5×10^{-4}	0.8	19.7 Ω
190 mV	5.234 Ω	6.8×10^{-6}	0.8	13.25 Ω	2.628×10^{-4}	0.8	25.87 Ω
180 mV	5.369 Ω	7.1×10^{-6}	0.8	12.94 Ω	2.945×10^{-4}	0.8	30.77 Ω
170 mV	5.7 Ω	7.5×10^{-6}	0.8	13.05 Ω	3.28×10^{-4}	0.7	35.20 Ω
160 mV	5.96 Ω	7.547×10^{-6}	0.8	13.15 Ω	3.3×10^{-4}	0.7	40.70 Ω
150 mV	5.582 Ω	7.7×10^{-6}	0.8	13.042 Ω	3.5×10^{-4}	0.7	44.37 Ω
140 mV	5.423 Ω	7.8×10^{-6}	0.8	13.2 Ω	3.6×10^{-4}	0.7	56.78 Ω
130 mV	5.242 Ω	7.3×10^{-6}	0.8	13.07 Ω	4.1×10^{-4}	0.68	96.54 Ω
120 mV	5.148 Ω	7.642×10^{-6}	0.78	13 Ω	4.2×10^{-4}	0.66	156.93 Ω
110 mV	4.92 Ω	8.25×10^{-6}	0.76	13.25 Ω	4.2×10^{-4}	0.625	257.88 Ω
100 mV	4.852 Ω	8.245×10^{-6}	0.76	12.75 Ω	4.652×10^{-4}	0.59	423.78 Ω
90 mV	4.856 Ω	8.3147×10^{-6}	0.75	12.87 Ω	4.642×10^{-4}	0.5714	696.39 Ω
80 mV	4.812 Ω	8.542×10^{-6}	0.75	12.945 Ω	4.742×10^{-4}	0.5785	1144.38 Ω
70 mV	4.78 Ω	7.94×10^{-6}	0.75	13.1 Ω	4.854×10^{-4}	0.5642	1880.55 Ω
60 mV	4.7 Ω	8×10^{-6}	0.75	13.3 Ω	5×10^{-4}	0.56	3100.73 Ω

Además, se realizaron mediciones EIS de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ y $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ para compararlas con $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ a 200 mV. Los resultados se muestran en la figura 73. El valor de la resistencia de transferencia de carga (R_2) de $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ es menor (19.7 Ω) que la resistencia de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ (45 Ω), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ (86.5 Ω) y $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ (123 Ω). Estos resultados indican que $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ tiene alta actividad catalítica en la REH y un proceso de transferencia de electrones más rápido. Por otro lado, la pendiente de Tafel también puede ser obtenida de las mediciones de EIS usando los valores de R_2 a diferentes potenciales. Usando esta aproximación, se obtiene la pendiente de la región lineal en la gráfica de los potenciales vs el logaritmo de $(1/R_2)$, mostrada en la figura 74. La pendiente de Tafel de $(\text{Ni}_2\text{P},\text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ obtenida fue de 47 mV/década, la cual es similar al valor obtenido en las curvas de Tafel (ver figura 65).

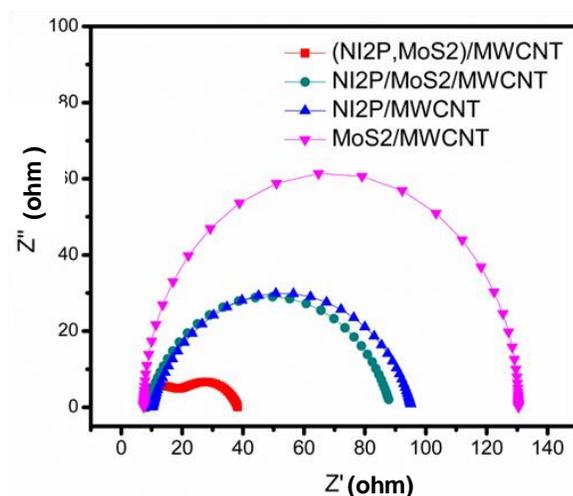


Figura 73. Gráfica de Nyquist a 200 mV de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ y $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$.

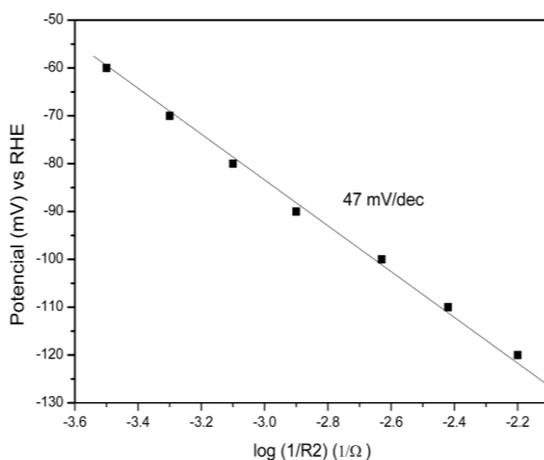


Figura 74. Gráfica de Tafel de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ obtenida de las mediciones de EIS.

Todos estos resultados indican una muy buena actividad catalítica de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ y puede ser atribuido a los siguientes factores: (1) Añadiendo MWCNTs como soporte en MoS_2 y Ni_2P se observa una mejora en el desempeño de la REH en ambos casos, aun mayor que usando solo MWCNTs. Los MWCNTs incrementan la conducción eléctrica entre fases, así como el área superficial, el cual permite una mejor distribución de los sitios activos expuestos al electrolito. (2) Probablemente, durante el método físico, los materiales $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$ y $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}$ que forman el compuesto $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}$ no están expuestos a los cambios termodinámicos como en $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MoS}_2/\text{MWCNT}$, donde los compuestos reaccionan uno con otro debido al efecto de la temperatura, causando la pasivación de los sitios activos y disminuyendo la actividad catalítica. (3) En el método físico debe existir un efecto de sinergia entre

MoS₂/MWCNT y Ni₂P/MWCNT debido al incremento inesperado en la actividad catalítica aun mayor que usando solo Ni₂P/MWCNT.

6.4 Electrodo de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT/grafito

6.4.1 Morfología y composición química elemental

En la figura 75a-b se muestran imágenes del electrodo cubierto de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT/grafito tomadas con un microscopio óptico digital, se observa que el recubrimiento fue uniforme y continuo, aunque también se observó en algunas zonas la aparición de poros y grietas.

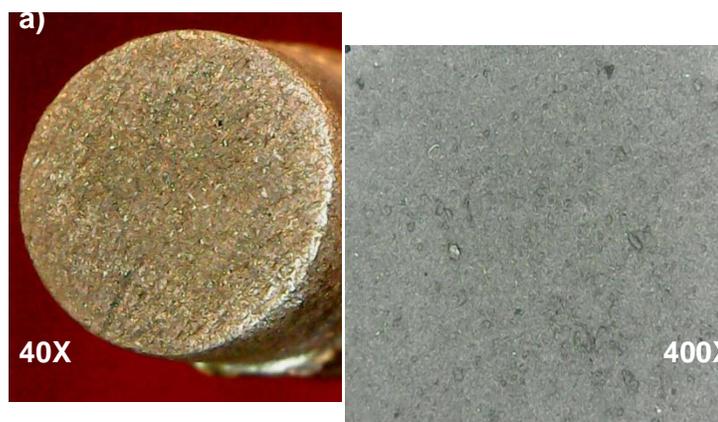


Figura 75. Imágenes ópticas del electrodo de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT/grafito.

La morfología de los electrodos obtenidos después de la electrodeposición se presenta en las imágenes SEM, tomadas a diferentes magnificaciones (figura 76). Para obtener estas imágenes se cortó un pedazo del electrodo para ser analizado con el microscopio electrónico de barrido. En la figura 76a se observa una morfología tipo escamosa con pliegues en las orillas, pero en una mayor magnificación (figura 76b) se pueden observar a los nanotubos de carbono, los cuales se entrelazaron entre sí formando una especie de “alfombra”

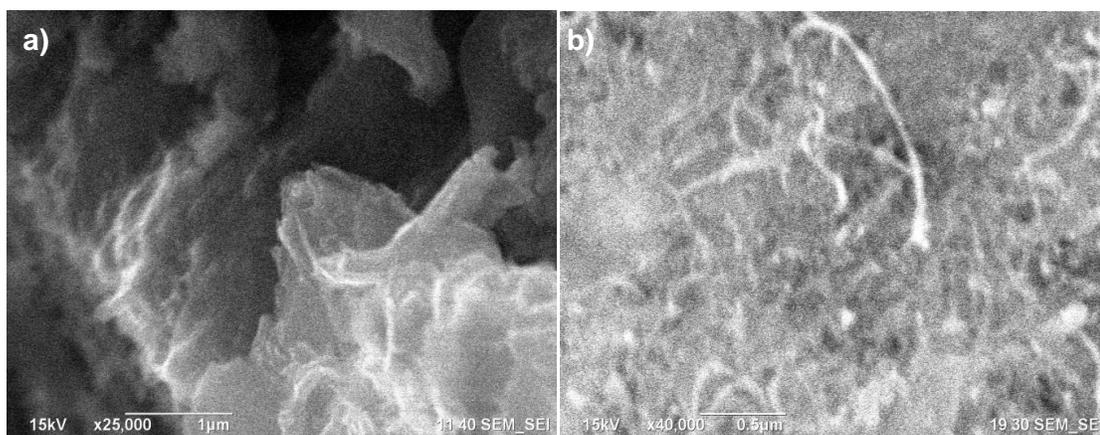


Figura 76. Imágenes SEM del electrodo de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$.

En la figura 77 se muestra el espectro EDS del electrodo, el cual confirma la existencia de carbono en gran medida, elemento que puede ser atribuido a los nanotubos de carbono y al grafito, además confirma la existencia de fósforo, níquel, molibdeno y azufre, elementos que contiene el fosfuro de níquel y el disulfuro de molibdeno, además se observa un pico de oxígeno.

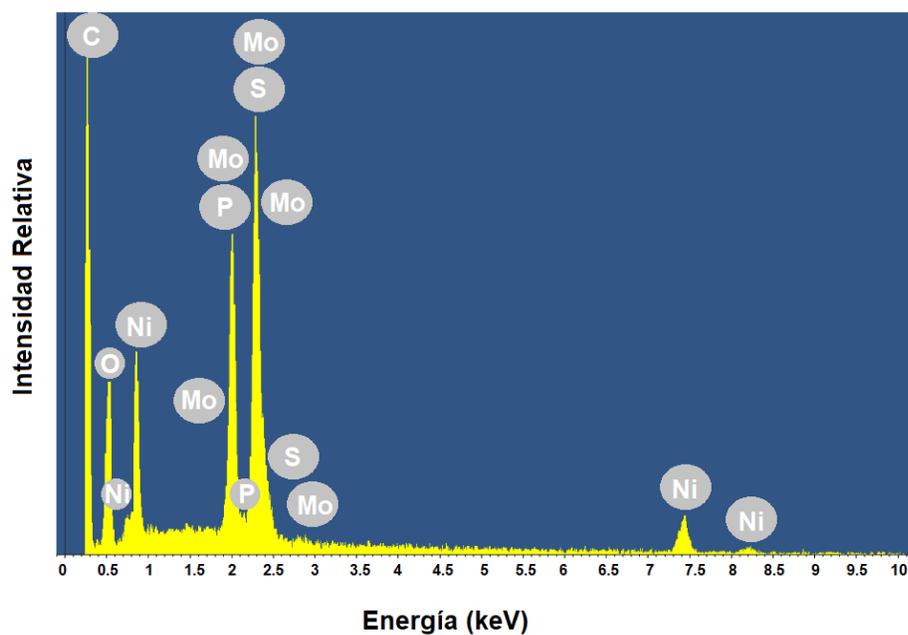


Figura 77. Espectro EDS del electrodo de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$.

6.4.2 Voltametría lineal

La actividad catalítica de reacción de evolución de hidrógeno de los electrodos de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}/\text{grafito}$, $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}/\text{grafito}$, y grafito se muestra en la figura 78 y 79, los cuales se midieron bajo las mismas condiciones para compararlas: una velocidad de escaneo de 10 mVs^{-1} en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 usando voltametrías lineales.

En la figura 78 se puede observar que para una corriente de 10 mA el electrodo de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ requiere un sobrepotencial de 95.5 mV , el electrodo de $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ requiere un sobrepotencial de 107 mV , el electrodo de $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ requiere un sobrepotencial de 117.5 mV y el electrodo de grafito requiere un sobrepotencial de 122.5 mV . Comparándolos entre sí, el electrodo de $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ es el que presenta la mayor actividad catalítica de REH.

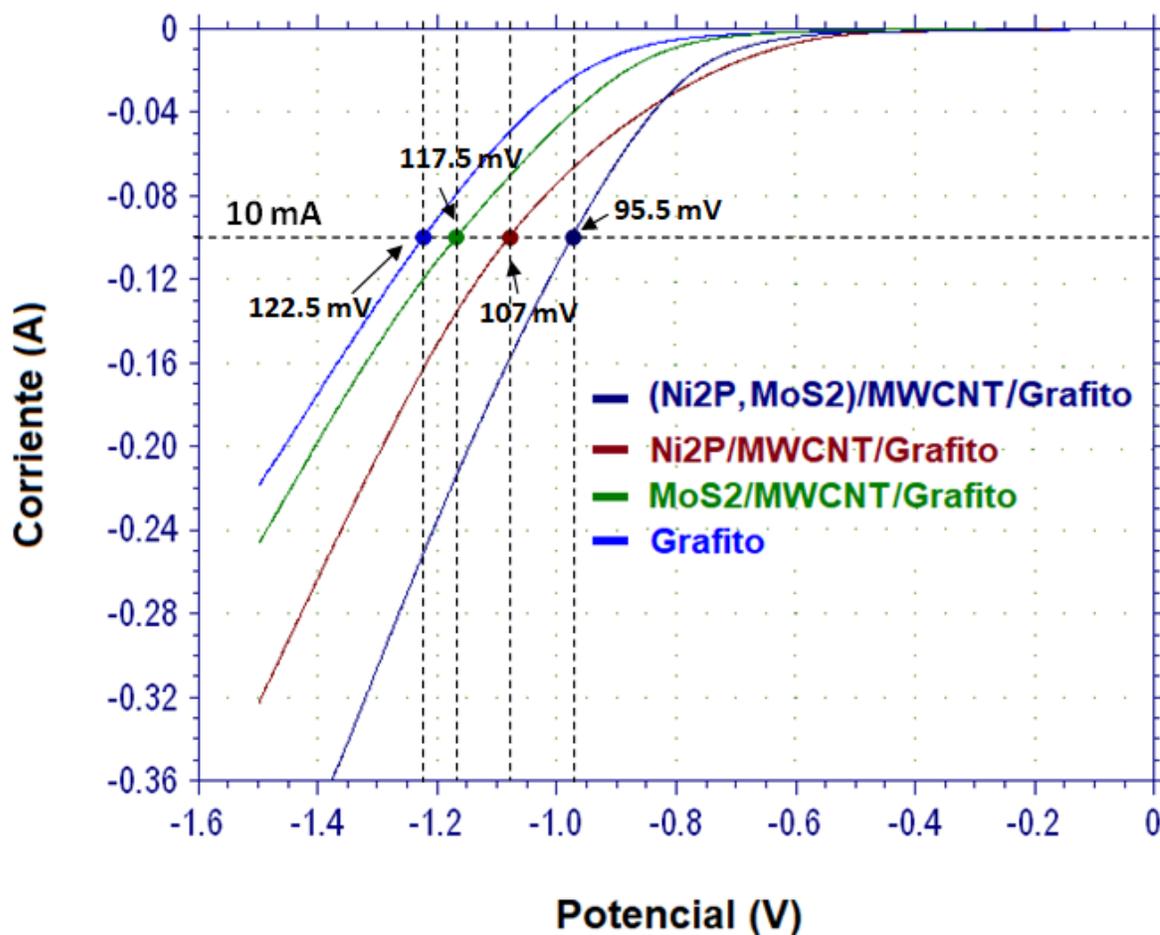


Figura 78. Voltametría de grafito, $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}/\text{grafito}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ y $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$.

Además, si se compara el comportamiento catalítico de los materiales en forma de tintas (figura 64) con el comportamiento catalítico de los electrodos depositados sobre grafito, se puede observar que se conserva la misma tendencia $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito} > \text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}/\text{grafito} > \text{MoS}_2/\text{MWCNT}/\text{grafito}$, donde el mejor desempeño catalítico lo mantiene $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$.

Por otro lado, se sabe que la corriente es directamente proporcional al hidrógeno producido y que en el cátodo la evolución del hidrógeno está garantizada, entonces tomando como referencia un sobrepotencial de 1.2 V en la figura 79 y midiendo la corriente en cada electrodo, se pueden obtener los valores de corriente que se encuentran en la tabla 3, con estos valores de corriente y aplicando las leyes de Faraday se puede calcular la cantidad de hidrógeno producido en cada electrodo.

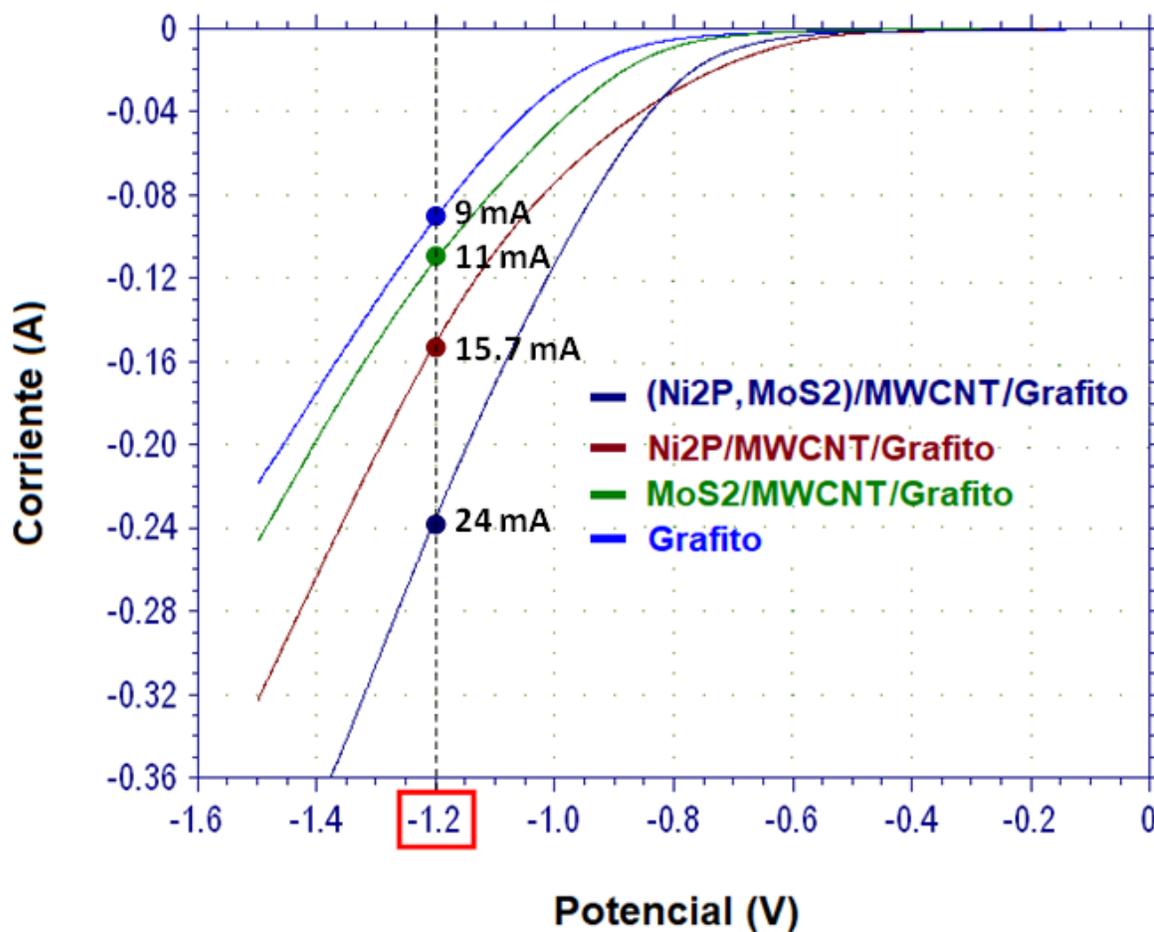


Figura 79. Ejemplo ilustrativo usando la voltametría de grafito, $\text{MoS}_2/\text{MWCNT}/\text{grafito}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ y $(\text{Ni}_2\text{P}, \text{MoS}_2)/\text{MWCNT}/\text{grafito}$ tomando como referencia 1.2 V.

Por ejemplo, para calcular la cantidad de hidrógeno producido durante una hora en el electrodo de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT/grafito, se siguieron los siguientes pasos:

1. Calcular el número de coulombs de electricidad que pasan a través de la celda

$$Q = (24 \text{ mA}) \cdot (3600 \text{ s}) = 86.4 \text{ C}$$

2. Convertir el número de coulombs al número de moles de electrones

$$\text{moles } e^- = (86.4 \text{ C}) \cdot \frac{(1 \text{ mol } e^-)}{96\,500 \text{ C}} = 0.8953 \times 10^{-3} \text{ mol } e^-$$

3. Calcular el número de moles de H₂ generado

$$\text{moles } e^- = (0.8953 \times 10^{-3} \text{ mol } e^-) \cdot \frac{(1 \text{ mol H}_2)}{2 \text{ mol } e^-} = 0.447 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

4. Con la ecuación de los gases ideales, se calcula el volumen de H₂ en litros

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.447 \times 10^{-3} \text{ mol}) (0.0821 \text{ L atm/Kmol}) (273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 10.03372601 \text{ mL}$$

Tabla 3. Corriente medida e hidrógeno producido en los electrodos fabricados durante 60 minutos a un sobrepotencial de 1.2 V.

Electrodo	Corriente medida (mA)	Volumen H ₂ en litros
(Ni ₂ P, MoS ₂)/MWCNT/grafito	24 mA	10.0337 ml
Ni ₂ P/MWCNT/grafito	15.7 mA	6.56 ml
MoS ₂ /MWCNT/grafito	11 mA	4.59 ml
grafito	9 mA	3.76 ml

De las estimaciones realizadas de la REH para cada electrodo a un sobrepotencial de 1.2 V (tabla 3), se puede deducir que el material (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT/grafito es el que presenta notoriamente una mayor producción de hidrógeno.

El costo de una síntesis del material (Ni_2P , MoS_2)/MWCNT es 20 veces menor que la de un electrodo de platino, entonces se podría decir que es viable sustituirlo tanto en costos de producción, accesibilidad y abundancia de los materiales, por lo que la pequeña diferencia catalítica entre ambos justifica ampliamente su sustitución, haciendo la conversión de la energía eléctrica a hidrógeno más eficiente.

Capítulo 7. Conclusiones

- El material compuesto de Ni₂P/MoS₂/MWCNT se sintetizó exitosamente utilizando un método solvotermal para producir capas de MoS₂ sobre MWCNT, y usando un método de reacción de descomposición térmica para crecer nanopartículas de Ni₂P sobre MoS₂/MWCNT.
- La existencia de MoS₂/MWCNT durante la reacción de descomposición térmica no tiene efecto en la formación de nanopartículas de Ni₂P. Por el otro lado, las nanopartículas de Ni₂P se produjeron por la reacción de níquel y fósforo sobre MoS₂/MWCNT.
- El MoS₂ creció con una morfología laminar formando muchas capas sobre los MWCNTs, recubriéndolos uniformemente, y las nanopartículas de Ni₂P crecieron con una morfología quasiesférica con un tamaño promedio de 10 nm.
- Los MWCNTs actuaron como soporte del MoS₂ (para que creciera en forma de capas sobre los nanotubos) y de las nanopartículas de Ni₂P (para formar las nanopartículas sobre el MoS₂ a lo largo de los nanotubos y facilitar la interacción entre ellos).
- Los MWCNTs ayudaron a distribuir homogéneamente los sitios activos del material a lo largo de la gran área superficial que presentan. Esto contribuyó a mejorar la conductividad eléctrica entre las diferentes interfases del electrodo y los sitios activos. Además, los MWCNTs fueron un excelente soporte porque toleran ambientes electroquímicos extremos. Estas características se observaron en las polarizaciones lineales y en la espectroscopía de impedancia, presentadas en los resultados, en todos los casos donde se incorporaron al compuesto mejoraba la actividad catalítica, sin embargo los MWCNTs solos no presentaron un comportamiento catalítico sobresaliente.
- En la síntesis química (Ni₂P/MoS₂/MWCNT) las variables termodinámicas del proceso, en especial la temperatura, los hacen reaccionar entre sí, además se observó un recubrimiento de MoS₂ sobre las nanopartículas de Ni₂P, pasivando su actividad catalítica por debajo del Ni₂P/MWCNT. Por otro lado la síntesis química (Ni₂P/MoS₂/MWCNT) exhibió una mejor actividad catalítica comparada con MoS₂/MWCNT solo.

- En las curvas de polarización se comprobó que el material compuesto de Ni₂P/ MWCNT exhibe una mejor actividad catalítica comparada con MoS₂/MWCNT solo.
- La simple mezcla física ((Ni₂P, MoS₂) /MWCNT) suma las contribuciones catalíticas de ambos compuestos (MoS₂/MWCNT y Ni₂P/MWCNT), debido a que ambos coexisten entre sí. Comparando MoS₂/MWCNT, Ni₂P/MWCNT y la mezcla química (Ni₂P/MoS₂/MWCNT), la mezcla (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT exhibió la mejor actividad electrocatalítica para REH con un sobrepotencial de 50.42 mV y una pendiente de Tafel de 47 mV/década.
- El estudio de la espectroscopia de impedancia también confirmó que la resistencia de transferencia de carga de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT es menor (19.7 Ω) que Ni₂P/MoS₂/MWCNT (86.5Ω). También se corroboró que el valor de la pendiente de Tafel es de 47 mV/década obtenida anteriormente por las voltametrías lineales. Además, se obtuvo el circuito equivalente que modela el comportamiento de la celda electroquímica y los valores de resistencia R₂ (resistencia de transferencia de carga) que representan el proceso de reducción de hidrógeno sobre los electrocatalizadores.
- Se cumplió la hipótesis de este trabajo de tesis al comprobar que los electrodos de (Ni₂P, MoS₂)/MWCNT poseen actividad catalítica competitiva a la de los electrodos de platino para la reacción de evolución de hidrógeno.
- La síntesis de estos electrocatalizadores abre la posibilidad a una variedad de investigaciones porque se confirmó que los materiales utilizados en la hidrodesulfuración podrían aplicarse en la reacción de evolución de hidrógeno, supercapacitores, baterías y celdas de combustible.

Literatura citada

- Abas, N., Kalair, A., Khan, N. 2015. Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*. 69,31-49.
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O. M. 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44 (29), 15072-15086
- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M., Azad, A. K. 2018. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*. 165, 602–627.
- Acar, C., Dincer, I. 2019. Review and Evaluation of Hydrogen Production Options for Better Environment. *Journal of Cleaner Production*. 218, 835-849.
- Aleixandre, J., Castelló, L. Aleixandre, R. 2019. Renewable energies: Worldwide trends in research, funding and international collaboration. *Renewable Energy*. 139, 268-278.
- Bae, S., Mahmood, J., Jeon, I., Baek, J. 2020. Recent advances in ruthenium-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale Horizons*. 5, 43-56.
- Bianchi, G. M. F. T., Mazza, F., Trasatti, S. 1964. Anodic behavior and passivity of some interstitial compounds of niobium, tantalum, titanium, and tungsten. *Z. Phys. Chem*. 226, 40-58.
- Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S. C. 2018. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6(3), 3531-3555.
- Cao, J., Zhou, J., Zhang, Y., Zou, Y., Liu, X. 2017. MoS₂ nanosheets direct supported on reduced graphene oxide: An advanced electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *PLoS ONE*.12(5).
- Chen, Z., Cummins, D., Reinecke, B. N., Clark, E., Sunkara, M. K., Jaramillo, T. F. 2011. Core–shell MoO₃–MoS₂ Nanowires for Hydrogen Evolution: A Functional Design for Electrocatalytic Materials. *Nano Letters*, 11(10), 4168–4175.
- Chen, W.F., Muckerman, J. T., Fujita, E. 2013. Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. *Chemical Communications*. 49(79), 8896.
- Da Silva V., T., Mozer, T. S., da Costa R. M., Da Silva C. A. 2017. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(4), 2018–2033.
- Dutta, S. 2014. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20(4), 1148–1156.
- Eftekhari, A. 2017. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42(16), 11053-11077.
- Fuentes, S., Alonso, G., Chianelli, R. 2007. Molybdenum Sulfide / Carbide Catalyst. U.S. Patent 7,223,713.

- Feng, L., Vrubel, H., Bensimon, M., Hu, X. 2014. Easily-prepared dinickel phosphide (Ni_2P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16(13), 5917.
- Frumkin, A., Lukowzew, P., Lewina, S. 1939. Hydrogen Overvoltage on Nickel. *Acta physicochim. U. R. S. S.* 11, 21–44.
- Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., & Gorini, R. 2019. The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, 24, 38–50.
- Guan, Q., Li, W. 2012. The synthesis and evaluation of highly active Ni_2P – MoS_2 catalysts using the decomposition of hypophosphites. *Catalysis Science & Technology*. 2(11), 2356.
- He, Z., Que, W. 2016. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today*. 3, 23–56.
- Hinnemann, B., Moses, P. G., Bonde, J., Jorgensen, K. P., Nielsen, J. H., Horch, S., Norskov, J. K. 2005. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS_2 Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*. 127(15), 5308–5309.
- Hussain, A., Arif, S.M., Aslam, M. 2017. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 71, 12-28.
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y. 2009. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*. 139(4), 244–260.
- IEA. 2019. International Energy Agency. Consultado el 22 de agosto del 2019 de https://webstore.iea.org/download/direct/2710?fileName=World_Energy_Balances_2019_Overview.pdf
- Jaramillo, T. F., Jorgensen, K. P., Bonde, J., Nielsen, J. H., Horch, S., Chorkendorff, I. 2007. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H_2 Evolution from MoS_2 Nanocatalysts. *Science*. 317(5834), 100–102.
- JM. 2020. Johnson Matthey. Consultado el 15 de diciembre del 2019, de <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>
- Lewis, R., Evans, Chemistry. W. 5ta edicion. 2018. Red Globe Press. pp 508.
- Kibsgaard, J., Chen, Z., Reinecke, B. N., Jaramillo, T. F. 2012. Engineering the surface structure of MoS_2 to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis. *Nature Materials*. 11(11), 963–969.
- Kimmel, Y. C., Esposito, D. V., Birkmire, R. W., Chen, J. G. 2012. Effect of surface carbon on the hydrogen evolution reactivity of tungsten carbide (WC) and Pt-modified WC electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37(4), 3019–3024.
- Kucernak, A. R. J., Naranammalpuram S. V. N. 2014. Nickel phosphide: the effect of phosphorus content on hydrogen evolution activity and corrosion resistance in acidic medium. *Journal of Materials Chemistry A*. 2(41), 17435–17445.
- Kong, D., Wang, H., Cha, J. J., Pasta, M., Koski, K. J., Yao, J., Cui, Y. 2013. Synthesis of MoS_2 and MoSe_2 Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Letters*, 13(3).

- Lavrenko, V. A., Yagupolskaya, L. N., Kuznetsova, L. I., Doroshenko, L. K., Lugovskaya, E. S. 1974. The oxidation of ZrB₂, TaB₂, NbB₂, and W₂B₅ in atomic oxygen and by anodic polarization. *Oxidation of Metals*. 8(3), 131–137.
- Li, Y., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Hong, G., Dai, H. 2011. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 133(19), 7296–7299.
- Li, Y., Guo, S. 2019. Noble metal-based 1D and 2D electrocatalytic nanomaterials: Recent progress, challenges and perspectives. *Nano Today*. 100774(28),1-16.
- Li, G., Zhang, D., Qiao, Q., Yu, Y., Peterson, D., Zafar, A., Cao, L. 2016. All The Catalytic Active Sites of MoS₂ for Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*. 138(51), 16632–16638.
- Li, C., Baek, J. 2019. Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *American Chemical Society Omega*. 5, 31-40.
- Lin, T.W., Liu, C.J., Lin, J.Y. 2013. Facile synthesis of MoS₃/carbon nanotube nanocomposite with high catalytic activity toward hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 134-135, 75–82.
- Liu, P., Rodriguez, J. A. 2005. Catalysts for Hydrogen Evolution from the [NiFe] Hydrogenase to the Ni₂P(001) Surface: The Importance of Ensemble Effect. *Journal of the American Chemical Society*. 127(42), 14871–14878.
- Liu, Y., Yu, G., Li, G.-D., Sun, Y., Asefa, T., Chen, W., Zou, X. 2015. Coupling Mo₂C with Nitrogen-Rich Nanocarbon Leads to Efficient Hydrogen-Evolution Electrocatalytic Sites. *Angewandte Chemie*. 127(37), 10902–10907.
- Ma, L., Ting, L. R. L., Molinari, V., Giordano, C., Yeo, B. S. 2015. Efficient hydrogen evolution reaction catalyzed by molybdenum carbide and molybdenum nitride nanocatalysts synthesized via the urea glass route. *Journal of Materials Chemistry A*. 3(16), 8361–8368.
- Merki, D., Fierro, S., Vrabel, H., Hu, X. 2011. Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. *Chemical Science*. 2(7), 1262–1267.
- Mohammed-Ibrahim, J., Xiaoming, S. 2019. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting - A review. *Journal of Energy Chemistry*. 34, 111-160.
- Morales-Guio, C. G., Stern, L.A., Hu, X. 2014. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Reviews*. 43(18), 6555-6569.
- Murthy, A. P., Madhavan, J., Murugan, K. 2018. Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media. *Journal of Power Sources*, 398, 9–26.
- Nakicenovic, N., Grubler, A. 2000. Energy and the protection of the atmosphere. *International Journal Global Energy Issues*. 13(1-3), 4-57.
- Nowotny, J., Dodson, J., Fiechter, S., Gür, T., Kennedy, B., Macyk, W., Bak, T., Sigmund, W., Yamawaki, M., Rahman, K. 2018. Towards global sustainability: Education on environmentally clean energy technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81, 2541-2551.

- Oyama, S. T. 1992. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catalysis Today*. 15(2), 179–200.
- Pan, Y., Hu, W., Liu, D., Liu, Y., Liu, C. 2015. Carbon nanotubes decorated with nickel phosphide nanoparticles as efficient nanohybrid electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 3(24), 13087–13094.
- Pan, Y., Liu, Y., Zhao, J., Yang, K., Liang, J., Liu, D., Hu, W., Liu, C. 2015. Monodispersed nickel phosphide nanocrystals with different phases: synthesis, characterization and electrocatalytic properties for hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 3(4), 1656–1665.
- Parsons, R. 1960. Hydrogen evolution on platinum electrodes. The heats of activation for the component reactions. *Transactions of the Faraday Society*. 56, 1340-1350.
- Paseka, I. 1995. Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth Ni-P(x) electrodes. *Electrochimica Acta*. 40(11), 1633–1640.
- Pazheri, F. R., Othman, M. F., Malik, N. H. 2014. A review on global renewable electricity scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 31, 835–845.
- Popczun, E. J., McKone, J. R., Read, C. G., Biacchi, A. J., Wiltrout, A. M., Lewis, N. S., Schaak, R. E. 2013. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 135(25), 9267–9270.
- Popczun, E. J., Read, C. G., Roske, C. W., Lewis, N. S., Schaak, R. E. 2014. Highly Active Electrocatalysis of the Hydrogen Evolution Reaction by Cobalt Phosphide Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 5427–5430.
- Qu, Y., Ke, Y., Shao, Y., Chen, W., Kwok, C. T., Shi, X.-Q., Pan, H. 2018. Effect of Curvature on the Hydrogen Evolution Reaction of Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*. 122,44,25331-25338.
- Rashid, M., Al Mesfer, M.K., Naseem, H., Danish, M. 2015. Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*. 4, 80-93.
- Rüetschi, P., Ockerman, J. B., Amlie, R. 1960. Surface Coverage during Hydrogen and Oxygen Evolution. *Journal of The Electrochemical Society*. 107(4), 325-332.
- Safizadeh, F., Ghali, E., Houlachi, G. 2015. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 256–274.
- Savithra, G. H., Muthuswamy, E., Bowker, R. H., Carrillo, B. A., Bussell, M. E., Brock, S. L. 2013. Rational Design of Nickel Phosphide Hydrodesulfurization Catalysts: Controlling Particle Size and Preventing Sintering. *Chemistry of Materials*, 25(6), 825–833.
- Shafiee, S., Topal, E. 2009. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*, 37(1), 181–189.
- Shiva, K., Himabindu, V. 2019. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review. *Materials Science for Energy Technologies*. 2(3), 442-454.
- Trasatti, S. 1999. Water electrolysis: who first? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476(1), 90–91.

- Trasatti, S. 2009. Electrochemical Theory. Electrokinetics. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 23–31.
- Tarkowski, R. 2019. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 105, 86–94.
- Vrubel, H., Merki, D., Hu, X. 2012. Hydrogen evolution catalyzed by MoS₃ and MoS₂ particles. Energy & Environmental Science. 5(3), 6136.
- Vesborg, P. C. K., Seger, B., Chorkendorff, I. 2015. Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation. The Journal of Physical Chemistry Letters. 6(6), 951–957.
- Wang, J., Johnston-Peck, A. C., Tracy, J. B. 2009. Nickel Phosphide Nanoparticles with Hollow, Solid, and Amorphous Structures. Chemistry of Materials, 21(19), 4462–4467.
- Wang, H., Gao, L. 2018. Recent developments in electrochemical hydrogen evolution reaction. Current Opinion in Electrochemistry. 7, 7–14.
- Wang, J., Yue, X., Yang, Y., Sirisomboonchai, S., Wang, P., Ma, X., Abudula, A., Guan, G. 2020. Earth-abundant transition-metal-based bifunctional catalysts for overall electrochemical water splitting: A review. Journal of Alloys and Compounds. 819, 153346.
- Wu, H. B., Xia, B. Y., Yu, L., Yu, X.-Y., Lou, X. W. 2015. Porous molybdenum carbide nano-octahedrons synthesized via confined carburization in metal-organic frameworks for efficient hydrogen production. Nature Communications. 6(1).
- Wu, M., Shen, P. K., Wei, Z., Song, S., Nie, M. 2007. High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. Journal of Power Sources. 166(2), 310–316.
- Xiao, P., Chen, W., Wang, X. 2015. A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. Advanced Energy Materials. 5(24), 1500985.
- Yan, Y., Ge, X., Liu, Z., Wang, J.Y., Lee, J.M., Wang, X. 2013. Facile synthesis of low crystalline MoS₂ nanosheet-coated CNTs for enhanced hydrogen evolution reaction. Nanoscale. 5(17), 7768.
- Youn, D. H., Han, S., Kim, J. Y., Kim, J. Y., Park, H., Choi, S. H., Lee, J. S. 2014. Highly Active and Stable Hydrogen Evolution Electrocatalysts Based on Molybdenum Compounds on Carbon Nanotube–Graphene Hybrid Support. ACS Nano. 8(5), 5164–5173.
- Yu, P., Wang, F., Shifa, T. A., Zhan, X., Lou, X., Xia, F., He, J. 2019. Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: A focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. Nano Energy. 58, 244–276.
- Zhang, J., Sui, R., Xue, Y., Wang, X., Pei, J., Liang, X., Zhuang, Z. 2018. Direct synthesis of parallel doped N-MoP/N-CNT as highly active hydrogen evolution reaction catalyst. Science China Materials. 62(5), 690–698.
- Zhang, L., Lu, J., Yin, S., Luo, L., Jing, S., Brouzgou, A., Chen, J., Shen, P.K., Tsiakaras, P. 2018. One-Pot Synthesized Boron-Doped RhFe Alloy with Enhanced Catalytic Performance for Hydrogen Evolution Reaction. Applied Catalysis B, Environmental, 230, 58–64.

- Zhao, G., Rui, K., Dou, S. X., Sun, W. 2018. Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Advanced Functional Materials*. 28 (43), 1803291.
- Zheng, Y., Jiao, Y., Zhu, Y., Li, L. H., Han, Y., Chen, Y., Qiao, S. Z. 2014. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst. *Nature Communications*. 5(1).
- Zhou, W., Jia, J., Lu, J., Yang, L., Hou, D., Li, G., Chen, S. 2016. Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*. 28, 29–43.