



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



“Estudio de la influencia del contenido de Boro sobre la composición, actividad catalítica y propiedades ópticas en la región visible del espectro solar, de películas delgadas de NiB electrodepositadas sobre FTO”

TESIS PRESENTADA POR:

Q. JOSUÉ RAFAEL LÓPEZ MONTELONGO

DIRIGIDA POR:

DR. GABRIEL TREJO CÓRDOVA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Enero ,2024

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

**REALIZADO POR: Q. JOSUÉ RAFAEL LÓPEZ
MONTELONGO**

DIRIGIDA POR: DR. GABRIEL TREJO CÓRDOVA

SINODALES

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Centro de Investigación y

Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

Presidente

Firma

Dr. Jesús Adrián Díaz Real

Centro de Investigación y

Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

Secretario

Firma

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

Centro de Investigación y

Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

Vocal

Firma

RESUMEN

En la presente investigación de tesis, se llevó a cabo la electrodeposición de películas de NiB sobre cristales conductores de FTO (SnO_2/F) con el propósito de evaluar su eficiencia como electrocatalizadores bifuncionales para la separación electroquímica del agua y analizar sus propiedades ópticas con miras a su aplicación como materiales semiconductores en la región visible del espectro solar.

La primera fase del estudio consistió en la evaluación de las actividades catalíticas de los materiales para desempeñarse como electrocatalizadores bifuncionales en la Reacción de Evolución de Oxígeno (REO) y la Reacción de Evolución de Hidrógeno (REH) en medio alcalino (1.0 M KOH). Estas películas delgadas de NiB, electrodepositadas sobre FTO con diversas concentraciones de boro, se investigaron como alternativa a los electrolizadores convencionales basados en catalizadores de metales nobles (Pt, Ru, Pd, Ir, etc.) para la hidrólisis del agua. El método de síntesis empleado, la deposición electroquímica, la simplicidad del proceso y el hecho de que estos electrocatalizadores se basan en materiales abundantes en la corteza terrestre favorecen la escalabilidad industrial de su implementación en la separación electroquímica del agua.

La electrodeposición de las películas de NiB se logró mediante el uso de un baño electrolítico que emplea sales de NiCl_2 y Borano Dimetilamina (DMAB) en diferentes concentraciones (2.5g/L, 5g/L, 7.5g/L y 10g/L), así como también H_3BO_3 y KCl. La caracterización de los electrodos se llevó a cabo mediante técnicas como Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía de Emisión Óptica por Descarga Luminescente (GD-OES), Difracción de Rayos-X (XRD) y Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). La composición química elemental de las películas fue obtenida y se consiguieron obtener diferentes contenidos de B en estas: 0.89, 1.16, 1.03 y 0.94 wt%. B a partir de las concentraciones de DMAB utilizadas de 2.5, 5, 7.5, y 10g/L, respectivamente. Asimismo, la superficie de estos electrocatalizadores presenta morfologías de clústeres semiesféricos, y se observó que la disminución del contenido de boro dentro de las películas aumenta el área electroactiva de las mismas. Los análisis de XPS permitieron determinar que los electrocatalizadores de NiB presentan diversos óxidos superficiales dependiendo del contenido de boro en la película. La presencia de un pico de oxidación de especies de NiB (con estado de oxidación Ni^{2+}) a especies de NiOOH (con estado de oxidación Ni^{3+}) influye significativamente en la actividad electrocatalítica de los materiales frente a la REO y se determinó que la cantidad de especies de NiB que se oxidan para formar NiOOH beneficia la actividad electrocatalítica para la REO, para este fin, se probó la actividad electrocatalítica de todas las películas de NiB para la REO en condiciones de luz y oscuridad, resultando en el mejor electrocatalizador entre todos aquel con el menor sobrepotencial a una densidad de corriente de 10mA cm^{-2} (390mV) para Ni-(1.16 wt%. B), mientras que para la HER fue la concentración de Ni-(1.03 wt%. B) (290mV). De esta manera, se pudo determinar que se pueden conseguir electrocatalizadores basados en elementos de metales de transición que sean eficientes y sean potenciados por Iluminación para llevar a cabo la separación electroquímica del H_2O .

ABSTRACT

In the current thesis investigation, the electrodeposition of NiB films onto FTO conductive crystals (SnO_2/F) was conducted to assess their efficacy as bifunctional electrocatalysts for electrochemical water splitting and to analyze their optical properties for potential applications as semiconductor materials in the visible region of the solar spectrum.

The initial phase of the study involved evaluating the catalytic activities of the materials as bifunctional electrocatalysts in the Oxygen Evolution Reaction (OER) and Hydrogen Evolution Reaction (HER) under alkaline conditions (1.0 M KOH). These thin NiB films, electrodeposited onto FTO with varying boron concentrations, were investigated as an alternative to conventional electrolyzers based on noble metal catalysts (Pt, Ru, Pd, Ir, etc.) for water electrolysis. The chosen synthesis method, electrochemical deposition, along with the simplicity of the process and the fact that these electrocatalysts rely on earth-abundant materials, favor their industrial scalability for electrochemical water splitting.

The electrodeposition of NiB films was achieved using an electrolytic bath containing NiCl_2 salts and Borane Dimethylamine (DMAB) at different concentrations (2.5g/L, 5g/L, 7.5g/L, and 10g/L), as well as H_3BO_3 and KCl. Electrode characterization employed techniques such as Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES), X-ray Diffraction (XRD), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The elemental chemical composition of the films was determined, yielding varying B contents of 0.89, 1.16, 1.03, and 0.94 wt% B based on the concentrations of DMAB used (2.5, 5, 7.5, and 10g/L, respectively). Additionally, the electrocatalyst surfaces exhibited semi-spherical cluster morphologies, with a decrease in boron content enhancing their electroactive area. XPS analyses revealed that NiB electrocatalysts displayed different surface oxides depending on the boron content. The presence of an oxidation peak from NiB species (Ni^{2+} oxidation state) to NiOOH species (Ni^{3+} oxidation state) significantly influenced the electrocatalytic activity toward OER. It was determined that the amount of NiB species oxidizing to form NiOOH enhanced the electrocatalytic activity for OER. To this end, the electrocatalytic activity of all NiB films for OER under both light and dark conditions was tested, with the Ni-(1.16 wt% B) film proving the most effective electrocatalyst, exhibiting the lowest overpotential at a current density of 10mA cm^{-2} (390mV). For HER, the Ni-(1.03 wt% B) concentration (290mV) emerged as the optimal electrocatalyst. Thus, it was established that transition metal-based electrocatalysts could efficiently perform electrochemical water splitting and be enhanced by illumination.

ÍNDICE

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN, GENERALIDADES Y FUNDAMENTOS	16
1.1 Introducción	16
1.2 Marco referencial	17
1.2.1 Energía limpia y libre de fuentes de carbono.....	17
1.2.2 Producción de H ₂	17
1.2.3 Reacciones de evolución de Oxígeno (OER) e Hidrógeno (HER)	18
1.2.4 Mecanismo de la OER y la HER	19
1.2.5 Electrocatalizadores de MT's para la OER y la HER	22
1.2.6 Electrocatalizadores de boruros/boratos de MT's para la OER y la HER	22
1.2.7 Materiales Foelectrocatalizadores y sus conceptos fundamentales ...	23
1.2.8 Foelectrocatalizadores de Ni/B para la OER y la HER	24
1.3 Problemática y justificación	25
1.4 Hipótesis	25
1.5 Objetivos	25
1.5.1 Objetivo General	25
1.5.2 Objetivos Específicos.....	26
1.6 Referencias	27
Capítulo 2 TÉCNICAS UTILIZADAS Y PARÁMETROS EXPERIMENTALES	34
2.1 Materiales	34
2.1.1 Electrodo.....	34
2.1.2 Adquisición de datos.....	34
2.1.3 Reactivos	35
2.2 Técnicas Electroquímicas y fotoelectroquímicas	35
2.2.1 Voltamperometría Lineal y Cíclica.	35
2.2.2 Cronoamperometría.....	36
2.2.3 Espectroscopía de impedancia Electroquímica	36
2.2.4 OCP Iluminado.....	37
2.2.5 Voltamperometría y cronoamperometría Iluminadas	37
2.3 Técnicas complementarias	37
2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido	37
2.3.2 Difracción de Rayos X	38

2.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X	38
2.3.4 Espectrometría de Descarga de Plasma	38
2.3.5 Espectroscopía de UV-Vis	38
2.4 Referencias	40
Capítulo 3 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS ELECTROCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NiB ELECTRODEPOSITADAS SOBRE FTO	42
3.1 Caracterización del Baño Electrolítico	42
3.1.1 Preparación del baño electrolítico.....	42
3.1.2 Estudio Termodinámico del baño electrolítico para la electrodeposición de películas delgadas de NiB	42
3.1.3 Análisis Electroquímico del Baño Electrolítico sobre el FTO	44
3.1.4 Inversiones de Potencial.....	45
3.2 Electrodeposición de películas Delgadas de Níquel-Boro (NiB)	48
3.3 Caracterización de las películas NiB formadas	48
3.3.1 Determinación de la composición química de Películas Delgadas de NiB por Espectroscopía de Descarga de Plasma.....	48
3.3.2 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre las Películas de NiB	50
3.3.3 Caracterizaciones morfológicas y estructurales.....	52
3.3.4 Determinación del Área Electroactiva Superficial (ECSA)	56
3.3.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la OER sobre películas delgadas de NiB tratadas térmicamente.	58
3.3.6 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la HER sobre películas delgadas de NiB	62
3.4 Conclusiones	65
3.5 Referencias	66
Capítulo 4 EFECTO DEL CONTENIDO DEL BORO EN LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE NiB SOBRE FTO	71
4.1 Electrodeposición de películas de NiB con diferentes contenidos de B	71
4.2 Caracterización de los electrocatalizadores	71
4.2.1 Determinación de la composición química de Películas Delgadas de NiB a diferentes concentraciones de B por Espectroscopía de Descarga de Plasma	71

4.2.2 Caracterizaciones morfológicas y estructurales de películas de NiB a diferentes concentraciones de B.....	72
.....	75
4.2.3 Análisis por XPS para películas de NiB con diferentes concentraciones de B	76
24.2.4 Determinación del Área Electroactiva	83
4.2.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la OER sobre películas delgadas de NiB a diferentes concentraciones de B	85
4.2.6 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la HER sobre películas delgadas de NiB a diferentes concentraciones de B	88
4.2.6 Evaluación de la separación electroquímica del agua con películas de Ni- (1.16 y 1.03 wt%. B).....	91
4.3 Conclusiones	94
4.4 Referencias	95
Capítulo 5 EFECTO DEL CONTENIDO DE BORO EN LAS PROPIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NIB	99
5.1 Análisis y determinación del Band Gap y tipo de Semiconductor por OCP Iluminado para películas de NiB con diferentes contenidos de B	99
5.1.1 Espectroscopía UV-Vis	99
5.1.2 Análisis del Potencial a circuito abierto Iluminado de películas de NiB con diferentes contenidos de B	102
5.3 Análisis de Mott-Schottky para la obtención del Diagrama de Bandas de películas de NiB con diferentes contenidos de B y tratamientos térmicos	105
5.3.1 Determinación de la ventana de trabajo para el análisis de M-S	105
5.3.2 Mott-Schottky	107
5.3.3 Construcción del Diagrama de Bandas para películas delgadas de NiB con diferentes contenidos de B.....	109
5.4 Evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica de películas de NiB con diferentes contenidos de B para la OER.....	111
5.4.1 Evaluación de la OER por LSV Iluminada	111
5.4.2 Cronoamperometría Iluminada	114
5.5 Conclusiones	116
5.6 Referencias	117
Capítulo 6 CONCLUSIONES GENERALES	119

6.1 *Perspectivas*..... 121

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN, GENERALIDADES Y FUNDAMENTOS

Figura 1.1: Representación del Mecanismo de Evolución de Oxígeno	20
Figura 1.2: Diagrama de rutas para la HER sobre una superficie electrocatalizadora	21

CAPÍTULO 3: EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS ELECTROCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NiB ELECTRODEPOSITADAS SOBRE FTO

Figura 3.1: Arreglo de celda de tres electrodos con el baño electrolítico para obtener electrodepósitos de NiB (WE: FTO, CE: Barra de Grafito, REF: SCE)	42
Figura 3.2: Diagrama de Pourbaix para el sistema Ni (II)/Ni (0)/Cl ⁻ /H ₃ BO ₃ /H ₂ O	43
Figura 3.3: Estudios de Voltamperometría Cíclica de una disolución 0.32M H ₃ BO ₃ en 2.8 M KCl con 0.14M de NiCl ₂ ·6H ₂ O y DMAB 5g/L sobre un electrodo de FTO a diferentes velocidades de barrido	44
Figura 3.4: Voltamperometrías cíclicas indicando el potencial de sobrecruce y el potencial de inversión (E _λ).	46
Figura 3.5: Espectro de GDS para un electrodepósito de NiB sobre FTO, obtenido a partir de un baño electrolítico de 0.32 M H ₃ BO ₃ en 2.8 M KCl con 0.14M de NiCl ₂ · 6H ₂ O y DMAB 5g/L, pH = 5.0 ± 0.2; 25°C.....	49
Figura 3.6: Variación en el contenido de B de diferentes películas de NiB a partir de la variación del DMAB en el baño electrolítico precursor.....	50
Figura 3.7: Perfil DSC y TGA para un depósito de NiB (1.16 wt.% B).....	51
Figura 3.8: Difractogramas obtenidos para NiB (1.16 wt.% B) Sin Tratamiento Térmico, y con tratamiento Térmico a 400°C y 480°C.	52
Figura 3.9: Imágenes SEM de películas delgadas de a)Ni-(1.16 wt%. B) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico de 400°C y c) 480°C. Histogramas de distribución del tamaño de partícula de d)Ni-(1.16 wt%. B) sin tratamiento térmico, e)con tratamiento térmico de 400°C y f) 480°C.....	55
Figura 3.10: Mediciones de la capacitancia de la Doble Capa Electroquímica para determinar la ECSA de a)NiB (1.16 wt.% B) Sin Tratamiento Térmico, b) 400°C y c) 480°C por medio de CV's en 1.0M de KOH.....	57
Figura 3.11: Pendientes obtenidas de la gráfica de ic vs V para cada película electrodepositada de NiB (1.16 wt.% B) Sin y Con tratamientos Térmicos de 400°C y 480°C.....	57
Figura 3.12: Voltamperometrías Lineales (LSV) a una velocidad de barrido de 2mV s ⁻¹ en KOH (1.0 M) de películas de NiB (1.16 wt.% B) sobre FTO sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C para la evaluación de la OER.....	59
Figura 3.13: Pendientes de Tafel obtenidas en 1.0M KOH para la OER de películas de NiB (1.16 wt.% B) sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C.....	61
Figura 3.14: Voltamperometrías Lineales (LSV) a una velocidad de barrido de 2mVs ⁻¹ en KOH (1.0 M) de películas de NiB (1.16 wt.% B) sobre FTO sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C para la evaluación de la HER.....	62

Figura 3.15: Pendientes de Tafel obtenidas en 1.0M KOH para la HER de películas de NiB (1.16 wt.% B) sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C..... 63

CAPÍTULO 4: EFECTO DEL CONTENIDO DEL BORO EN LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE NIB SOBRE FTO

Figura 4.1 Espectro de GDS característico de películas de NiB sobre FTO con diferentes contenidos de B (0.89, 1.16, 1.03 y 0.94 wt%. B) a partir de un baño electrolítico de 0.32M H3BO3 en 2.8M KCl de NiCl2.6H2O y DMAB (2.5, 5, 7.5, 10 g/L); 25°C. 72

Figura 4.2: Difractogramas obtenidos para películas de NiB (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt.% B) Sin Tratamiento Térmico. 73

Figura 4.3: imágenes SEM, AFM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de películas de a)Ni-(0.89 wt%. B), b)Ni-(1.16 wt%.B), c) Ni-(1.03 wt%, B), d) Ni-(0.94 wt%. B)..... 75

Figura 4.4: Zona de Ni 2p3/2 de a) NiB (0.89 wt%. B), b) NiB (1.16 wt%. B), c) NiB (1.03 wt%. B), d) NiB (0.94 wt%. B) y e) Ni Puro 77

Figura 4.5: Zona de B 1s de a) NiB (0.89 wt%. B), b) NiB (1.16 wt%. B), c) NiB (1.03 wt%. B), d) NiB (0.94 wt%. B) 79

Figura 4.6: Zona de O1s de a) NiB (0.89 wt%. B), b) NiB (1.16 wt%. B), c) NiB (1.03 wt%. B), d) NiB (0.94 wt%. B) y e) Ni Puro..... 81

Figura 4.7: Mediciones de la capacitancia de la Doble Capa Electroquímica para determinar la ECSA de a)NiB (0.89 wt%. B), b) (1.16 wt%. B), c) (1.03 wt%. B) y d) (0.94 wt%. B)..... 84

Figura 4.8: Pendientes obtenidas de la gráfica de i_c vs. v para cada película electrodepositada de NiB con diferentes concentraciones de B (0.89, 1.16, 1.03 y 0.94 wt%. B)..... 84

Figura 4.9: Voltamperometrías Lineales (LSV) a una velocidad de barrido de 2mVs-1 en KOH (1.0 M) de películas de NiB (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt%. B) sobre FTO para la evaluación de la OER. 86

Figura 4.10: Pendientes de Tafel obtenidas en 1.0 M KOH para la OER de películas de NiB a diferentes contenidos de B. 87

Figura 4.11: Voltamperometrías Lineales (LSV) a una velocidad de barrido de 2mVs-1 en KOH (1.0 M) de películas de NiB a diferentes contenidos de B sobre FTO para la evaluación de la HER. 89

Figura 4.12: Pendientes de Tafel obtenidas en 1.0 M KOH para la HER de películas de NiB con diferentes contenidos de B. 90

Figura 4.13: Arreglo experimental para la separación total del agua, WE: NiB (1.16 wt%. B), CE: NiB (1.03 wt%. B). 91

Figura 4.14: Curva de polarización a 2mVs-1 de un arreglo de celda completa en KOH (1.0 M) de NiB (1.16 wt%. B) como cátodo y NiB (1.03 wt%. B) como ánodo. 91

Figura 4.15: Monitoreo del potencial de celda completa para una cronoamperometría a 2.02V en KOH (1.0 M) de NiB (1.16 wt%. B) como cátodo y NiB (1.03 wt%. B) como ánodo. 92

CAPÍTULO 5: EFECTO DEL CONTENIDO DE BORO EN LAS PROPIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NIB

Figura 5.1: Mediciones de Reflectancia de películas de NiB con diferentes contenidos de B..... 99

<i>Figura 5.2: Valores de BandGap estimados a partir de la función de Kubelka-Munk para películas de NiB con diferentes contenidos de B.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 5.3: OCP's Iluminados de los electrocatalizadores de NiB con diferentes contenidos de B..</i>	<i>103</i>
<i>Figura 5.4: Activación fotoelectrocatalítica de la región de oxidación del Ni²⁺ al Ni³⁺ para películas de NiB con diferentes contenidos de B.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 5.5: CV's de electrocatalizadores de NiB con diferentes contenidos de B.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 5.6: Gráficos de Mott-Schottky para las diferentes películas de a)Ni-(0.89 wt%. B), b) Ni-(1.16 wt%. B), c) Ni-(1.03 wt%. B) y d) Ni-(0.94 wt%. B) con tratamientos electroquímicos.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 5.7: Diagrama de Banda para películas de NiB con diferentes contenidos de B.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 5.8: Voltamperometrías Lineales bajo iluminación (LSV) a una velocidad de barrido de 2mV s⁻¹ en KOH (1.0 M) de películas de NiB con diferentes contenidos de B para la evaluación de la OER.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 5.9: Pendientes de Tafel obtenidas bajo iluminación en 1.0 M en KOH para la OER de películas de NiB con diferentes contenidos de B</i>	<i>113</i>
<i>Figura 5.10: Respuesta de fotocorrientes transitorias de películas delgadas de NiB con diferentes contenidos de B en KOH 1.0 M.</i>	<i>114</i>

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS UTILIZADAS Y PARÁMETROS EXPERIMENTALES

Tabla 2.1: Reactivos utilizados para la preparación del baño electrolítico y el medio electrolizador 35

CAPÍTULO 3: EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS ELECTROCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NIB ELECTRODEPOSITADAS SOBRE FTO

*Tabla 3.1: Valores de potencial de inversión y potencial de sobrecruce de una disolución 0.32M H3BO3 en 2.8 M KCl con 0.14M de NiCl2*6H2O y DMAB 5g/L* 46

Tabla 3.2: Valores de carga anódica, carga catódica y eficiencia de una solución 0.32 M H3BO3, 2.8 M KCl, 0.14 M NiCl2.6H2O y DMAB 5g/L 47

Tabla 3.3: Tamaños de cristal de películas de NiB sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C 54

Tabla 3.4: Valores de ECSA's y capacitancias de la doble capa para cada Electrocatalizador deNi-(1.16 wt%. B) 58

CAPÍTULO 4: EFECTO DEL CONTENIDO DEL BORO EN LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE NIB SOBRE FTO

Tabla 4.1: Valores de tamaño de cristal de películas de NiB con diferentes contenidos de B 74

Tabla 4.2: Posiciones relativas de los picos para la zona de Ni2p3/2 para películas de NiB con diferentes contenidos de B así como también el Ancho Completo a la Mitad de la Altura (FWHMR, Full Width at Half Maximum) y concentraciones relativas 78

Tabla 4.3: Posiciones relativas de los picos para la zona de B1s para películas de NiB con diferentes concentraciones de B así como también el Ancho Completo a la Mitad de la Altura (FWHMR, Full Width at Half Maximum) y concentraciones relativas 80

Tabla 4.4: Posiciones relativas de los picos para la zona de O1s para películas de NiB con diferentes concentraciones de B así como también el Ancho Completo a la Mitad de la Altura (FWHMR, Full Width at Half Maximum) y concentraciones relativas 82

Tabla 4.5: Valores de ECSA's y capacitancias de la doble capa para cada electrolizador de NiB a diferentes concentraciones 85

CAPÍTULO 5: EFECTO DEL CONTENIDO DE BORO EN LAS PROPIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NIB

Tabla 5.1: Valores de bandgaps ópticos y longitudes de onda para electrocatalizadores de NiB a diferentes contenidos de B 102

Tabla 5.2: Valores de Fotopotencial de películas de NiB con diferentes contenidos de B 104

Tabla 5.3: Valores de flatband y parámetros de su obtención para películas de NiB con diferentes contenidos de B 109

Tabla 5.4: Valores de sobrepotencial obtenidos a partir de curvas de polarización de películas de NiB con diferentes contenidos de B en condiciones de Luz y Oscuridad y su porcentaje de mejoramiento 112

Tabla 5.5: Valores de Fotocorrientes obtenidos a partir de las respuestas transitorias de fotocorrientes de películas de NiB con diferentes contenidos de B 115

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN, GENERALIDADES Y FUNDAMENTOS

1.1 Introducción

Actualmente, para la comunidad científica, la concepción de una energía limpia y sostenible para satisfacer la creciente demanda energética que requiere la sociedad actual ha visto su aplicación a partir de sistemas que sean posibles de generar energía a partir de la separación de la molécula de H_2O en H_2 y en O_2 ; la concepción de la descomposición del agua en H_2 y O_2 usando materiales electrocatalizadores con ayuda de alguna fuente de luz fue llevada a cabo por Fujishima y Honda en 1972¹. Entre las fuentes naturales de las que se puede obtener H_2 , la luz solar junto con el uso de agua alcalina, es una de las más abundantes formas de obtener H_2 de manera limpia y sustentable, de esta manera, la estrategia de utilizar a la llamada separación electroquímica del H_2O asistida por luz ha sido una de las alternativas a la producción de combustibles libres de carbono como lo son el Hidrógeno², cuyo contenido energético de 141.9J/g y con el cual tiene la capacidad de desplazar a los combustibles actuales como lo son la gasolina (47.4J/g) y el gas natural (50J/g).³⁻⁴

La separación electroquímica del H_2O asistida con luz es un proceso el cual utiliza a la luz solar como forma de romper a la molécula de H_2O , sin embargo, este mismo proceso se ha topado con una barrera energética inherente en este rompimiento molecular, y esa es la reacción de evolución de oxígeno (OER, *Oxygen Evolution Reaction*)⁵. Los criterios de los requerimientos energéticos para esta reacción son bien conocidos, sin embargo, sigue siendo hoy actualmente un problema el encontrar materiales electro y foto catalizadores que cumplan con los requerimientos impuestos por la cinética lenta de esta reacción, siendo esta una de las principales estrategias en la síntesis de materiales afines a la OER.⁶

El desarrollo de electrocatalizadores para la OER ha sido un tema de investigación desde ya hace unos años atrás⁷, diversos materiales que son bien conocidos por su actividad electrocatalítica para la OER como lo son el RuO_2 y el IrO_2 o como el Pt para la HER, han sido materiales predilectos para este tipo de procesos debido a sus altas eficiencias y alta estabildades en medios ácidos y básicos.⁸⁻⁹ Por otro lado, muchos mejores materiales electrocatalizadores tanto para la OER y la HER como lo son materiales basados en metales de transición como el Ni, Co y el Fe (los cuales son más abundantes)¹⁰ han sido desarrollados y debido a que poseen características que los vuelven más asequibles y estables en entornos electrolíticos alcalinos (pH muy altos)¹¹, tienen el potencial de desplazar el uso de electrocatalizadores de metales nobles usados en la separación electroquímica del H_2O .

Sin embargo, ha sido observado que este tipo de materiales electrocatalizadores fundamentados en metales de transición no siempre logran alcanzar un equilibrio

óptimo entre rendimiento, costo y estabilidad.¹² Entre todas las diferentes familias de electrocatalizadores de este tipo de elementos, son los boruros/boratos de níquel (Ni) aquellos que han presentado excelentes y superiores resultados para la separación electroquímica del H₂O, ya que se han utilizado nanopartículas de NiB para potenciar el rendimiento de fotoelectrodos para la OER y la HER, acoplándolos como cocatalizadores que mejoran a los materiales en procesos potenciados por la Luz Solar.¹³

En este trabajo de investigación abordaremos la posibilidad de que películas del material de NiB electrodepositadas vean una mejora en sus propiedades catalíticas y ópticas en la región visible del espectro solar para la OER y la HER, así como también exista una variación en su morfología y composición al variar el contenido de boro dentro de la película y al aplicar un tratamiento térmico a las mismas.

1.2 Marco referencial

1.2.1 Energía limpia y libre de fuentes de carbono

La producción sustentable de energía limpia constituye uno de los más importantes retos científicos del siglo 21.¹⁴ Actualmente la obtención de una fuente de energía amigable con el ambiente y libre de fuentes de carbono capaz de satisfacer la creciente necesidad de energía en la sociedad actual ha sido un tema de interés dado a la reciente preocupación de los cambios climáticos ocasionados por el uso de combustibles fósiles. Innumerables esfuerzos han sido hechos para desarrollar nuevas alternativas más amigables con el medio ambiente y se ha encontrado en la producción y uso del H₂ una fuente de energía limpia y sustentable.¹⁵

1.2.2 Producción de H₂

Se sabe que una hora de sol provee a nuestro planeta con más energía de la que consumimos en un año¹⁶, con esto en mente, aprovechando la energía del Sol, la producción de H₂ a partir de la Luz Visible del espectro solar y basados en la obtención de este a partir de fuentes naturales y abundante como lo son el H₂O¹⁷, muestran el hecho de que la conversión de energía solar y su aprovechamiento en combustibles libres de fuentes de carbono, es una de las más prometedoras soluciones al problema de la creciente demanda energética actual.²

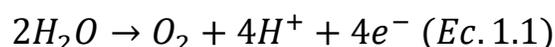
De esta manera, la separación fotoelectroquímica del agua (*WS, Water Splitting*) a partir de la Luz Visible del espectro solar, ha sido un método efectivo para convertir la energía solar en combustibles limpios y renovables como los son el H₂. Este proceso es el más prometedor para llevar a cabo los dos procesos que suponen la separación de la molécula del H₂O en H₂ y O₂, a partir de las dos semirreacciones

que supone, las cuales son la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) y la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER).¹⁸

1.2.3 Reacciones de evolución de Oxígeno (OER) e Hidrógeno (HER)

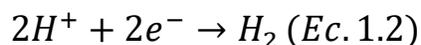
Como ya se ha venido hablando antes, son dos las reacciones que componen a la separación fotoelectroquímica del H₂O, las cuales son la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) y la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER), cuyo entendimiento resulta crucial para el progreso de los materiales fotoelectrocatalizadores en esta área¹⁹. Ambas reacciones acontecen simultáneamente y tienen lugar en el ánodo y el cátodo, respectivamente. No obstante, la OER es la reacción que restringe la eficaz separación del agua debido a su inherente cinética lenta en comparación con la HER.

La OER por si sola es una reacción que normalmente demanda un alto sobrepotencial debido a la necesidad de transferir 4e⁻, como se evidencia en la **Ec. 1.1**:



Se requiere un mínimo de potencial electroquímico, expresado en términos termodinámicos, para desencadenar la ruptura de las moléculas de agua, y dicho valor asciende a 1.24 V vs. RHE²⁰ (a condiciones estándar de temperatura y presión), el cual puede ser suministrado por una fuente de poder externa. No obstante, en la fotoelectrólisis del H₂O hacia la formación de H₂ y O₂, con frecuencia se observa un sobrepotencial elevado, asociado en gran medida a la cinética de la OER. Este incremento en el potencial necesario para llevar a cabo la reacción específica se vincula a la formación de múltiples enlaces entre la superficie electrocatalizadora y las moléculas de agua presentes en el medio, culminando en la formación del enlace O-O. Esta configuración representa principalmente la barrera energética que obstaculiza la ocurrencia de la reacción específica. La complejidad intrínseca de este proceso constituye una de las razones fundamentales que motiva la investigación de las especies responsables de su actividad catalítica.

Por otro lado, la contra reacción, la HER demanda la transferencia de solo 2e⁻ como queda en evidencia en la **Ec. 1.2**:

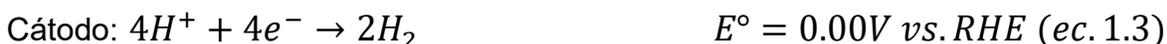


El potencial termodinámico en condiciones estándar para que ocurra la reacción HER es E°=0.0 V vs. RHE. Esta reacción es más simple que la OER en términos energéticos, sin embargo, sigue requiriendo un extra de sobrepotencial para producir especies protonadas que puedan romper la molécula de H₂O, de manera que esto influye nuevamente en la velocidad total de la reacción²¹.

1.2.4 Mecanismo de la OER y la HER

Son diferentes posibles rutas de mecanismos de reacción por las que puede desarrollarse la OER y la HER, todo dependiendo del medio elegido a llevar a cabo la reacción y del material electrocatalizador que se esté usando para llevar a cabo este proceso. Las **Ecuaciones (1.3 a 1.6)** nos ejemplifican la separación de la molécula de H₂O y como en diferentes medios, este proceso ocurrirá de diferentes maneras dependiendo el pH del electrolito.

Medio ácido (ejemplo: Ácido Clorhídrico):

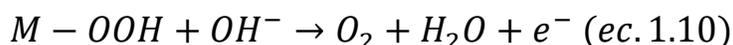
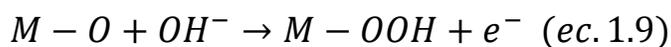
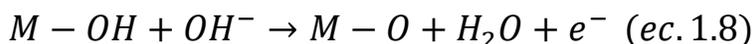
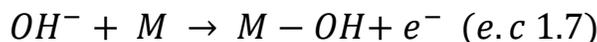


Medio básico (ejemplo: Hidróxido de Potasio)



1.2.4.1 OER

La ejemplificación de estos diferentes mecanismos de reacción nos deja claro que la OER es una reacción (hablando energéticamente), mucho más grande que la HER, requiere de un alto sobrepotencial (1.24V vs. RHE en ácidos y 0.40V vs. RHE en bases). Aunado a esto, hemos hablado de la limitación natural y práctica de alcanzar este sobrepotencial. Es vital entender que la separación fotoelectroquímica total del H₂O es catalizada por un electrocatalizador molecular en presencia de Luz Visible. Esta reacción, la OER para materiales basados en metales de transición se lleva a cabo por medio del mecanismo de evolución del adsorbato, por el cual, especies superficiales absorbidas en la superficie sufrirán las reacciones catalíticas en los sitios activos del electrocatalizador. Son los óxidos del material electrocatalizador los cuales se oxidarán para llevar a cabo este proceso²². En estos el mecanismo en medio básico se describe a continuación según el mecanismo propuesto por Krasil'shchikov²³ y es representado por Bajdich y colaboradores²⁴ (* representa un sitio activo dentro de la superficie electrocatalizadora) (**Ec. 1.7-1.10**):



La representación esquemática de estas ecuaciones para la OER en medio alcalino se muestra en la **Figura 1.1**; en esta representación de la superficie de un electrocatalizador, la absorción de iones hidroxilos (OH^-) a partir del electrolito en un sitio activo (M) del electrocatalizador es el primer paso para generar en él, el intermediario M-OH (**ec. 1.7**). Este intermediario libera su H^+ al medio y da origen a la especie M-O (**ec. 1.8**). Subsecuentemente el M-O reacciona nuevamente con el medio alcalino (OH^-) para producir la especie M-OOH (**ec. 1.9**) la cual al volver a reaccionar con OH^- finalmente pueda evolucionar a O_2 y H_2O .

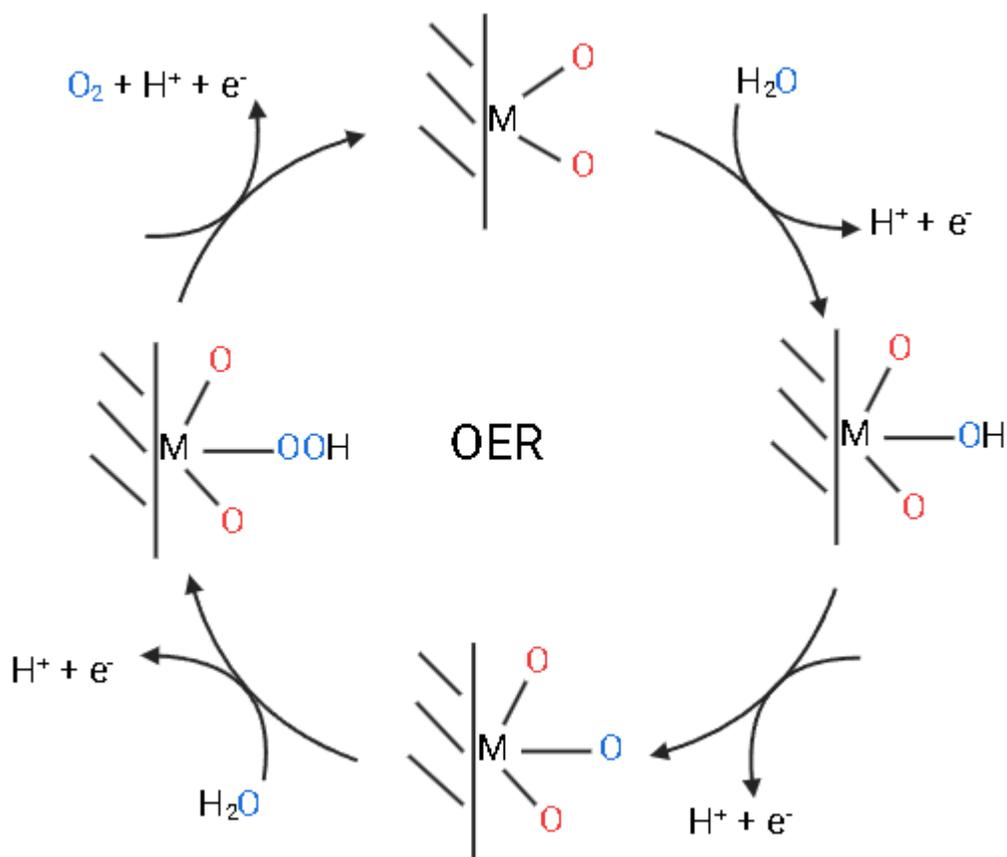


Figura 1.1: Representación del Mecanismo de Evolución de Oxígeno

1.2.4.2 HER

De las dos semirreacciones para la separación fotoelectroquímica del H₂O, la HER es sin duda la más simple de las dos, como se observa en la **Figura 1.2**: Esta ocurre en tres pasos significativos, el primero de ellos sería la adsorción de un átomo de Hidrogeno (H⁺) sobre la superficie electrocatalizadora de los materiales el cual es llamado paso de Volmer (cuya pendiente de Tafel es de 116mV Dec⁻¹), subsecuentemente se da el siguiente paso de la reacción de evolución de H₂, la cual es la desorción de la molécula de H₂ por medio de dos tipos de pasos diferentes, ya sea por una desorción tipo química (paso de Tafel, 29mV Dec⁻¹) o una desorción tipo electroquímica (paso de Heyrovsky, 39mV Dec⁻¹).²⁵

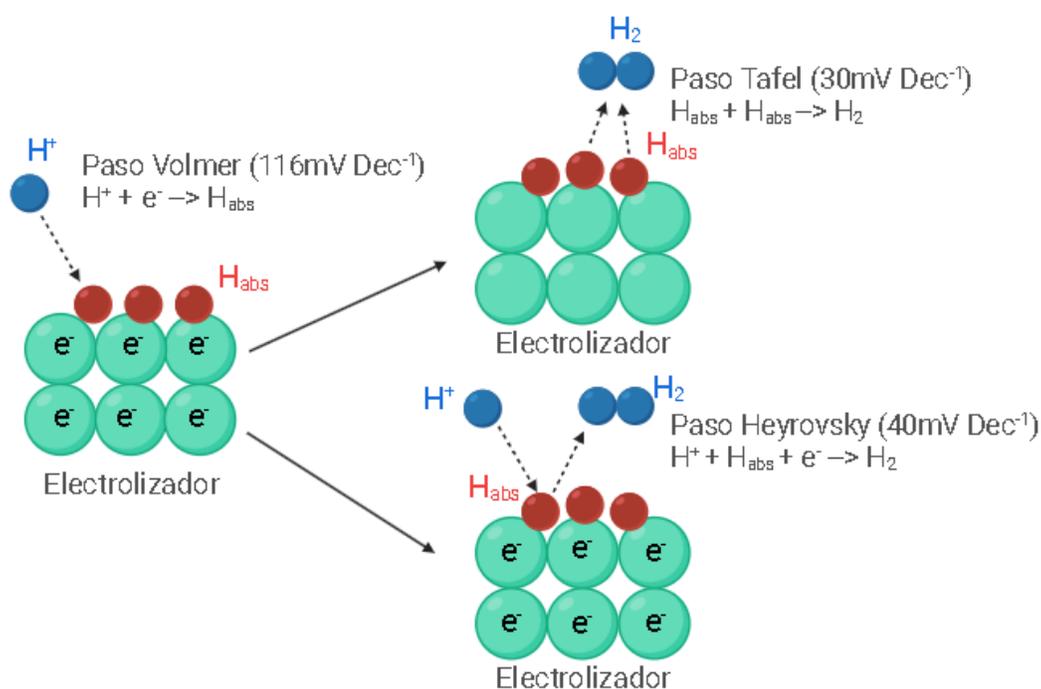


Figura 1.2: Diagrama de rutas para la HER sobre una superficie electrocatalizadora

El tipo de mecanismo que se llevó a cabo en la superficie electrocatalizadora del material dependerá fuertemente en la química de esta, así como cuestiones electrónicas inherentes del electrocatalizador en contacto con el medio electrolítico. Por lo tanto, cualquier buen electrocatalizador que funcione para la HER debe tener la capacidad de disociar las moléculas de agua absorbidas en su superficie electrocatalizadora y tener de la misma manera una buena afinidad de enlazar estos átomos (H_{abs}) y conseguir el enlace M-H para que subsecuentemente estas especies puedan evolucionar por medio de un paso químico o electroquímico en H₂.²⁶

1.2.5 Electrocatalizadores de MT's para la OER y la HER

Una de las propuestas contemporáneas para contrarrestar las limitaciones inherentes a los electrolizadores que hacen uso de metales nobles (Pt, Ru, Ir, Pd, etc) se centra en los electrocatalizadores compuestos por metales de transición (MT's) que son abundantes en la Tierra y de relativo bajo costo, como lo son el Ni, Co y Fe. Estos metales poseen características que los vuelven más asequibles y estables en entornos electrolíticos alcalinos (pH muy altos)²⁷, ya que, una electrolisis en medio alcalino resulta más económica por esta razón. A lo largo de los años, un *corpus* considerable de artículos científicos ha documentado que diferentes electrocatalizadores basados en MT's han sido probados tanto para la OER y la HER y entre los cuales a los que se les ha puesto un tremendo interés son aquellos basados en sulfuros²⁸, óxidos²⁹, seleniuros¹², nitruros³⁰, fosfuros³¹, calcogenuros³² y carburos³³ de este grupo de elementos. En adición a estos, ha sido observado que materiales basados en óxidos de MT's son excelentes para la OER como hidróxidos³⁴, oxi-hidróxidos³⁵, óxidos multimetálicos³⁶ y perovskitas³⁷. Diversos tipos de estos electrolizadores tienen el potencial de sustituir a los electrocatalizadores basados en metales nobles³⁸⁻³⁹. No obstante, muchos de estos materiales a veces no logran alcanzar un equilibrio óptimo entre rendimiento, costo y estabilidad⁴⁰.

1.2.6 Electrocatalizadores de boruros/boratos de MT's para la OER y la HER

Como estrategia a las problemáticas anteriores, las familias de boruros/boratos de MT's han tomado relevancia para procesos como la separación electroquímica del H₂O. Varios grupos de investigadores han logrado obtener materiales electrocatalizadores efectivos para la OER y la HER. La manera más correcta de hacer uso de una comparativa en el rendimiento de un electrocatalizador para la OER y la HER es comparar el sobrepotencial obtenido de una densidad de corriente de 10mA cm⁻² (η_{10})⁴¹. Ha sido observado por J. Masa y colaboradores⁴² que un eficiente electrocatalizador de Co₂B amorfo exhibió un excelente rendimiento electrocatalítico para la separación electroquímica del H₂O en un medio alcalino con 380mV y 328mV de sobrepotencial (η_{10}) para la OER y la HER, respectivamente. En adición a esto, partículas de Mo-B mostraron una mejoría en el rendimiento para la HER con un sobrepotencial (η_{10}) de 240mV y una pequeña pendiente de Tafel de 59mV dec⁻¹.⁴³ Aunado a esto, Nsanzimana y sus colaboradores⁴⁴ hicieron mejoras en el rendimiento de la OER, cuyo material de Fe₃Co₇B/CNT obtuvo un sobrepotencial (η_{10}) de 265mV y una pequeña pendiente de Tafel de 30mV dec⁻¹. Finalmente, ha sido observado por Guang y colaboradores⁴⁵, que han sido nanopartículas de NiFeB amorfas, aquellas que han obtenido hasta ahora, el mejor sobrepotencial (η_{10}) para la OER de 251mV y una pendiente de Tafel de tan solo 43

mV dec⁻¹, y que debido a su síntesis barata y alta actividad catalítica es un excelente electrocatalizador para la OER en medio alcalino.²

1.2.7 Materiales Foelectrocatalizadores y sus conceptos fundamentales

Dada la evidencia mostrada en la literatura con respecto a la mejora sustancial de electrocatalizadores de NiB en materiales fotocatalizadores tanto para la HER⁴⁶ como para la OER⁴⁷, es imperativo comprender que el estudio de estos materiales semiconductores nos brinda la oportunidad de conocer características únicas de este tipo de materiales para comprender su actividad fotoelectrocatalítica para la separación fotoelectroquímica del H₂O. En particular, los electrones de valencia en estos materiales ocupan una banda de energía, según la Teoría de Bandas, la banda de Valencia, en la cual los electrones están preparados para participar en un proceso cuando estos son excitados. Sin embargo, debido a su baja conductividad eléctrica en comparación con los metales, estos materiales están separados por lo que se conoce como una banda prohibida (*bandgap*), que separa la Banda de Valencia de su Banda de Conducción, este *bandgap* debe ser lo más pequeño posible para poder absorber una porción significativa de luz visible.

Dentro de estas bandas, es posible calcular la probabilidad de encontrar un electrón en uno de estos estados de energía cercanos (de ahí el término "banda"), lo cual está relacionado con la **Ecuación 1.11**. Esta ecuación representa la función de distribución de Fermi-Dirac y proporciona información valiosa sobre la distribución de electrones en las bandas de energía de estos materiales.

$$F(E) = \frac{n_e}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]} \quad (ec. 1.11)$$

En esta expresión, n_e , representa el número de electrones, N, corresponde al número de estados energéticos disponibles, y, finalmente, E_F , se refiere al conocido nivel de Fermi. Este último puede definirse como la probabilidad de que un electrón (e^-) pueda realizar la transición desde la Banda de Valencia hacia la Banda de Conducción.⁴⁸ Los semiconductores de naturaleza intrínseca contendrán el mismo número de electrones (e^-) en su banda de conducción que de huecos (h^+) en su banda de valencia, como se muestra en la **Ecuación 1.12**.

$$n = n_e = n_b = n_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (ec. 1.12)$$

En este contexto, E_g , representa el *bandgap* previamente mencionado. La teoría de bandas, que hemos mencionado, establece una relación con la brecha del *bandgap* entre la banda de valencia y la de conducción como una propiedad única de los

semiconductores. La concentración de portadores de carga (e^- y h^+) puede variar dependiendo del dopaje aplicado al material, determinando si el material es de tipo-n (exceso de e^-) o de tipo-p (exceso de h^+).

Otro concepto crucial en los semiconductores es el Potencial de Banda Plana (E_{fb}), que depende del tipo de semiconductor. Para un semiconductor de tipo-n, este E_{fb} se encuentra en su banda de conducción, mientras que para el tipo-p, en su banda de valencia. Comprender este concepto es esencial en la fotoelectrocatalisis, ya que este E_{fb} , cercano a la banda de valencia o conducción según el caso, al entrar en contacto con un electrolito, facilita la transferencia de electrones al electrolito si el nivel de Fermi del semiconductor es mayor en energía que el E_F del electrolito. Esto genera una deficiencia en el semiconductor, generando h^+ , lo que resulta en un equilibrio entre los portadores de carga libres y la formación de un arreglo de carga espacial en el semiconductor.

La aplicación de un potencial generará un campo eléctrico capaz de separar a los portadores de carga, y esta eficiencia de separación puede lograrse también mediante la excitación por luz solar, generando un par de e^- y h^+ . La eficiencia de este proceso depende de varias consideraciones, principalmente las propiedades del semiconductor a analizar (defectos cristalinos, morfología, actividad fotocatalítica, etc.).⁴⁹ La absorción de luz solar o fotones debe asegurar que su energía (longitud de onda) sea mayor que la Banda de Conducción, para que puedan ser excitados desde la Banda de Valencia hacia la Banda de Conducción, y así, se produzca la separación de carga.

Son los h^+ los que se desarrollan en la superficie de los electrocatalizadores para llevar a cabo, en este caso, la reacción de la OER. Superar el proceso de recombinación de carga permitirá que más huecos efectivos se utilicen para el proceso de oxidación bajo la influencia de la luz solar; aquellos huecos que no lo hagan se recombinarán con los electrones (recombinación de carga superficial).

1.2.8 Fotoelectrocatalizadores de Ni/B para la OER y la HER

Prometedoramente, ha sido observado que no solamente los boruros/boratos de Ni tienen superiores rendimientos para la OER y para la HER⁴⁵⁻⁵⁰⁻⁵¹⁻⁵², sino que también que se les ha acoplado a fotocatalizadores para mejorar el rendimiento de estos materiales tanto en la OER como en la HER. Como hicieron el grupo de Dang y colaboradores⁵³ ellos acoplaron nanopartículas de NiB con fotoánodos de Fe_2O_3 para tener un efecto benéfico en el rendimiento del semiconductor para la OER y de la misma manera Song y colaboradores⁵⁴ lograron llevar a cabo una mejora considerable en la HER bajo la irradiación de Luz Visible para fotocatalizadores de NiB/ZnCdS. Aunado a esto, varios grupos de investigadores más observaron que la incorporación de Ni-B en nano cables de Si⁵⁵ permite a este material llevar a cabo la HER incluso en condiciones de medio neutro, proponiendo que el Ni-B podría

sustituir al Pt como cocatalizador en materiales para la HER. Similarmente, este mismo material de Ni-B mejoró la eficiencia fotocatalítica del BiVO_4 ⁵⁶, indicando que la incorporación del NiB como cocatalizador puede actuar como el mejor prospecto para la sustitución de catalizadores de metales preciosos.

1.3 Problemática y justificación

Para lograr una eficiente separación fotoelectroquímica del agua, es imprescindible el desarrollo de eficientes materiales fotoelectrocatalizadores alcalinos para vencer la barrera energética que suponen la OER y la HER. De la misma manera, el entender el papel que juega la incorporación de heteroátomos como lo son el Boro en la actividad fotocatalítica de este tipo de materiales y como su química composicional de especies de NiB influye en los procesos de separación de carga en la separación fotoelectroquímica del H_2O , necesita ser estudiada. Es por esta razón que es imprescindible y es el objetivo de este trabajo de investigación, estudiar el efecto que tiene el contenido de B y tratamientos térmicos aplicados en películas delgadas de NiB electrodepositadas sobre un sustrato de FTO (SnO_2/F) en sus propiedades catalíticas y ópticas para las reacciones de la OER y la HER, así como también el estudio de sus propiedades físicas por técnicas como DRX, XPS y SEM.

1.4 Hipótesis

El incremento del contenido de B, así como un tratamiento térmico en películas de NiB electrodepositadas sobre FTO, tendrá un efecto positivo en la actividad electrocatalítica (en la OER y HER) y en las propiedades ópticas de las películas de NiB, debido a la generación de diferentes composiciones morfológicas y superficiales.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Sintetizar películas delgadas de NiB, con variados contenidos de boro y diversos tratamientos térmicos, sobre sustratos de FTO, con miras a su desempeño como fotoelectrocatalizadores eficientes en las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno. Además, se busca conferirles actividad óptica en la región visible del espectro solar.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar películas delgadas de NiB mediante una concentración específica en el baño electrolítica de DMAB de 5g/L, sometiéndolas a la evaluación electrocatalítica para la OER y la HER bajo diversos tratamientos térmicos de 400°C y 480°C, así como sin tratamiento térmico. Además de estudiar sus propiedades físicas.
- Generar películas delgadas de NiB con distintos contenidos de B en su superficie, procediendo a la evaluación exhaustiva de su composición química y superficial, morfologías y propiedades físicas y actividades electrocatalíticas para la OER y la HER mediante el empleo de LSV y el análisis de sus pendientes de Tafel.
- Investigar el impacto de la influencia del Boro en el tipo de dopaje de las películas de NiB, así como el efecto de este en sus propiedades ópticas y fotoelectrocatalíticas para la OER y la HER en vistas de llevar a cabo la separación fotoelectroquímica del agua.

1.6 Referencias

- ¹ Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- ² Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. E., & Kassim, M. B. (2015). Hydrogen from photo-catalytic water splitting Process: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 43, 599-610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>
- ³ Cook, T. R., Dogutan, D. K., Reece, S. Y., Surendranath, Y., Teets, T. S., & Nocera, D. G. (2010). Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds. *Chemical Reviews*, 110(11), 6474-6502. <https://doi.org/10.1021/cr100246c>
- ⁴ Tollefson, J. (2010). Hydrogen vehicles: fuel of the future? *Nature*, 464(7293), 1262-1264. <https://doi.org/10.1038/4641262a>
- ⁵ Peter, L. M. (2012b). Energetics and Kinetics of light-driven oxygen evolution at semiconductor electrodes: the example of Hematite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(2), 315-326. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1957-3>
- ⁶ Schalenbach, M., Žeradjanin, A. R., Kasian, O., Cherevko, S., & Mayrhofer, K. J. J. (2018). A perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in alkaline and Acidic technology. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(2), 1173-1226. <https://doi.org/10.20964/2018.02.26>
- ⁷ Dincă, M., Surendranath, Y., & Nocera, D. G. (2010). Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(23), 10337-10341. <https://doi.org/10.1073/pnas.1001859107>
- ⁸ Vesborg, P. C. K., Seger, B., & Chorkendorff, I. (2015b). Recent development in hydrogen evolution reaction catalysts and their practical implementation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(6), 951-957. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00306>
- ⁹ Hansen, J. N., Prats, H., Toudahl, K. K., Secher, N. M., Chan, K., Kibsgaard, J., & Chorkendorff, I. (2021). Is there anything better than PT for HER? *ACS Energy Letters*, 6(4), 1175-1180. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00246>
- ¹⁰ Schalenbach, M., Žeradjanin, A. R., Kasian, O., Cherevko, S., & Mayrhofer, K. J. J. (2018b). A perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in alkaline and Acidic technology. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(2), 1173-1226. <https://doi.org/10.20964/2018.02.26>

-
- 11 Schalenbach, M., Tjarks, G., Carmo, M., Lueke, W., Mueller, M., & Stolten, D. (2016). Acidic or alkaline? towards a new perspective on the efficiency of water electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(11), F3197-F3208. <https://doi.org/10.1149/2.0271611jes>
- 12 Gupta, S., Patel, M., Miotello, A., & Patel, N. (2019d). Metal Boride-Based Catalysts for Electrochemical Water-Splitting: A review. *Advanced Functional Materials*, 30(1). <https://doi.org/10.1002/adfm.201906481>
- 13 Li, L., Deng, Z., Yu, L., Lin, Z., Wang, W., & Yang, G. (2016). Amorphous transitional metal borides as substitutes for PT cocatalysts for photocatalytic water splitting. *Nano Energy*, 27, 103-113. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.054>
- 14 Kärkäs, M. D., Verho, O., Johnston, E. V., & Åkermark, B. (2014). Artificial photosynthesis: molecular systems for catalytic water oxidation. *Chemical Reviews*, 114(24), 11863-12001. <https://doi.org/10.1021/cr400572f>
- 15 Dasgupta, S., Brunshwig, B. S., Winkler, J. R., & Gray, H. B. (2013). Solar Fuels Editorial. *Chemical Society Reviews*, 42(6), 2213. <https://doi.org/10.1039/c3cs90016a>
- 16 Chow, J., Kopp, R. J., & Portney, P. R. (2003). Energy resources and global development. *Science*, 302(5650), 1528-1531. <https://doi.org/10.1126/science.1091939>
- 17 Zhu, J., & Zäch, M. (2009). Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14(4), 260-269. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.003>
- 18 Jang, J. S., Kim, H. G., & Lee, J. S. (2012). Heterojunction Semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis Today*, 185(1), 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008>
- 19 Jiao, Y., Zheng, Y., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chemical Society Reviews*, 44(8), 2060-2086. <https://doi.org/10.1039/c4cs00470a>
- 20 Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*. <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BA50442784>
- 21 Subbaraman, R., Tripković, D., Strmčnik, D., Chang, K., Uchimura, M., Paulikas, A. P., Stamenković, V. R., & Marković, N. M. (2011). Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring $\text{Li} + \text{-Ni(OH)}_2$ -PT interfaces. *Science*, 334(6060), 1256-1260. <https://doi.org/10.1126/science.1211934>

22 S. Yuan, X. Duan, J. Liu, Y. Ye, F. Lv et al., Recent progress on transition metal oxides as advanced materials for energy conversion and storage. *Energy Storage Mater.* 42, 317–369 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.007>

23 A.I. Krasil'shchikov, On the intermediate stages of anodic oxygen evolution, *Zh. Fiz. Khim.* 37 (1963) 531–537

24 Bajdich, M.; García Mota, M.; Vojvodic, A.; Nørskov, J.K.; Bell, A.T. Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 13521–13530.

25 Mahmood, N., Yao, Y., Zhang, J., Pan, L., Zhang, X., & Zou, J. (2017). Electrocatalysts for hydrogen Evolution in alkaline electrolytes: Mechanisms, challenges, and Prospective solutions. *Advanced Science*, 5(2). <https://doi.org/10.1002/advs.201700464>

26 Wang, J., Qiu, T., Xu, C., Lu, Y., & Yang, W. (2015). N-doped carbon@Ni–Al₂O₃ nanosheet array@Graphene oxide composite as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 293, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.080>

27 Schalenbach, M., Tjarks, G., Carmo, M., Lueke, W., Mueller, M., & Stolten, D. (2016). Acidic or alkaline? towards a new perspective on the efficiency of water electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(11), F3197–F3208. <https://doi.org/10.1149/2.0271611jes>

28 Wang, F., Shifa, T. A., Zhan, X., Huang, Y., Liu, K., Cheng, Z., Jiang, C., & He, J. (2015). Recent advances in transition-metal dichalcogenide based nanomaterials for water splitting. *Nanoscale*, 7(47), 19764–19788. <https://doi.org/10.1039/c5nr06718a>

29 Zhu, Y. P., Ma, T., Jaroniec, M., & Qiao, S. (2016). Self-Templating synthesis of hollow CO₃O₄ microtube arrays for highly efficient water electrolysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(5), 1324–1328. <https://doi.org/10.1002/anie.201610413>

30 Jia X, Zhao Y, Chen G, Shang L, Shi R, Kang X, et al. Ni₃FeN nanoparticles derived from ultrathin NiFe-layered double hydroxide nanosheets: an efficient overall water splitting electrocatalyst. *Adv Energy Mater* 2016;6:1502585.

-
- 31 Xiao, P., Chen, W., & Wang, X. (2015). A review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials*, 5(24). <https://doi.org/10.1002/aenm.201500985>
- 32 Guan, C., Liu, X., Elshahawy, A. M., Zhang, H., Wu, H., Pennycook, S. J., & Wang, J. (2017). Metal–organic framework derived hollow COS₂ nanotube arrays: an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Nanoscale horizons*, 2(6), 342-348. <https://doi.org/10.1039/c7nh00079k>
- 33 Yu, P., Wang, F., Shifa, T. A., Zhan, X., Lou, X., Xia, F., & He, J. (2019b). Earth Abundant Materials Beyond Transition Metal dichalcogenides: A focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 58, 244-276. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.017>
- 34 Anantharaj, S., Karthick, K., & Kundu, S. (2017). Evolution of Layered Double Hydroxides (LDH) as High performance water oxidation electrocatalysts: A review with insights on structure, activity and mechanism. *Materials Today Energy*, 6, 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.07.016>
- 35 Lyons, M. E. G., Doyle, R. L., Browne, M. P., Godwin, I., & Rovetta, A. (2017). Recent developments in electrochemical water oxidation. *Current Opinion in Electrochemistry*, 1(1), 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2016.12.005>
- 36 Sayeed, A., & O'Mullane, A. P. (2017b). Electrocatalytic water oxidation at amorphous trimetallic oxides based on FECONIOX. *RSC Advances*, 7(68), 43083-43089. <https://doi.org/10.1039/c7ra07995h>
- 37 Kim, J. S., Kim, B., Kim, H., & Kang, K. (2018). Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction. *Advanced Energy Materials*, 8(11). <https://doi.org/10.1002/aenm.201702774>
- 38 Zeng, M., & Li, Y. (2015). Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 3(29), 14942-14962. <https://doi.org/10.1039/c5ta02974k>
- 39 Suen, N. T., Hung, S., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y., & Chen, H. M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen Evolution Reaction: recent development and future Perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 337-365. <https://doi.org/10.1039/c6cs00328a>
- 40 Gupta, S., Patel, M., Miotello, A., & Patel, N. (2019c). Metal Boride-Based Catalysts for Electrochemical Water-Splitting: A review. *Advanced Functional Materials*, 30(1). <https://doi.org/10.1002/adfm.201906481>
- 41 McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2013b). Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction.

Journal of the American Chemical Society, 135(45), 16977-16987.

<https://doi.org/10.1021/ja407115p>

⁴² Masa, J., Weide, P., Peeters, D., Sinev, I., Xia, W., Sun, Z., Somsen, C., Mühler, M., & Schuhmann, W. (2016b). Amorphous cobalt boride (CO₂B) as a highly efficient nonprecious catalyst for electrochemical water splitting: oxygen and hydrogen evolution. *Advanced Energy Materials*, 6(6).

<https://doi.org/10.1002/aenm.201502313>

⁴³ Vrubel, H., & Hu, X. (2012). Molybdenum boride and carbide catalyze hydrogen evolution in both acidic and basic solutions. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(51), 12703-12706. <https://doi.org/10.1002/anie.201207111>

⁴⁴ Nsanzimana, J. M. V., Gong, L., Dangol, R., Reddu, V., Jose, V., Xia, B. Y., Yan, Q., Lee, J., & Wang, X. (2019). Tailoring of metal boride morphology via Anion for efficient water oxidation. *Advanced Energy Materials*, 9(28).

<https://doi.org/10.1002/aenm.201901503>

⁴⁵ Liu, G., He, D., Yao, R., Zhao, Y., & Li, J. (2018). Amorphous NIFEB nanoparticles realizing highly active and stable oxygen evolving reaction for water splitting. *Nano Research*, 11(3), 1664-1675. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1783-0>

⁴⁶ Yang, Q., Yu, L., Zhao, X., Wang, Y., Hong, Z., & Zhang, Y. (2022). Highly stable Γ -NiOOH/ZnCdS photocatalyst for efficient hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(64), 27516-27526.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.093>

⁴⁷ Li, L., Li, Y., & Liu, Z. (2020). Oxygen evolution activity on NiOOH catalysts: Four-Coordinated Ni cation as the active site and the hydroperoxide mechanism. *ACS Catalysis*, 10(4), 2581-2590. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04975>

⁴⁸ Zoski, C. G. (2007). *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier.

⁴⁹ Sankir, N. D., & Sankir, M. (2018). *Photoelectrochemical solar cells*.

⁵⁰ Liang, Y., Sun, X., Asiri, A. M., & He, Y. (2016b). Amorphous Ni-B Alloy nanoparticle film On Ni Foam: rapid alternately dipping deposition for efficient overall water splitting. *Nanotechnology*, 27(12), 12LT01.

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/12/12lt01>

⁵¹ Zeng, M., Wang, H., Zhao, C., Wei, J., Qi, K., Wang, W., & Bai, X. (2016). Nanostructured amorphous nickel boride for High-Efficiency electrocatalytic hydrogen evolution over a broad pH range. *ChemCatChem*, 8(4), 708-712.

<https://doi.org/10.1002/cctc.201501221>

-
- ⁵² Zhang, P., Wang, M., Yang, Y., Yao, T., Han, H., & Sun, L. (2016b). Electroless plated Ni–B films as highly active electrocatalysts for hydrogen production from water over a wide pH range. *Nano Energy*, 19, 98-107. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.020>
- ⁵³ K. Dang, T. Wang, Ch. Li, J. Zhang, Sh. Liu, J. Gong, Improved oxygen evolution kinetics and surface states passivation of Ni-Bi Co-catalyst for a hematite photoanode, *Engineering* 3 (2017) 285–289, <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.005>.
- ⁵⁴ L. Song, Sh. Zhang, D. Liu, Sh. Sun, J. Wei, High-performance hydrogen evolution of NiB/ZnCdS under visible light irradiation, *Inter. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 8234–8242, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.029>.
- ⁵⁵ Sun, K., Shen, S., Liang, Y., Burrows, P. E., Mao, S. S., & Wang, D. (2014). Enabling silicon for Solar-Fuel production. *Chemical Reviews*, 114(17), 8662-8719. <https://doi.org/10.1021/cr300459q>
- ⁵⁶ Dang, K., Chang, X., Wang, T., & Gong, J. (2017). Enhancement of photoelectrochemical oxidation by an amorphous nickel boride catalyst on porous BiVO₄. *Nanoscale*, 9(42), 16133-16137. <https://doi.org/10.1039/c7nr06636h>

Capítulo 2 TÉCNICAS UTILIZADAS Y PARÁMETROS EXPERIMENTALES

El análisis de todos los experimentos realizados se llevó a cabo en un sistema de celda electroquímica de tres electrodos, manteniendo una temperatura constante de 25°C mediante un recirculador de agua Termostato/Criostato Cole Parmer. Con el propósito de desoxigenar la celda, se realizó un burbujeo de nitrógeno en la disolución electrolítica durante 30 minutos antes de cada experimento, y esta condición se mantuvo durante toda la duración de estos. Para garantizar condiciones de perturbación dentro de la celda electroquímica, se implementó una caja de Faraday tanto para las mediciones en condiciones normales como para las mediciones de impedancia.

2.1 Materiales

2.1.1 Electrodo

Electrodos de trabajo

Se utilizó como electrodos de trabajo para la deposición electroquímica del material electrocatalizador un electrodo de vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, Fluorine doped Tin Oxide coated glass, Sigma-Aldrich) cuya resistividad reportada por el fabricante es de $\sim 7\Omega/\text{cm}^2$. A estos electrodos se les cortó para que tuvieran un tamaño de 2cm de largo x 1cm de ancho y el área expuesta en la disolución electrolítica sería de 1cm^2 siendo está el área geométrica expuesta en la disolución electrolítica. Una tratamiento de limpieza fue necesario para poder llevar acabo la electrodeposición electroquímica sobre estos vidrios conductores, cuyo proceso fue ultrasonicar los electrodos en las siguientes disoluciones: 10min en Isopropanol, 10min en acetona, 1min en HCl al 6% y por último hacer un lavado constante con agua desionizada ($18\text{M}\Omega/\text{cm}^2$) y sonicar durante 10min más; finalmente los electrodos son llevados a un tratamiento térmico a 450°C durante 20min, son guardados para su uso y usados el mismo día de su limpieza.¹

Electrodo de referencia y contraelectrodo

Para cada experimento se utilizó como electrodo de referencia al electrodo de saturado de calomelanos (SCE, Saturated Calomel Electrode, KCl Sat.) (OrigaLys Electrochem) cuyo potencial de referencia es de +0.244V vs. SHE a una temperatura de 25°C. Como contraelectrodo una barra de grafito fue utilizada.

2.1.2 Adquisición de datos

Los experimentos electroquímicos fueron realizados utilizando un potencióstato/galvanostato (Biologic modelo SP-150). El software utilizado para el control del potencióstato y su adquisición de datos fue EC-Lab V11.36.

2.1.3 Reactivos

Diferentes estudios en diferentes medios electrolíticos fueron llevados a cabo. Las características de los reactivos utilizados para preparar a estas disoluciones se muestran en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1: Reactivos utilizados para la preparación del baño electrolítico y el medio electrolizador

Reactivo	Fórmula química	Proveedor	Pureza / %	Masa Molar/ g/mol
Cloruro de Níquel	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	99.9	237.69
Ácido bórico	H_3BO_3	Sigma-Aldrich	99.5	61.83
Cloruro de Potasio	KCl	J.T. Baker	99.9	74.55
Borano Dimetilamina	$C_2H_{10}BN$	Sigma-Aldrich	97.0	58.92
Hidróxido de Potasio	KOH	J.T Baker	98.1	40.00

2.2 Técnicas Electroquímicas y fotoelectroquímicas

Se emplearon diversas técnicas electroquímicas con el propósito de estudiar los sistemas electroquímicos utilizados en la síntesis de los electrodos de trabajo. Posteriormente, se procedió a evaluar sus propiedades electrocatalíticas y fotoelectroquímicas. A continuación, se presentan algunas de las técnicas empleadas: Voltamperometría Lineal, Voltamperometría Cíclica, Cronoamperometría, Cronopotenciometría, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, OCP Iluminado, entre otras.²

2.2.1 Voltamperometría Lineal y Cíclica.

La aplicación de la Voltamperometría Cíclica (CV, *Cyclic Voltamperometry*) resulta crucial, siendo una técnica ampliamente utilizada en el estudio de diversos sistemas electroquímicos, como la electrodeposición de un metal en un sustrato. La CV proporciona información detallada sobre el proceso electroquímico bajo evaluación, las condiciones experimentales empleadas y la capacidad de monitorear en tiempo real los procesos redox de transferencia de carga en la doble capa electroquímica, así como su termodinámica y cinética. La CV nos permite definir el rango de potencial en el cual llevaremos a cabo nuestras investigaciones. La perturbación en forma de potencial se aplica de manera que se establece el E_1 como el potencial inicial, del cual, al alcanzar el E_2 como potencial final, invertirá nuevamente el potencial hacia el E_1 tantas veces como se desee.

Este potencial aplicado de forma lineal se conoce como velocidad de barrido (v), cuya magnitud se expresa en mVs^{-1} . La perturbación, al ser un potencial, genera una respuesta en forma de corriente. La curva resultante, que representa la relación entre la corriente y el potencial, se denomina voltamperograma.

La Voltamperometría Lineal, al igual que la Cíclica, efectúa una perturbación en el sistema mediante la aplicación de un potencial a una velocidad de barrido constante. En este caso, el E_1 es fijo y se alcanza el E_2 sin invertir el potencial nuevamente a E_1 , marcando así el fin del experimento. El gráfico resultante de corriente versus potencial es comúnmente conocido como *curva de polarización*.

2.2.2 Cronoamperometría

Para investigar la estabilidad de los materiales electrocatalizadores en un medio electrolítico, se ha empleado la técnica de Cronoamperometría. Esta técnica, caracterizadas por aplicar perturbaciones constantes en términos de potencial, permite estudiar la respuesta del sistema en función del tiempo. Las curvas resultantes de este análisis representan la relación entre la corriente y el tiempo en caso de la Cronoamperometría (de ahí su nombre a la técnica).

2.2.3 Espectroscopía de impedancia Electroquímica

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) emerge como una herramienta de gran utilidad para el estudio detallado del comportamiento de sistemas electroquímicos. Su función principal reside en la obtención de información crucial sobre la impedancia del sistema, comprendiendo tanto la resistencia como la capacitancia, en relación con la frecuencia y el potencial aplicado. Este enfoque permite desentrañar procesos que transcurren a distintas velocidades en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. En el contexto de esta tesis, la técnica de EIS se empleó para la determinación del potencial de banda plana de los materiales electrocatalizadores.

Mott-Schottky

A través de un análisis de impedancia en diferentes rangos de potencial, se deriva la relación de Mott-Schottky (**Ec. 2.1**). La fórmula asociada nos brinda la capacidad de determinar, mediante mediciones de impedancia, la cantidad del Número de donadores (N_D) del fotoelectrocatalizador, así como su potencial de banda plana (E_{fb}).³

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - V_{fb} - \frac{k_b T}{e} \right) \quad (\text{ec. 2.1})$$

En la ecuación C y A serían la capacitancia interfacial del electrocatalizador y el área de este, respectivamente, ϵ sería la constante dieléctrica del electrocatalizador, ϵ_0

siendo la permitividad del vacío, E el potencial aplicado, k_b siendo la constante de Boltzmann, T la temperatura y e la carga de un electrón transferido en el proceso. N_D , puede ser obtenido de la a partir de la zona lineal de las pendientes de Mott-Schottky y la intercepción de tiene C^{-2} con el eje de las abscisas sería el potencial de banda plana para ese potencial dado.

2.2.4 OCP Iluminado

La técnica del Potencial a Circuito Abierto Iluminado (OCP, Open Circuit Potential) emerge como un recurso esencial para la caracterización fotoelectroquímica. Este potencial se registra cuando el electrocatalizador alcanza el equilibrio con el electrolito. Se relaciona estrechamente con los procesos de redistribución de las cargas superficiales del material. En presencia de luz, la absorción de fotones conlleva a la generación de pares electrón-hueco, lo que compensa la carga y orienta las bandas del material.⁴ El OCP se registra en distintas condiciones, tanto en oscuridad como bajo iluminación. Si se observa una respuesta del OCP a la luz, exhibirá una fotoactividad diferente al serle aplicado un potencial externo.

2.2.5 Voltamperometría y cronoamperometría Iluminadas

Estas técnicas, al igual que las convencionales, posibilitan la evaluación del rendimiento del material electrocatalizador en condiciones distintas a las de oscuridad. Las mediciones se llevan a cabo en condiciones potencioestáticas y con iluminación constante durante la voltamperometría, y en la cronoamperometría, la iluminación se interrumpe y reanuda periódicamente. Esto proporciona una rápida evidencia de la fotoelectroactividad que exhibirá el fotoelectrocatalizador.⁴

2.3 Técnicas complementarias

Conocer propiedades adicionales, tales como las morfologías, las fases cristalográficas, especies superficiales, perfiles composicionales y propiedades ópticas, es esencial para una caracterización física integral de los electrocatalizadores. Con este propósito, se emplearon diversas técnicas, como la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*), Difracción de Rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectrometry*), Espectrometría de Descarga de Plasma (GDS, *Glow Discharge Plasma*) y Espectroscopía de UV-Vis.

2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica superficial que permite el estudio de la morfología de la muestra con una mucha mayor precisión que lo que sería un microscopio óptico. Las imágenes que han sido obtenidas en esta tesis fueron tomadas con un Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-6510LV. Cada electrodo fue previamente recubierto con una capa de oro de 9nm para asegurar la

mayor conductividad de la superficie y poder obtener mejores imágenes para su estudio.

2.3.2 Difracción de Rayos X

La Técnica de Difracción de Rayos X es una de las técnicas más útiles para la identificación cualitativa de las fases cristalinas que puedan estar presentes en el electrocatalizador; esta técnica permite por medio de un haz rasante determinar todo tipo de estructuras cristalinas con un ángulo de incidencia de 2° usando radiación de Cu-K α ($\lambda\alpha=1.5406\text{\AA}$) con un paso de 0.045° a una velocidad de 0.6° por minuto en lo que sería un Difractómetro Bruker D8 Advance.

2.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

La técnica de Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X es una técnica poderosa usada para la caracterización de electrocatalizadores, especialmente superficies. Basada en el efecto fotoelectroquímico, esta técnica permite analizar algunos cuantos nanómetros encontrando la composición química del material, identificando diferentes energías de enlaces entre los elementos y cuantificar sus concentraciones. De la misma manera, se puede obtener información acerca de los estados de oxidación de los elementos características por sus energías de enlace características únicas para cada especie.

2.3.4 Espectrometría de Descarga de Plasma

La espectrometría de Descarga de Plasma es una técnica utilizada para caracterizar y cuantificar las capas del material (composición elemental) al ser “taladrado” con gas argón, donde los iones positivos del gas son acelerados hacia esta superficie a analizar (cátodo) causando la erosión y atomización de la superficie. Al ser erosionada, estos átomos abandonan la superficie y se incorporan junto con el plasma y al ser ionizados estos iones pasan por un espectrofotómetro de masas donde pueden ser identificados.

Cada perfil de profundidad de los electrocatalizadores fue obtenido usando un GD-Profilometer 2, Horiba, en modo de pulso con las siguientes condiciones: Presión de 500Pa, una Potencia de 35W, una Frecuencia de 3000 Hz y con un ciclo de trabajo de 0.25.

2.3.5 Espectroscopía de UV-Vis

La espectroscopía de UV-Vis permite obtener información muy útil acerca de la estructura electrónica, propiedades ópticas y band gaps características de los materiales. Al hacer uso de la radiación Ultravioleta y visible nos permite observar que moléculas que contengan electrones de tipo π o n puedan ser excitados a sus orbitales moleculares de más alta energía. Este tipo de transiciones de energía son características para cada tipo de compuesto y se presentan a una absorción que se

conoce como máxima que estará ubicada a una longitud de onda determinada, llevándonos a detectar que cada tipo de transición de $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow n^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$.

Los espectros de absorción característicos de todos los electrocatalizadores en este trabajo fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-Vis Lambda XLS+ con un paso de 1nm.

2.4 Referencias

¹ Becerril-Estrada, V., González, L. M., Valdez-Nava, J. I., Vázquez-Arenas, J., Lara, R. H., Lartundo Rojas, L., Manríquez, J., Sepúlveda-Guzmán, S., Ortega, R., Méndez-Albores, A., & Trejo, G. (2023). Effects of heat treatment temperature on the morphology, composition, and electrocatalytic properties of electrodeposited NIB thin films towards OER. *Electrochimica Acta*, 444, 141968.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141968>

² McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977-16987.

<https://doi.org/10.1021/ja407115p>

³ Chen, Z., Dinh, H. N., & Miller, E. L. (2013). Photoelectrochemical water splitting. *En SpringerBriefs in energy*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>

⁴ Bedoya-Lora, F. E., Holmes-Gentle, I., & Hankin, A. (2021). Electrochemical techniques for photoelectrode characterisation. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100463. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100463>

Capítulo 3 EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS ELECTROCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NIB ELECTRODEPOSITADAS SOBRE FTO

3.1 Caracterización del Baño Electrolítico

3.1.1 Preparación del baño electrolítico

Se hizo un estudio electroquímico a partir de la disolución del baño electrolítico cuya composición es: 0.32 M H_3BO_3 en 2.8 M KCl con 0.14M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y Borano Dimetilamina (DMAB) a una concentración de $5g/L^2$, $pH=5.0 \pm 0.2$; $T= 25^\circ C$.

El nivel de acidez (pH) fue regulado mediante el empleo de una disolución de $NaOH$ 0.1 M, cuando fuera necesario. El baño electrolítico se preparó utilizando agua desionizada con una resistividad de $18M\Omega \cdot cm$. Todos los reactivos empleados en el baño electrolítico poseen pureza analítica (Sigma-Aldrich). Se implementó un sistema de celda electroquímica compuesto por tres electrodos como lo descrito en la sección de *Electrodo de referencia y contraelectrodo* del capítulo 2, como se ilustra en la **Figura 3.1**.

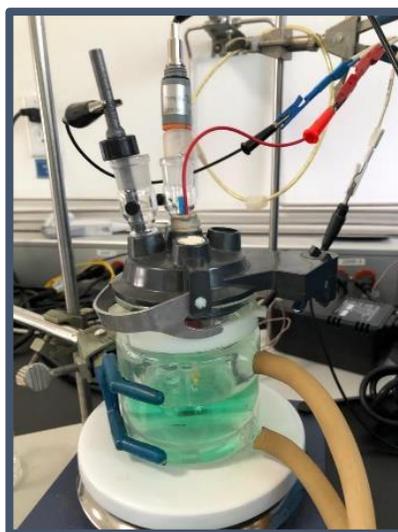


Figura 3.1: Arreglo de celda de tres electrodos con el baño electrolítico para obtener electrodepósitos de NiB (WE: FTO, CE: Barra de Grafito, REF: SCE)

3.1.2 Estudio Termodinámico del baño electrolítico para la electrodeposición de películas delgadas de NiB

Previo a la realización de cualquier estudio electroquímico, es imprescindible adquirir un entendimiento exhaustivo de la termodinámica del sistema, específicamente del baño electrolítico. Este conocimiento profundo resulta fundamental para desentrañar la química inherente al sistema y discernir las

especies de iones metálicos que pueden estar presentes en las condiciones experimentales aplicadas. Este enfoque proporcionará una base sólida para el análisis, permitiendo una identificación precisa de las especies químicas presentes en el sistema y una formulación más precisa de aquellas que interactúan con el sustrato, contribuyendo al potencial de circuito abierto (E_{oc}).¹

Con el propósito de identificar con precisión las especies químicas presentes de complejos de Ni^{2+} bajo las condiciones experimentales (0.32 M H_3BO_3 en 2.8 M KCl con 0.14M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y DMAB 5g/L, $pH=5.0 \pm 0.2$; $T=25^\circ C$) establecidas se requiere la construcción de un *Diagrama de Pourbaix* (E vs pH). Este enfoque se revela fundamental, ya que proporciona una comprensión detallada de la composición del baño electrolítico en distintas condiciones operativas, tales como variaciones de pH y concentración.

La elaboración de un *diagrama de Pourbaix* se llevó a cabo mediante el empleo del software *Medusa*, reconocido por su capacidad para construir diagramas de zonas de predominio. Para este propósito, el software dispone de una base de datos exhaustiva que abarca todos los complejos posibles y las constantes de formación de las especies del sistema bajo estudio. En el caso específico de esta investigación, se incluyeron todos los complejos potenciales de Ni (II), Cl^- , H_3BO_3 , y H_2O . No se hallaron datos registrados en la literatura ni en la base de datos de *Medusa* referentes a las constantes de formación de complejos de Ni (II) y DMAB.

El *diagrama de Pourbaix* resultante, generado por el software *Medusa* y considerando todos los reactivos excepto el DMAB, se presenta en la **Figura 3.2**.

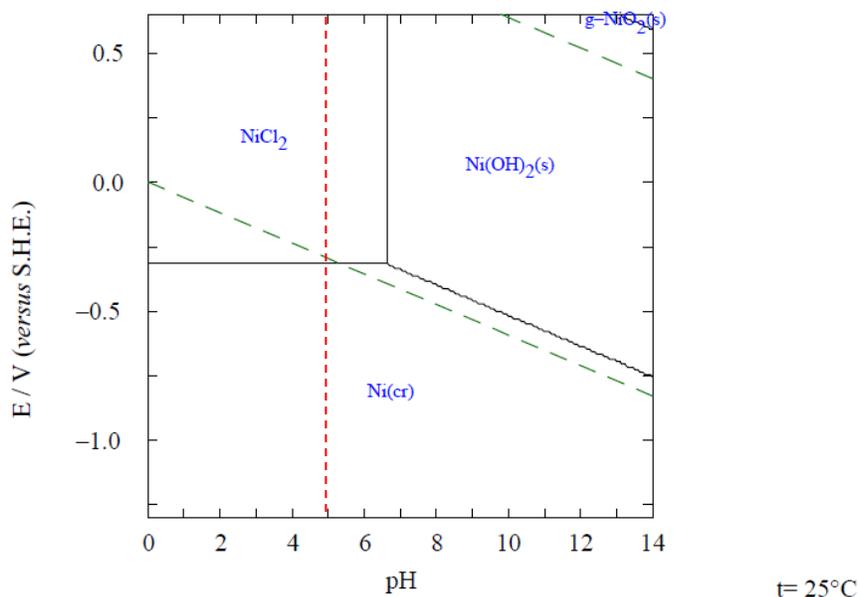


Figura 3.2: Diagrama de Pourbaix para el sistema Ni (II)/Ni (0)/Cl⁻/H₃BO₃/H₂O

En el diagrama mostrado en la **Figura 3.2**, se aprecia que bajo una condición operativa donde el pH se mantiene constante en 5, es factible discernir el equilibrio

de reducción entre el complejo de $NiCl_2$ y Ni^0 (**ecuación 3.1**). En este escenario, se evidencia un potencial formal aparente $E^{\circ'} = -0.310$ V respecto al electrodo estándar de hidrógeno (S.H.E, Estándar Hydrogen Electrode).



Transformando el potencial $E^{\circ'} = -0.310$ V vs. S.H.E a un potencial de referencia respecto a la escala del electrodo de Reversible de Hidrogeno (RHE, Reversible Hydrogen Electrode) mediante la **ecuación 3.2**, se obtiene un valor para el potencial normal aparente en este equilibrio de reducción, siendo $E^{\circ'} = -0.015$ V respecto a RHE.

$$E_{(V\ vs\ RHE)} = E_{(V\ vs\ S.H.E)} - \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot pH \quad (ec.\ 3.2)$$

Este potencial concuerda con el observado en estudios voltamperométricos de níquel en un entorno de cloruros, donde el potencial de "sobrecruce" se aproxima al valor teórico calculado en los procesos de electrocristalización del níquel en medio ácido.³ Por ende, en un baño electrolítico bajo estas condiciones experimentales, la especie que experimentará la reducción sobre el sustrato será el $NiCl_2$.

3.1.3 Análisis Electroquímico del Baño Electrolítico sobre el FTO

Se llevó a cabo un estudio de Voltamperometría Cíclica (CV, *Cyclic Voltammetry*) con el propósito de determinar la ventana de trabajo del sistema del Baño Electrolítico de NiB sobre el sustrato (FTO, SnO_2/F), manteniendo una temperatura constante de 25 °C. Se realizaron variaciones en las velocidades de barrido de potencial, abarcando desde 20 mVs^{-1} hasta 100 mVs^{-1} , con una ventana de trabajo que se extendió desde -0.661 V vs. RHE hasta 1.189 V vs. RHE. En la **Figura 3.3**

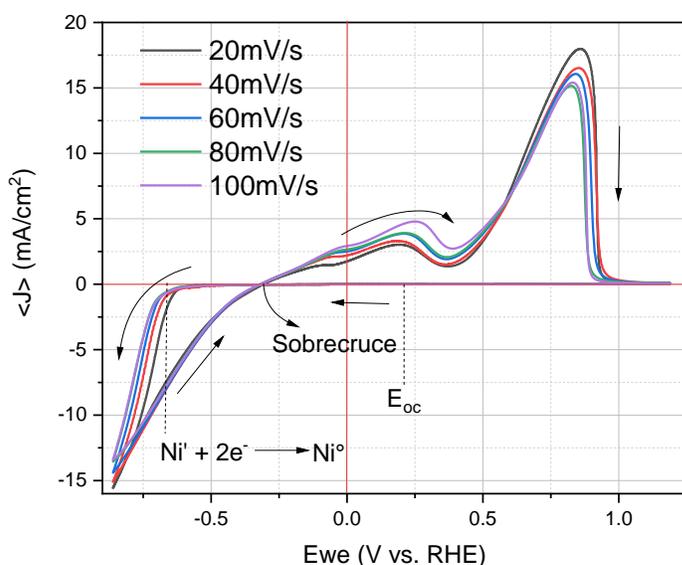


Figura 3.3: Estudios de Voltamperometría Cíclica de una disolución 0.32M H_3BO_3 en 2.8 M KCl con 0.14M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y DMAB 5g/L sobre un electrodo de FTO a diferentes velocidades de barrido

se presenta el estudio voltamperométrico destinado a la electrodeposición del NiB (DMAB 5g/L) sobre FTO.

El barrido de potencial se inició desde el potencial de circuito abierto ($E_{oc} = 0.21V$ vs RHE $\pm 0.02 V$), en sentido catódico (potenciales más negativos). Conforme a la anterior Figura, la deposición electroquímica del NiB en el FTO ocurre a un potencial mínimo de deposición electroquímica, específicamente $-0.661 V$ vs. RHE. A partir de este potencial lo suficientemente negativo, se supera la barrera energética para iniciar el proceso de nucleación, lo que se traduce en un aumento en la densidad de corriente.

El estudio revela que la electrodeposición del NiB sobre el FTO requiere de la aplicación de un sobrepotencial, fenómeno observado en investigaciones previas relacionadas con la deposición electroquímica de metales en materiales semiconductores, que demandan un elevado sobrepotencial.⁴⁻⁵ A $-0.661 V$ vs RHE, el potencial se invierte y el barrido cambia su dirección a potenciales más positivos (sentido anódico). De esta manera, se aprecia un "sobrecruce" a un potencial de $-0.317 V$ vs RHE entre las corrientes catódica y anódica, característico de la formación de una nueva fase, en este caso, metálica sobre el FTO, implicando un proceso de nucleación en el mismo (electrodepósito).⁶

El análisis del pico catódico no es concluyente, ya que no es observable. Esta ausencia del pico catódico se ha observado en otros trabajos que reportaron fenómenos similares en deposiciones electroquímicas de Ni en diferentes sustratos.⁷⁻⁸ La posible razón de esto podría ser que, a tan alto sobrepotencial, se manifieste la reacción de evolución de hidrógeno, lo que resulta en un aumento en la densidad de corriente.⁹ Continuando con el barrido en dirección anódica, se observan dos picos de oxidación, los cuales podrían estar relacionados con la disolución del Ni^0 y Ni_xB_y depositados previamente. El primer pico, en sentido anódico, se asocia con la oxidación del Ni^0 ¹⁰, desplazando este potencial hacia valores más positivos. El último pico de oxidación está vinculado a la disolución de diferentes fases de Ni_xB_y presentes en la película depositada.

3.1.4 Inversiones de Potencial

Para estudiar más a detalle la formación de los picos anódicos, se realizaron experimentos por inversiones de potencial.

La disolución se sometió a purga con N_2 ultrapuro (Praxair) a una temperatura de $25 ^\circ C$. Se llevó a cabo un barrido de potencial a una velocidad de $30 mVs^{-1}$, con la dirección del barrido orientada en sentido catódico a partir del E_{oc} . Se hicieron estudios de voltamperometría cíclica invirtiendo el sentido del barrido de potencial a direcciones más oxidantes, delimitando el potencial de inversión (E_λ) tomado al pie del pico de deposición de la película de NiB. Al invertir la dirección del barrido hacia la dirección anódica, se procedió a realizar un corte en diferentes valores de potenciales de inversión (E_λ). Estos valores fueron seleccionados previos al máximo

observado en el pico catódico. La técnica de inversión de potencial nos permite conocer aspectos importantes sobre el control cinético del crecimiento de los núcleos de NiB sobre el FTO.

Fundamentándonos en la investigación realizada por Fletcher¹¹, podemos anticipar, según su teoría, que, si la velocidad de crecimiento de los núcleos sobre el FTO es dependiente del tiempo de deposición electroquímica, entonces podremos concluir que el proceso está bajo el control de la difusión. En contraste, si esto no es el caso, la velocidad de crecimiento de los núcleos será determinada por el potencial que estamos aplicando sobre el sustrato, lo que indica que los núcleos se desarrollan bajo un control interfacial.

La **Figura 3.4** exhibe las inversiones de potencial realizadas, iniciando desde el potencial de circuito abierto (E_{oc}) en sentido catódico hasta el potencial de inversión (E_{λ}). Posteriormente, se llevó a cabo la inversión hacia potenciales más positivos en sentido anódico, revelando los picos característicos de oxidación en las películas de NiB. Además, de acuerdo con la Teoría de Fletcher, los voltamperogramas indican que la electrodeposición de películas delgadas de NiB sobre FTO depende de un proceso controlado por la transferencia de carga.¹¹

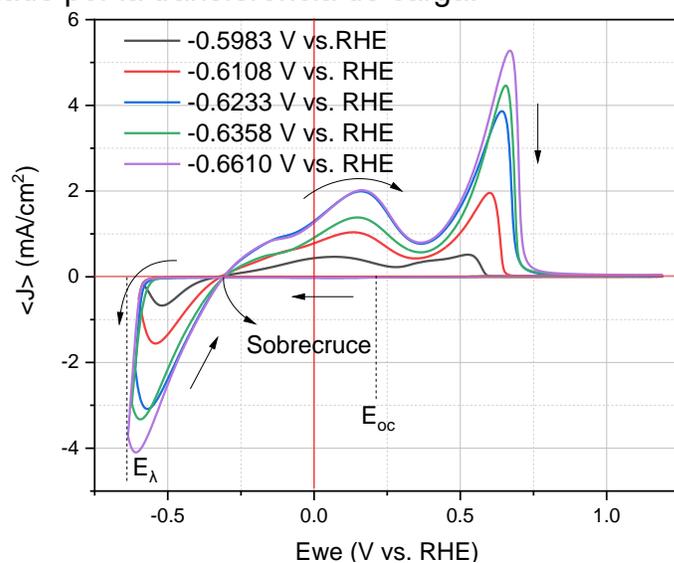


Figura 3.4: Voltamperometrías cíclicas indicando el potencial de sobrecruce y el potencial de inversión (E_{λ}).

A partir de estos diagramas, es factible extraer los potenciales de sobrecruce correspondientes a cada inversión de potencial, tal como se detalla en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1: Valores de potencial de inversión y potencial de sobrecruce de una disolución 0.32M H_3BO_3 en 2.8 M KCl con 0.14M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y DMAB 5g/L.

E_{λ}/RHE [V]	$E_{sobrecruce}$ [V]
-0.598	-0.326
-0.610	-0.320
-0.623	-0.307

-0.635	-0.307
-0.661	-0.304
Promedio: -0.313 V vs. RHE +/- 0.009	

La **Tabla 3.1** revela que el potencial de "sobrecruce" promedio es de -0.313 V vs. RHE. Contrario al valor teórico de -0.015 V vs. RHE obtenido inicialmente mediante el estudio termodinámico, referente al equilibrio de reducción del NiCl₂ en este sistema. La discrepancia se atribuye a que la especie NiCl₂ no contribuye al potencial formal del baño electrolítico en cuestión. Aunque las constantes de formación del Ni (II) con DMAB no han sido consideradas, es altamente probable que sean complejos de Ni (II) con DMAB los responsables de contribuir al potencial formal del sistema a un pH de 5 y bajo las condiciones experimentales aplicadas. Por lo tanto, se hace imperativo llevar a cabo un estudio detallado sobre la formación de complejos de Ni (II)-DMAB para lograr un mejor entendimiento de las especies químicas presentes en la disolución. Asimismo, se puede observar que para los dos picos de oxidación de Ni⁰ y Ni_xB_y el potencial de reducción es indistinguible, por lo que la formación de ambas fases de Ni⁰ y Ni_xB_y son reducidas al mismo potencial o por lo menos su valor es muy cercano.

Asociado al aumento en la densidad de corriente a medida que nos aproximamos a valores más catódicos (negativos), el proceso exhibe una mayor eficiencia. La relación de cargas obtenidas mediante las inversiones de potencial (Q_a/Q_c) experimenta un notable incremento a medida que nos acercamos a potenciales más negativos, como se evidencia en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2: Valores de carga anódica, carga catódica y eficiencia de una solución 0.32 M H₃BO₃, 2.8 M KCl, 0.14 M NiCl₂.6H₂O y DMAB 5g/L

E/RHE [V]	Qc [mC]	Qa [mC]	% Eficiencia
-0.5983	8.63	25.57	33.76
-0.6108	19.44	51.30	37.90
-0.6233	21.27	43.28	49.14
-0.6358	27.03	59.64	45.32
-0.6610	26.68	45.11	59.14

Según los valores de eficiencias faradaicas obtenidos, se destaca que el óptimo potencial de electrodeposición para el baño electrolítico de NiB sobre FTO corresponde a -0.661 V vs. RHE, con una eficiencia del 59.14%. Este potencial se posiciona como la elección predilecta para la obtención de la electrodeposición de películas delgadas de NiB sobre FTO.

3.2 Electrodeposición de películas Delgadas de Níquel-Boro (NiB)

Las películas de NiB (con una concentración de DMAB de 5g/L) fueron obtenidas mediante la técnica de deposición electroquímica sobre un sustrato de FTO, utilizando la misma celda electroquímica previamente descrita. La electrodeposición se llevó a cabo en condiciones potencioestáticas, aplicando un potencial constante de -0.661 V vs. RHE, según lo determinado por los voltamperogramas previos, hasta alcanzar una carga de 0.7 C a partir de la disolución electrolítica descrita anteriormente. Las soluciones se purgaron con N₂ ultrapuro (Praxair) durante 30 minutos antes de cada experimento, y se mantuvo la atmósfera de N₂ constante. La temperatura de trabajo se mantuvo a 25°C y fue controlada mediante el recirculador.

3.3 Caracterización de las películas NiB formadas

3.3.1 Determinación de la composición química de Películas Delgadas de NiB por Espectroscopía de Descarga de Plasma

La caracterización de la composición química elemental de las películas electrodepositadas de NiB (con una concentración de DMAB de 5g/L) se llevó a cabo mediante la Técnica de Espectroscopía de Descarga de Plasma (GDS, *Glow Discharge Spectrometry*). La **Figura 3.5** exhibe el perfil típico de la composición química de una película de NiB sobre FTO. En este perfil, el punto cero marca el inicio de la superficie del recubrimiento en el eje de las abscisas. A medida que se profundiza en la película, se puede observar la contribución elemental a lo largo de esta, revelando dos zonas principales. La primera abarca la composición del recubrimiento sobre el sustrato (de 0 a 0.15 μm), mientras que la segunda indica la región donde se ha alcanzado la composición del sustrato (FTO, SnO₂/F), con la desaparición de las señales de Ni y B. A una profundidad de 0.17 μm , se visualiza el cruce de las composiciones entre el Ni y el Sn, indicando que el espesor de la película depositada, cuando la condición de carga alcanzada es de 0.7 C, es aproximadamente 0.17 μm .

En el eje de las ordenadas, se puede obtener el porcentaje de la composición química del recubrimiento (antes del cruce con el sustrato), que es de aproximadamente un 98.6 wt.% para Ni, 1.16 wt.% para B (la cual es multiplicada x10 para ampliar la señal) y el resto para otros elementos (por ejemplo, oxígeno). Por lo tanto, todos los recubrimientos basados en el baño electrolítico (0.32 M H_3BO_3 en 2.8 M KCl con 0.14M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y DMAB 5g/L, $pH=5.0 \pm 0.2$; $25^\circ C$) exhiben un comportamiento similar. Debido a esto, el espectro de su composición elemental es representativo de todos estos recubrimientos, tanto a diferentes temperaturas de tratamiento térmico como sin tratamiento térmico.

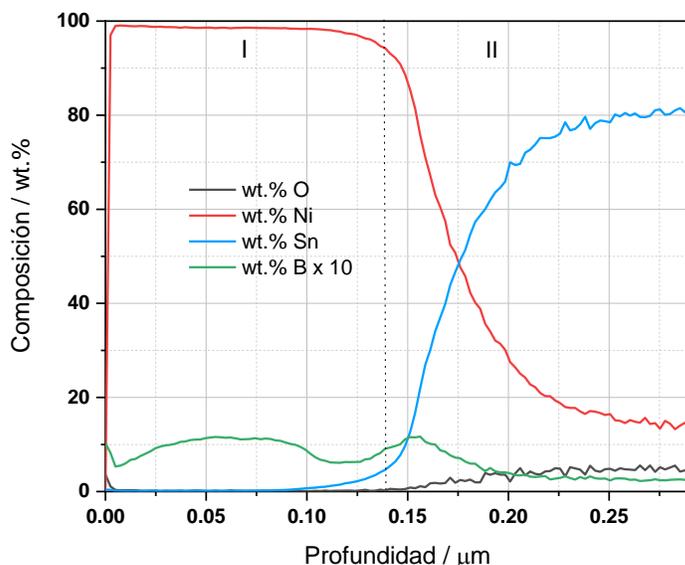


Figura 3.5: Espectro de GDS para un electrodeposición de NiB sobre FTO, obtenido a partir de un baño electrolítico de 0.32 M H_3BO_3 en 2.8 M KCl con 0.14M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y DMAB 5g/L, $pH = 5.0 \pm 0.2$; $25^\circ C$

Un comportamiento similar fue observado en todos los recubrimientos NiB formados sobre FTO, observándose un cambio en el contenido de B en función de la concentración de B en la disolución electrolítica. La variación del contenido total de B en las películas de NiB fue calculado al integrar los gráficos obtenidos usando el software de Quantum del equipo de GD-OES. La **Figura 3.6** muestra la variación del contenido de B en las películas NiB formadas en función de la concentración de DMAB en la disolución electrolítica. Se observa que el máximo contenido de B en las películas (1.16 wt.%) ocurre cuando los recubrimientos fueron obtenidos a partir de una disolución con 5 gL^{-1} de DMAB. A mayores concentraciones de DMAB, el contenido de B en los recubrimientos disminuye hasta 0.94 wt.%.

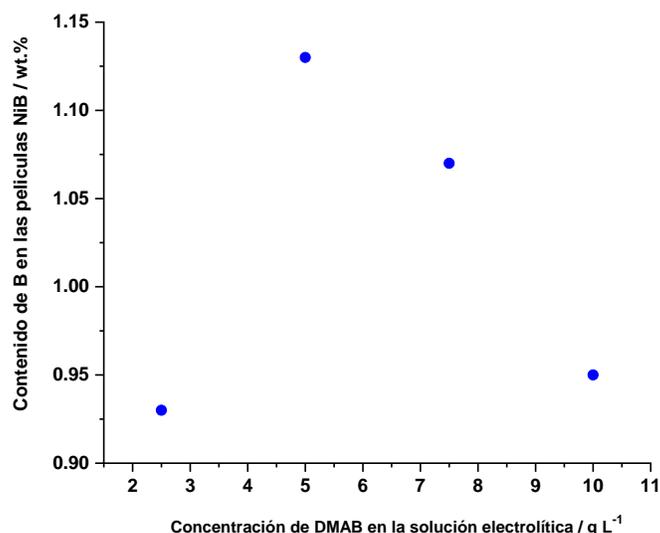


Figura 3.6: Variación en el contenido de B de diferentes películas de NiB a partir de la variación del DMAB en el baño electrolítico precursor

3.3.2 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre las Películas de NiB

Se realizó un estudio para examinar el efecto de la temperatura en las posibles modificaciones estructurales del NiB (1.16 wt.% B). Este análisis térmico del NiB se llevó a cabo utilizando un equipo Netzsch ST 449 Jupiter. En este procedimiento, escamas de NiB extraídas de las películas de NiB se dispusieron en crisoles de alúmina y se sometieron a un calentamiento desde la temperatura ambiente hasta un máximo de 500°C, cuyo límite se fijó para evitar la descomposición de las especies de NiB a NiO²¹, además bajo una atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹. Un crisol de alúmina vacío se utilizó como referencia. El análisis abarcó un rango de temperaturas de 30°C a 500°C.

Es ampliamente reconocido que los tratamientos térmicos tienen la capacidad de inducir modificaciones a nivel microscópico en los depósitos electroquímicos, generando cambios estructurales significativos e incluso alterando la morfología visible de los mismos mediante tratamientos térmicos a elevadas temperaturas. Por ejemplo, es posible oscurecer considerablemente el material a través de estos procesos.¹²

El diagrama de fases correspondiente al Ni-B predice una mezcla cristalina conformada por diversas fases de Ni^o y Ni_xBy¹³. Estas estructuras pueden ser consideradas como monofases cristalinas de Ni¹⁴. Por consiguiente, cualquier tratamiento térmico aplicado a las películas de NiB depositadas electroquímicamente dará lugar a cambios significativos en estas, induciendo una reorganización estructural en el depósito. Esta circunstancia motiva el estudio de tales modificaciones mediante la técnica de Calorimetría de Escaneo Diferencial

(DSC, *Differential Calorimetry Scanning*) y Análisis Termogravimétrico (TGA, *ThermoGravometric Analysis*) En la **Figura 3.7**, se presenta el perfil típico obtenido mediante DSC y TGA para un electrodepósito de NiB (1.16 wt.% B) sobre FTO, donde se empleó DMAB como fuente de boro a una concentración de 5g/L.

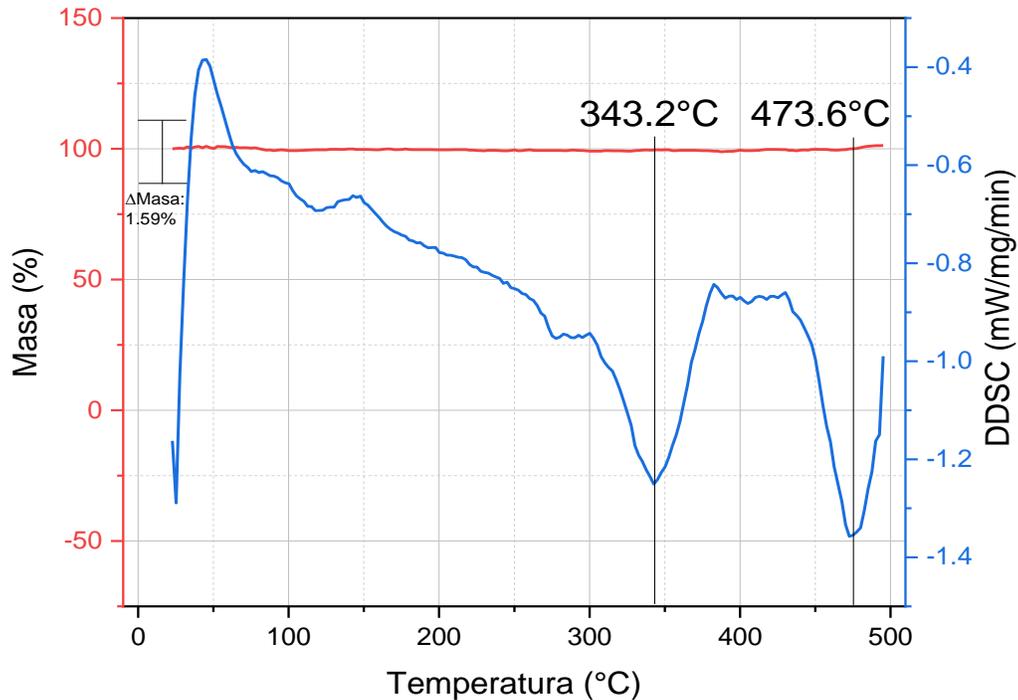


Figura 3.7: Perfil DSC y TGA para un depósito de NiB (1.16 wt.% B)

La aplicación de la técnica de Calorimetría de Escaneo Diferencial (DSC) facilita el estudio de las modificaciones estructurales inducidas por tratamientos térmicos en depósitos de NiB, permitiendo así la identificación de las temperaturas de cristalización correspondientes a diferentes fases de Ni_xB_y , tales como Ni, Ni_2B , Ni_3B y Ni_4B_3 . La formación de estas distintas fases se observa en rangos específicos de temperatura y está estrechamente vinculada al contenido de boro en los depósitos. Se ha establecido que los depósitos con bajo contenido de boro (inferior al 1 wt.%) son completamente cristalinos, mientras que aquellos con un contenido de boro entre el 1 y el 4.5 wt.% exhiben estructuras nano-cristalinas modificadas por el tratamiento térmico.¹⁵

En el perfil de DSC presentado en la **Figura 3.7**, se aprecia la primera cristalización asociada a la fase de Ni_3B , ocurrida en el intervalo de 300°C a 350°C. Posteriormente, se registra otro pico característico vinculado a la formación de la fase Ni_2B , la cual se ha observado que se desarrolla a temperaturas superiores a los 400°C, especialmente en películas de NiB con contenidos de boro entre el 4.5 y el 7 wt.%¹⁶. A la par del perfil de DSC, se puede observar en el perfil de TGA que la variación en el peso de la muestra fue invariable, lo que significa que ningún proceso de oxidación aparente durante el tratamiento térmico se dio en la muestra,

confirmando que la elección de la temperatura máxima de 500°C fue óptima para evitar la oxidación de la película y así solo promover cambios estructurales en sus fases. Consecuentemente, el mismo análisis mediante DSC posibilita la determinación de las temperaturas de tratamiento térmico necesarias para distintos depósitos de NiB, con el propósito de estudiar y caracterizar la morfología y futura actividad electrocatalítica de estos. Las temperaturas seleccionadas para este estudio fueron de 400°C y 480°C.

3.3.3 Caracterizaciones morfológicas y estructurales

Para la caracterización de las fases cristalinas presentes en las películas de NiB (1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico y sometidas a tratamientos térmicos de 400°C y 480°C, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X con Haz Rasante. En la **Figura 3.8**, se destacan los picos característicos correspondientes a los electrocatalizadores de NiB (1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico (en azul), a 400°C

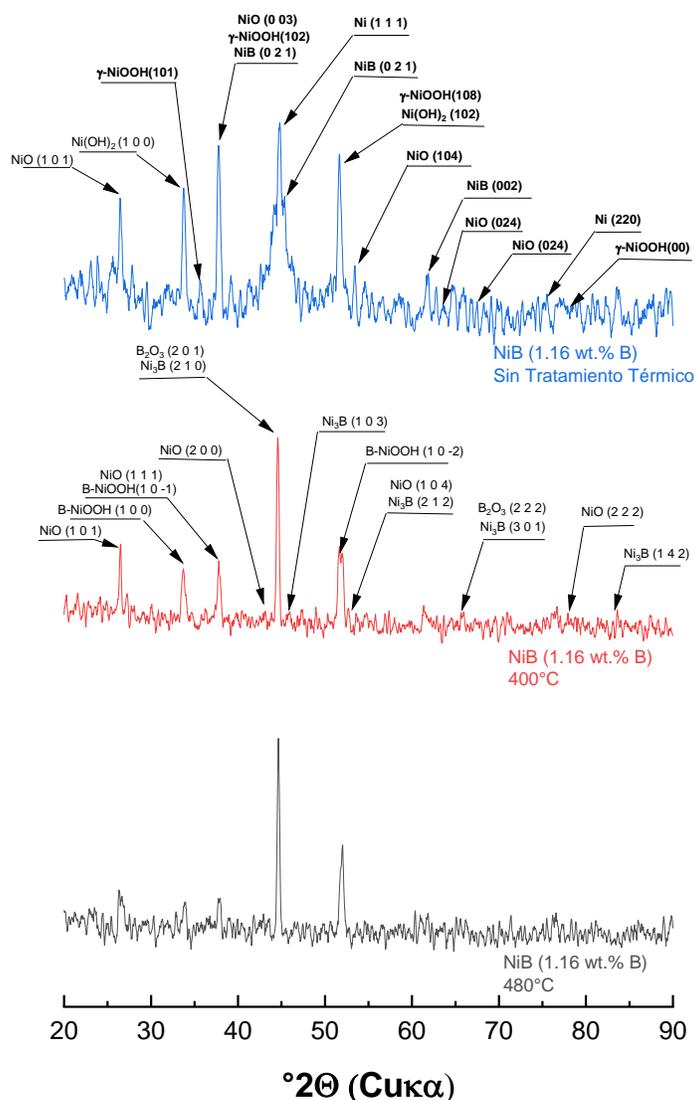


Figura 3.8: Difractogramas obtenidos para NiB (1.16 wt.% B) Sin Tratamiento Térmico, y con tratamiento Térmico a 400°C y 480°C.

(en rojo) y a 480°C (en gris). Como se puede apreciar, las películas están constituidas por varias multifases, el análisis de los picos de difracción se hace a continuación.

En el difractograma de la Película de NiB (1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico, se identifican los picos característicos de los compuestos de NiB, que se localizan a 38.7° para la fase (021), 45.07° para la fase (111) y 62.07° para la fase (002). Estas fases cristalinas son comunes cuando el contenido de boro en la película es inferior al 3 wt.%, como es el caso de nuestra muestra¹⁷. Un análisis detallado de todos los demás picos revela la presencia de óxidos superficiales como λ -NiOOH (101) (36.2°), γ -NiOOH (102) (37.76°), γ -NiOOH (00) (51.62°) (JCPDS No-00-006-0075), NiO (101) (27.2°), NiO (003) (37.76°), NiO (104) (53.63°), NiO (024) (63.89°) (JCPDS No-01-089-3080). Asimismo, se observan hidróxidos como Ni(OH)₂ (100) (33.77°), Ni(OH)₂ (101) (51.73°) (JCPDS No-00-001-1047) y Ni metálico (111) y (220) (JCPDS No-01-087-0712).

Al someter las películas electrodepositadas de NiB (1.16 wt.% B) a tratamientos térmicos de 400°C y 480°C, se evidencia una transformación en su estructura, iniciándose un proceso de cristalización en el cual tanto la fase de Ni° metálico como la de NiB desaparecen, dando lugar a un nuevo pico asociado a la formación del compuesto Ni₃B (ICDD 001-089-3822). Esta aparición de una nueva fase coincide con lo previamente documentado en la literatura¹⁵. De manera similar, la fase λ -NiOOH desaparece, siendo reemplazada por la nueva fase β -NiOOH (COD 1548811). Este cambio indica que la aplicación del tratamiento térmico a los recubrimientos de NiB (1.16 wt.% B) a estas temperaturas puede propiciar la formación de nuevas especies de Ni₃B y oxi-hidróxidos de Ni, lo cual podría influir en la posible actividad electrocatalítica de las películas con respecto a aquellas sin tratamiento térmico.

Adicionalmente, se observa que, al incrementar la temperatura a 480°C, los picos característicos permanecen prácticamente inalterados en su posición, demostrando que un tratamiento térmico a de 400°C a 480°C no es suficiente para provocar nuevos cambios morfológicos en las películas de Ni-(1.16 wt%.B).

Adicional al análisis de los Difractogramas se hizo uso de la *ecuación de Scherrer (ecuación 3.3)* como herramienta a utilizar para calcular el tamaño promedio de los cristales dentro de las muestras de Ni-(1.16 wt%. B) sin y con tratamientos térmicos.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ (ec. 3.3)}$$

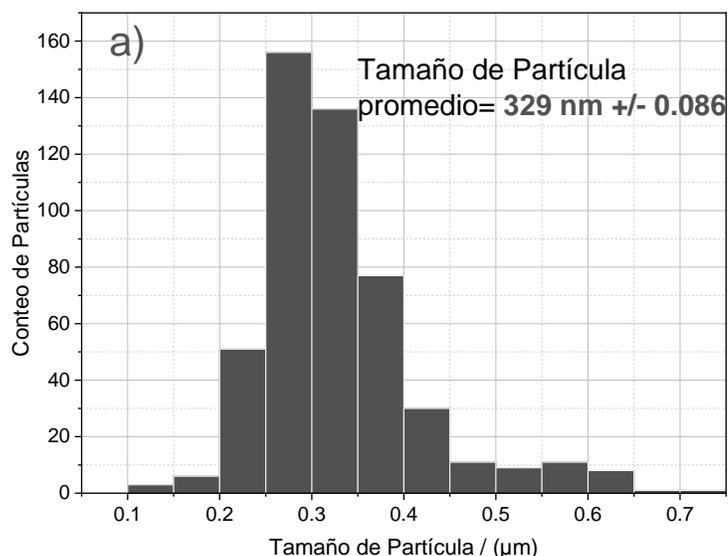
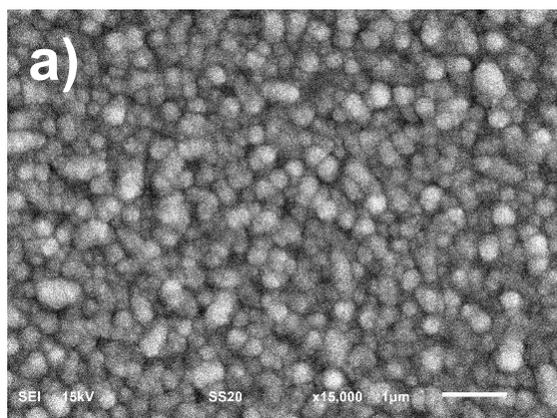
Como se muestra en **Tabla 3.3**, el tamaño de cristal de las muestras fue obtenido a partir de la **ecuación 3.3**; estos valores indican que al aplicar un tratamiento térmico en las películas de Ni-(1.16 wt%. B), el tamaño del cristal aumenta con el aumento de la temperatura, evidenciando además el cambio en la estructura cristalina de los materiales con el tratamiento térmico a través de la formación de nuevas fases de NiB y óxidos superficiales.

Tabla 3.3: Tamaños de cristal de películas de NiB sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C

Electrocatalizador	Tamaño de Cristal (nm)
Ni-(1.16 wt%. B) Sin tratamiento térmico	19.19+/-11.01
Ni-(1.16 wt%. B) a 400°C	27.73+/-6.47
Ni-(1.16 wt%. B) a 480°C	29.04+/-8.06

* Es importante considerar, que estos valores no toman en cuenta el error del equipo utilizado para medir los Difractogramas ya que no se cuenta con este dato.

La **Figura 3.9** presenta las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) de las películas de Ni-(1.16 wt.% B) a diversas temperaturas de tratamiento térmico y sin tratamiento térmico, así como también los histogramas de distribución del tamaño de partícula de las muestras. La morfología de estos recubrimientos de Ni-(1.16 wt.% B) sobre FTO se caracteriza por la presencia de cúmulos semicirculares que generan una superficie completamente homogénea sobre el FTO. A simple vista no se evidencian diferencias significativas entre las muestras sometidas a distintas temperaturas de tratamiento térmico y aquellas sin dicho tratamiento, manteniendo un tamaño de grano y morfología consistentes.



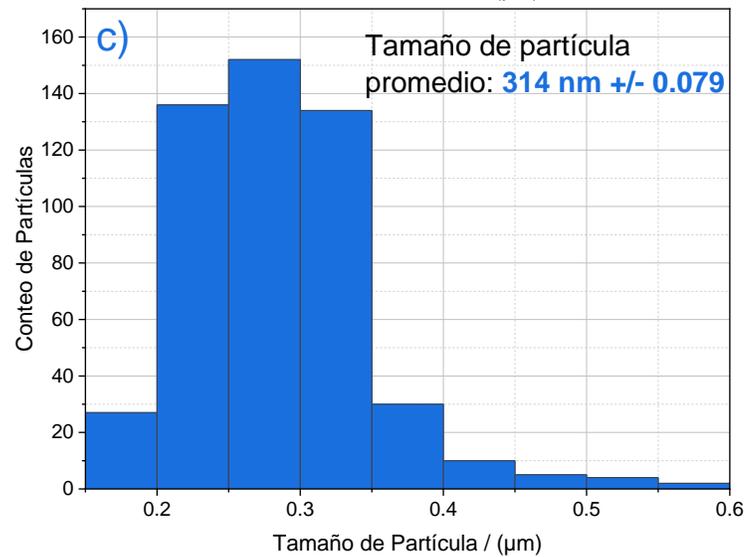
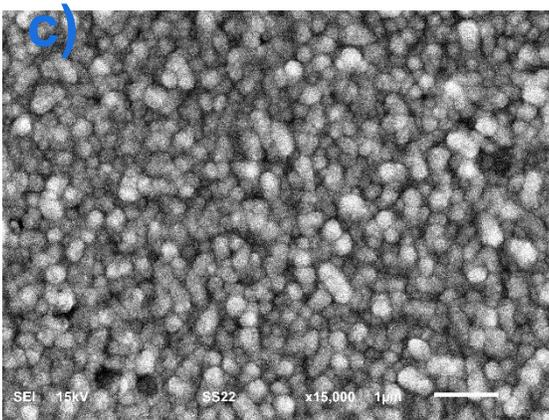
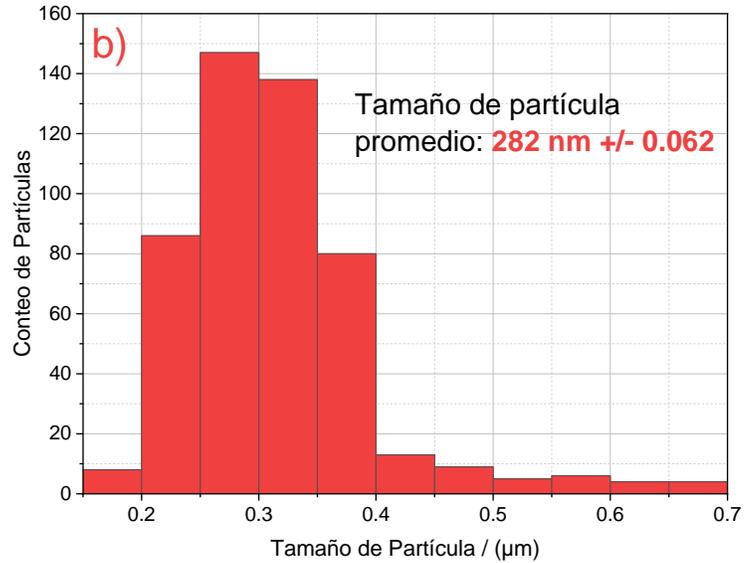
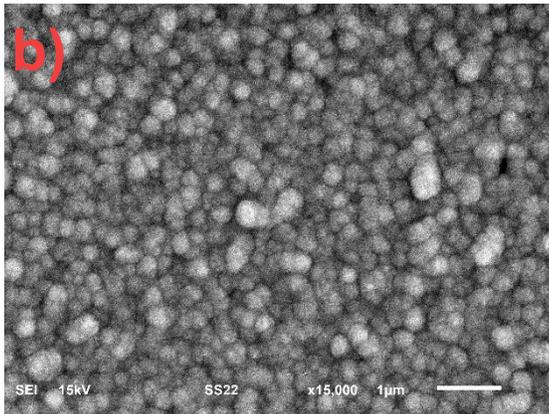


Figura 3.9: Imágenes SEM de películas delgadas de a) Ni-(1.16 wt%. B) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico de 400°C y c) 480°C. Histogramas de distribución del tamaño de partícula de d) Ni-(1.16 wt%. B) sin tratamiento térmico, e) con tratamiento térmico de 400°C y f) 480°C.

El tamaño de partícula promedio para todas las muestras fue estimado y se obtuvieron un valor de 329 nm \pm 0.086 para Ni-(1.16wt%. B) sin tratamiento térmico y 282 nm \pm 0.062 para Ni-(1.16 wt%.B) con tratamiento térmico de 400°C y para la tercera muestra con tratamiento térmico de 480°C se obtuvo un tamaño de partícula promedio de 314 nm \pm 0.079. Con base en estos datos, es apreciable observar que un proceso de sinterizado ocurre sobre las partículas con el aumento del tratamiento térmico sobre estas, siendo la partícula más pequeña observada la de 282 nm \pm 0.062

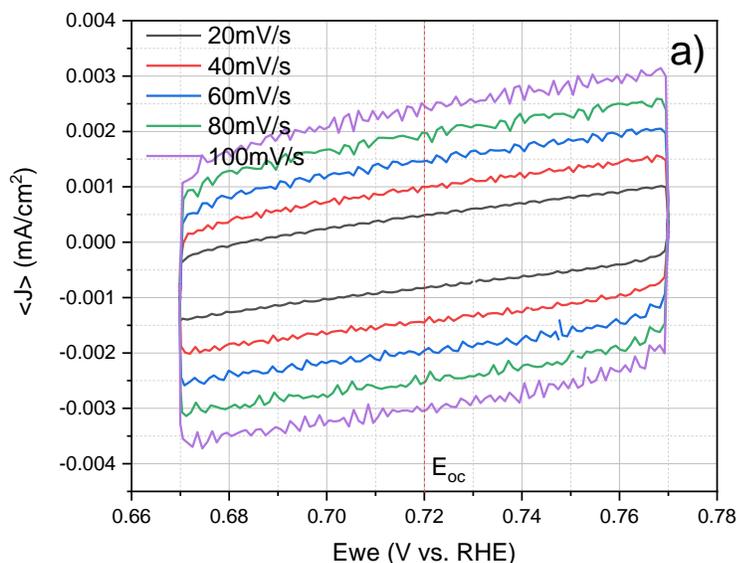
3.3.4 Determinación del Área Electroactiva Superficial (ECSA)

La determinación del área electroactiva (ECSA, Electrochemically Active Surface Area) de los electrodepuestos de NiB (1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico y con tratamientos térmicos a 400°C y 480°C se llevó a cabo mediante la aplicación de la siguiente fórmula, de acuerdo con la **ecuación 3.4**:

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \text{ (ec. 3.4)}$$

Donde C_{dl} representa la capacitancia de la doble capa electroquímica en la superficie catalizadora en el medio electrolizador, que consistió en una disolución de 1.0 M de KOH. Este electrolito fue seleccionado con el propósito de evaluar la actividad electrocatalítica para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER, *Oxygen Evolution Reaction*) y la Reacción de Evolución de Hidrogeno (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*) en dicho medio. El valor de C_{dl} se obtuvo mediante mediciones de voltamperometrías cíclicas a distintas velocidades de barrido (20 a 100 mV/s)¹⁸. El estudio se llevó a cabo en condiciones donde no se observará ningún proceso faradaico aparente, es decir, se realizó un barrido de potencial de 50 mV hacia el sentido catódico y 50 mV hacia el sentido anódico a partir del E_{oc} registrado para cada material. La C_s representa la capacitancia específica del material y se consideró como 0.040 mF cm⁻².²¹ La región de estudio mediante las CV's corresponde a una región no-Faradaica que se suma a la carga de la doble capa.

La **Figura 3.10** ilustra el rango de potencial no Faradaico para los electrodepuestos de Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C.



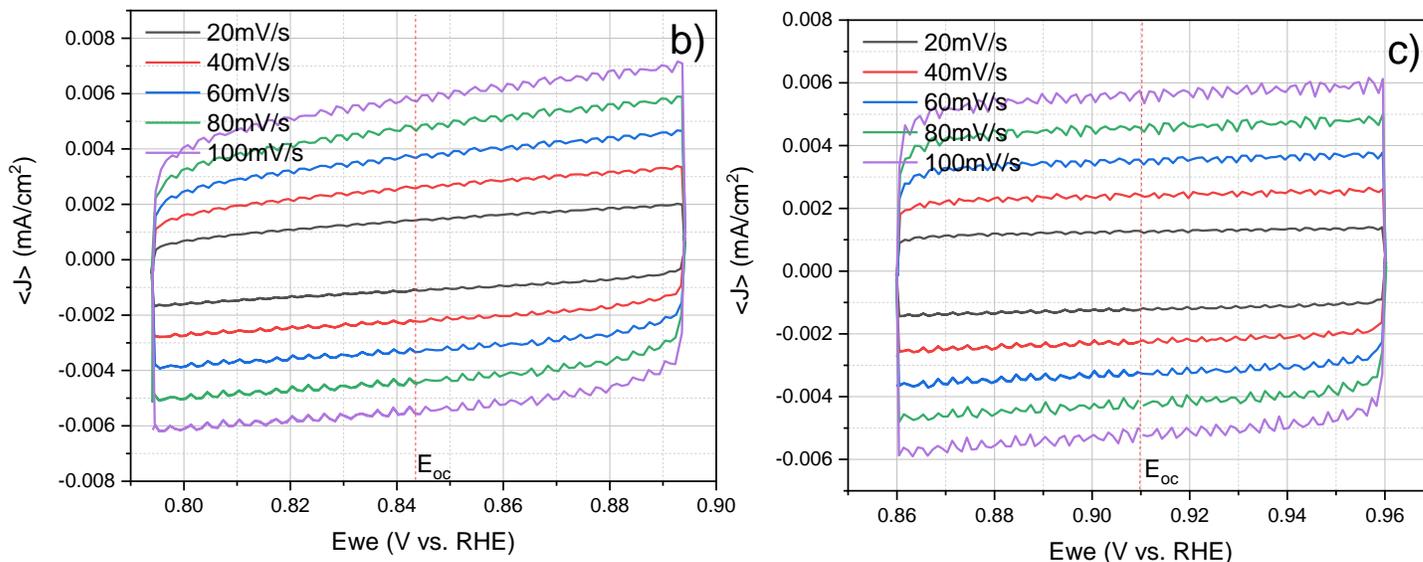


Figura 3.10: Mediciones de la capacitancia de la Doble Capa Electroquímica para determinar la ECSA de a) NiB (1.16 wt.% B) Sin Tratamiento Térmico, b) 400°C y c) 480°C por medio de CV's en 1.0M de KOH.

La corriente (i_c) observada se origina a partir de la carga de la Doble Capa y es igual al producto de la velocidad de barrido (v) en Vs^{-1} y la capacitancia de la doble capa electroquímica, expresada en mF (C_{dl}), según la **ecuación 3.5**¹⁹:

$$i_c = vC_{dl} \text{ (ec. 3.5)}$$

De esta manera, a partir de la gráfica generada de i_c vs. v , es posible obtener la pendiente de estas gráficas, cuyo valor equivale a C_{dl} . Como se evidencia en la **Figura 3.11**, el ajuste lineal de las pendientes de i_c vs. v para cada película

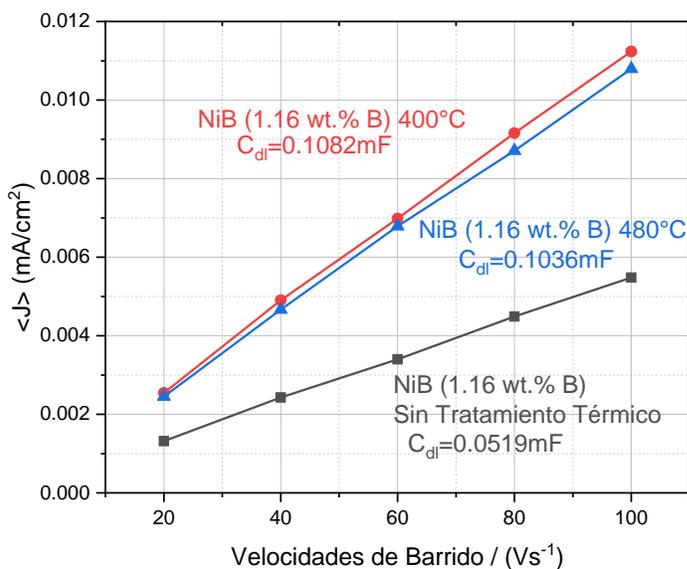


Figura 3.11: Pendientes obtenidas de la gráfica de i_c vs V para cada película electrodepositada de NiB (1.16 wt.% B) Sin y Con tratamientos Térmicos de 400°C y 480°C

electrodepositada nos facilita la obtención de su valor de C_{dl} , según la **ecuación 3.5**. Los valores obtenidos de C_{dl} para cada material son los siguientes: 0.0519 mF, 0.1082 mF y 0.1036 mF, correspondientes a Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico, a 400°C y a 480°C, respectivamente.

Los valores de las Áreas Electroactivas (ECSA), así como sus Capacitancias de Doble Capa, para cada uno de estos materiales se presentan en la **Tabla 3.4**, siendo calculados mediante la **ecuación 3.3** y considerando un valor de $C_s=0.040$ mF/cm².

Tabla 3.4: Valores de ECSA's y capacitancias de la doble capa para cada Electrocatalizador de Ni-(1.16 wt.% B)

Electrocatalizador	ECSA (cm²)	Capacitancia (mF)
NiB (1.16 wt.% B) Sin Tratamiento térmico	1.29+/-0.02	0.0519
NiB (1.16 wt.% B) 400°C	2.70+/-0.14	0.1082
NiB (1.16 wt.% B) 480°C	2.59+/-0.06	0.1036

Es notable observar que el valor estimado de las Áreas Electroactivas (ECSA) aumenta con el tratamiento térmico en el medio electrolizador (1.0 M KOH) a 400°C, y posteriormente disminuye a 480°C, al igual que el valor de su Capacitancia de Doble Capa (C_{dl}). Este aumento en la capacitancia conlleva a que la película de Ni-(1.16 wt.% B) a 400°C exhiba el mayor valor de ECSA en el medio electrolizador (1.0 M KOH), este aumento en su valor de ECSA puede estar relacionado a lo visto en la sección

3.3.3 Caracterizaciones morfológicas y estructurales en donde se pudo observar en los histogramas obtenidos por las imágenes SEM que es la película de Ni-(1.16 wt.% B) a 400°C aquella la cual presenta el menor tamaño de partícula promedio (293nm) comparada a las demás películas sin tratamiento y con tratamiento térmico de 480°C. Esta característica de tener el menor tamaño de partícula le ofrece una mayor área superficial al material en el medio electrolizador contribuyendo a su tan alto valor de capacitancia y por lo tanto, a su valor de ECSA aquí reportado.²⁰

3.3.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la OER sobre películas delgadas de NiB tratadas térmicamente.

La evaluación de la actividad electrocatalítica de las películas de Ni-(1.16 wt.% B) sobre FTO, tanto sin tratamiento térmico como con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C, se llevó a cabo utilizando una disolución de KOH 1.0 M como medio alcalino para la electrólisis. Esta actividad electrocatalítica se evaluó mediante la técnica de Voltamperometría Lineal (LSV, *Linear-Sweep Voltammetry*) a una velocidad de barrido de 2 mVs⁻¹. La elección de una velocidad de barrido tan baja se justifica para mantener la condición de pseudo-equilibrio en la superficie

electrocatalizadora y el electrolito, al mismo tiempo que se reducen las contribuciones capacitivas de la doble capa al evaluar los parámetros cinéticos a través de las pendientes de Tafel.

De este modo, se investigó la actividad electrocatalítica para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) en películas de Ni-(1.16 wt.% B), tanto sin tratamiento térmico como con tratamientos térmicos, mediante un barrido de potencial desde el potencial de circuito abierto (E_{oc}) hasta alcanzar un sobrepotencial (η_{10}) de 10 mA cm^{-2} . Este sobrepotencial es crucial para lograr una eficiencia del 10% en dispositivos destinados a la separación solar del agua bajo una iluminación de 1 sol.²¹ La **Figura 3.12** presenta las curvas de polarización obtenidas mediante la Voltamperometría Lineal (LSV) realizada en 1.0 M de KOH para las películas de Ni-(1.16 wt.% B) sin y con tratamientos térmicos de 400 y 480°C, los datos aquí obtenidos están normalizados al área electroactiva antes obtenida en la sección

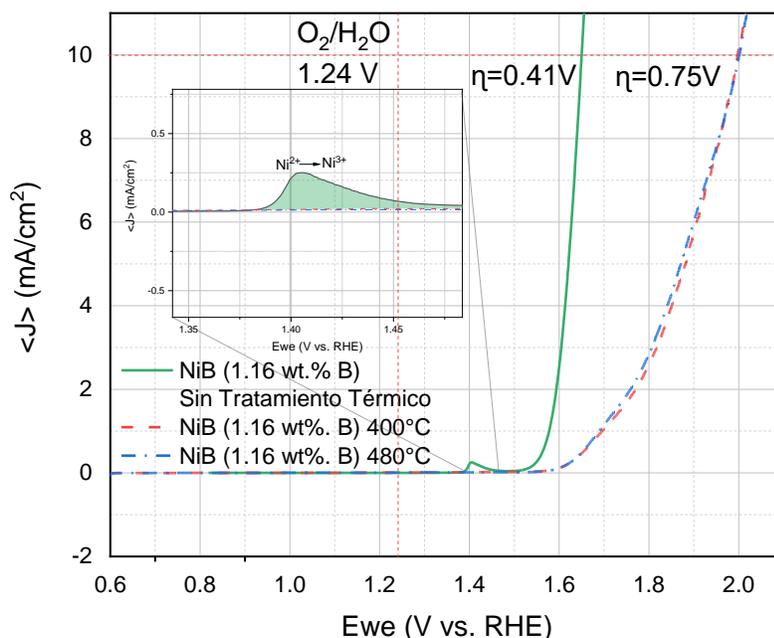


Figura 3.12: Voltamperometrías Lineales (LSV) a una velocidad de barrido de 2mV s^{-1} en KOH (1.0 M) de películas de NiB (1.16 wt.% B) sobre FTO sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C para la evaluación de la OER.

3.3.4 Determinación del Área Electroactiva Superficial (ECSA).

El análisis de los electrocatalizadores de Ni-(1.16 wt.% B) con y sin tratamientos térmicos permite distinguir que la película de Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico presenta el menor potencial de inicio (E_{onset}) para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER), con un valor de 1.47 V vs. RHE. En comparación, los demás electrocatalizadores con tratamientos térmicos exhiben potenciales de inicio de 1.55 V vs. RHE para temperaturas de 400°C y 480°C. Estos resultados sugieren que el electrocatalizador más eficiente para la OER es la película de Ni-(1.16 wt.% B) sin

tratamiento térmico, la cual muestra rendimientos similares a los observados en la literatura²² y supera a electrolizadores de metales de tierras raras como RuO₂ (1.64 V vs. RHE)²³ e IrO₂ (1.70 V vs. RHE)²⁴. Además, en la **Figura 3.12** se observa que el sobrepotencial (η_{10}) necesario para lograr una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² es de 0.41 V y 0.75 V para las películas de Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico, 400°C y 480°C, respectivamente.

Estos resultados evidencian claramente que la película de Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico exhibe una mayor eficiencia como electrocatalizador para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) en comparación con aquellas sometidas a tratamientos térmicos de 400°C y 480°C. El comportamiento de esta reducida actividad electrocatalítica para la OER podría estar relacionada con la ausencia del pico de oxidación (recuadro) en la **Figura 3.12**, el cual se observa aproximadamente a 1.40 V vs. RHE, asociado al proceso de oxidación de Ni²⁺ a Ni³⁺ que está presente en la muestra sin tratamiento térmico, pero no en aquellas tratadas térmicamente²². Este fenómeno se debe a que la aplicación del tratamiento térmico promueve la formación de compuestos intermetálicos de Ni₃B y NiO dentro de las películas tratadas térmicamente, eliminando el mencionado pico de oxidación y dificultando la oxidación de estas especies a dichos potenciales, lo que no contribuye a un mejoramiento en su actividad electrocatalítica para la OER. Como se observó en la

3.3.3 Caracterizaciones morfológicas y estructurales es la película de Ni-(1.16 wt%. B) sin tratamiento térmico aquella que presenta las especies superficiales de NiB cuyo estado de oxidación en la película es Ni²⁺ que, al ser oxidadas en el proceso de la OER, se generan in situ especies superficiales intermediarias de NiOOH (Ni³⁺) en la superficie electrocatalizadora del Ni-(1.16 wt%. B)²⁵, las cuales son un prerrequisito para la OER en medio alcalino.

En adición a esto, los valores de las pendientes de Tafel en estas curvas de polarización pueden proporcionar información sobre el paso determinante de la reacción en el mecanismo de la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) en las películas de NiB (1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico y con tratamientos térmicos. Siguiendo la propuesta de Tatsuya y colaboradores²⁶, un valor de pendiente de Tafel >120 mV dec⁻¹ está vinculado a la formación de especies superficiales justo antes del paso determinante de la reacción. Por otro lado, cuando la especie se absorbe en la superficie catalizadora y predomina en las etapas iniciales de la reacción, la pendiente de Tafel será <120 mV dec⁻¹. Como se evidencia en la **Figura 3.13**, los valores obtenidos de las pendientes de Tafel para la OER fueron de 48.11 mV dec⁻¹, 84.48 mV dec⁻¹ y 72.29 mV dec⁻¹ para los electrocatalizadores de NiB (1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico, a 400°C y a 480°C, respectivamente.

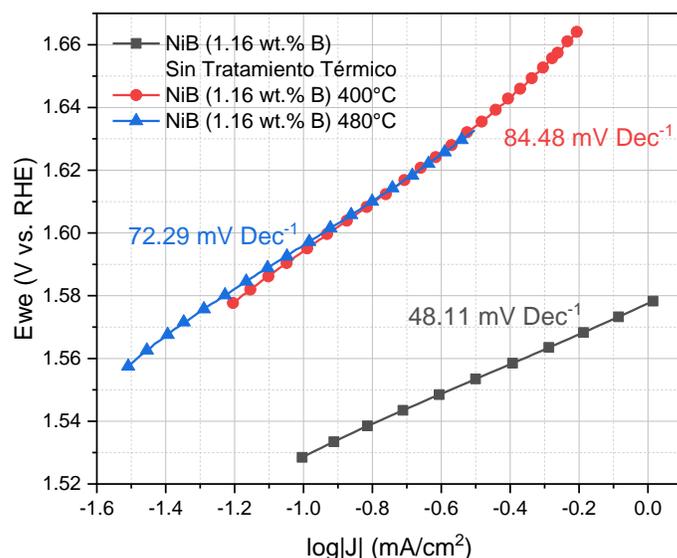
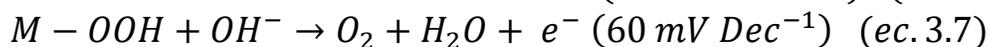
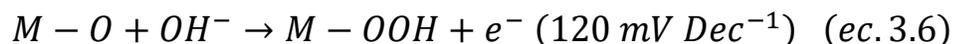


Figura 3.13: Pendientes de Tafel obtenidas en 1.0M KOH para la OER de películas de NiB (1.16 wt.% B) sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C.

Los valores de estas pendientes de Tafel indican que el paso determinante para la reacción es aquel en el cual las especies superficiales catalizadoras para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) se generan en las etapas más tempranas del proceso y predominan durante todo el proceso ($>120 \text{ mV dec}^{-1}$). Los valores obtenidos para los diferentes electrocatalizadores, tanto sin tratamiento térmico como con tratamientos térmicos, sugieren, por ejemplo, que para la película de Ni (1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico ($48.11 \text{ mV dec}^{-1}$), el paso limitante de la reacción en el electrocatalizador sería un proceso químico seguido por la transferencia de carga²⁷, este mecanismo se esquematiza en la **Ecuación 3.7**, basándonos en el modelo propuesto para la OER por Bajdich y colaboradores²⁸, es el proceso químico de absorción de estas especies de M-OOH en las superficie electrocatalizadora la que precede a la transferencia electrónica para la evolución del O_2 .

Pasos determinantes de la reacción²⁴: Pendientes de Tafel/ mV Dec^{-1}



El incremento en los valores de las pendientes de Tafel para los demás electrocatalizadores con tratamientos térmicos sugiere una ruta de mecanismo similar a la observada en el caso sin tratamiento térmico. No obstante, este aumento en las pendientes indica una disminución en la eficiencia, ya que valores de pendientes de Tafel más pequeñas son deseables, ya que sugieren un más favorable rendimiento electrocatalítico para la OER, y ya que 72 mV dec^{-1} y 84 mV dec^{-1} para las películas tratadas térmicamente de 480°C y 400°C , respectivamente,

es un valor mucho más alto que aquella sin tratamiento térmico ($48.11 \text{ mV dec}^{-1}$) es la película de Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico la que resultó ser el mejor electrocatalizador para la OER. También este incremento en la actividad electrocatalítica de la película sin tratamiento térmico puede estar relacionado con la mayor cantidad de especies superficiales de OOH^* generadas debido a la presencia del pico característico de Ni^{2+} a Ni^{3+} .

3.3.6 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la HER sobre películas delgadas de NiB

De manera similar, se llevaron a cabo estudios de Voltamperometría Lineal (LSV) en las películas de NiB (1.16 wt.% B), tanto sin tratamiento térmico como con tratamientos térmicos, en una disolución de 1.0 M de KOH con el propósito de evaluar la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER). Durante este análisis, se realizó un barrido de potencial a una velocidad de 2 mVs^{-1} desde el potencial de equilibrio hasta el sobrepotencial necesario para alcanzar una densidad de corriente de 10 mAcm^{-2} . La **Figura 3.14** exhibe las curvas de polarización obtenidas mediante LSV para la HER.

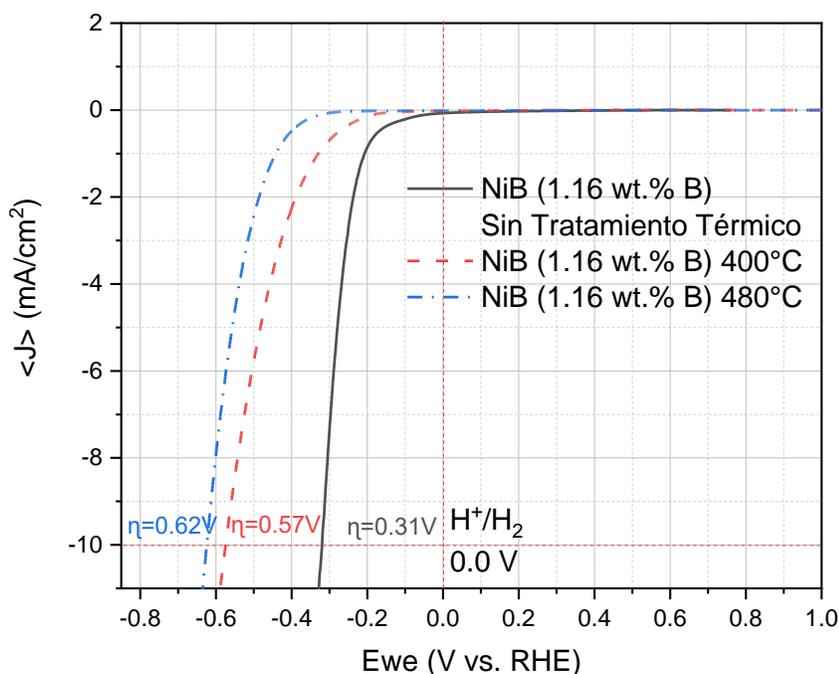


Figura 3.14: Voltamperometrías Lineales (LSV) a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} en KOH (1.0 M) de películas de NiB (1.16 wt.% B) sobre FTO sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C para la evaluación de la HER.

Las curvas generadas proporcionan información valiosa sobre los sobrepotenciales (η_{10}) necesarios para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} . Se observó que para la película de Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico, el sobrepotencial (η_{10}) necesario fue de 0.31 V, mientras que, para las películas tratadas térmicamente a 400°C y 480°C , los sobrepotenciales fueron de 0.57 y 0.62 V, respectivamente. De este modo, la película sin tratamiento térmico exhibe un rendimiento superior en comparación con aquellas sometidas a tratamientos térmicos, reflejando un patrón similar al observado en la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER). Por otro lado, la **Figura 3.15** presenta las pendientes de Tafel correspondientes a estas películas, las cuales son analizadas para comprender la cinética electrocatalítica de las mismas en la HER.

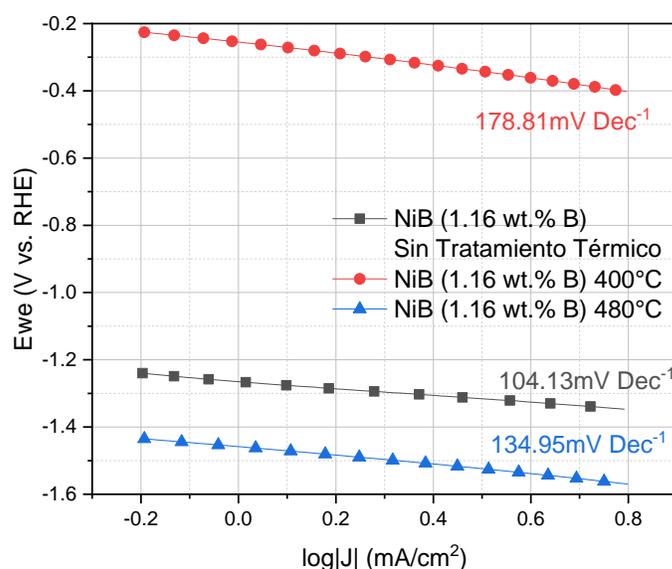
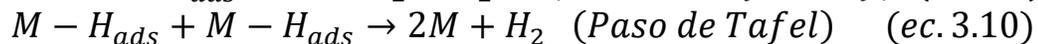
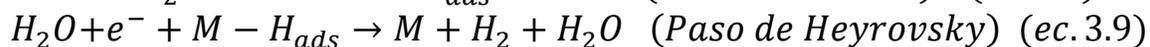


Figura 3.15: Pendientes de Tafel obtenidas en 1.0M KOH para la HER de películas de NiB (1.16 wt.% B) sin y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C .

Las pendientes de Tafel derivadas de la **Figura 3.15** se presentan como sigue: $104.13 \text{ mV Dec}^{-1}$ para Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico, $178.81 \text{ mV Dec}^{-1}$ para 400°C y $134.95 \text{ mV Dec}^{-1}$ para 480°C . Estos valores están estrechamente vinculados al tipo de mecanismo que prevalece en el entorno alcalino durante la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER). La HER implica tres etapas distintas, la primera de ellas es la reacción de Volmer, que abarca la absorción electroquímica de un hidrógeno en la superficie electrocatalítica, mientras que las dos etapas posteriores se refieren a la desorción de la molécula de H_2 . El H_2 puede ser desadsorbido mediante una desorción electroquímica (Paso de Heyrovsky) o mediante una desorción de tipo químico (Reacción de Tafel)²⁹, como se ilustra en las **ecuaciones 3.8, 3.9 y 3.10**:



Cada etapa del mecanismo asociado a la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) puede identificarse mediante un valor específico de pendiente de Tafel: 116 mV Dec⁻¹ (Paso de Volmer), 38 mV Dec⁻¹ (Paso de Heyrovsky) y 29 mV Dec⁻¹ (Paso de Tafel).²⁷ Con base en los valores de las pendientes de Tafel para las películas de NiB (1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico y con tratamientos térmicos de 400°C y 480°C, es plausible proponer que el mecanismo de Volmer está asociado a la adsorción de átomos de hidrógeno en la superficie electrocatalítica de estos materiales en medio alcalino, representando así el paso determinante en la reacción de la HER para las películas de Ni-(1.16 wt.% B). De manera similar, se mantiene la premisa de que la película de NiB sin tratamiento térmico continúa siendo el mejor electrocatalizador tanto para esta reacción como para la OER.

3.4 Conclusiones

Se ha logrado la electrodeposición de películas delgadas de Ni-(1.16 wt.% B) sobre FTO mediante un baño electrolítico compuesto por 0.32 M H_3BO_3 en 2.8 M KCl, con 0.14 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y DMAB 5g/L, $\text{pH}=5.0 \pm 0.2$; 25°C . Estas películas, con un espesor aproximado de ~ 170 nm, exhiben morfologías de clusters semicirculares. El estudio del tratamiento térmico y la Difracción de Rayos X (DRX) evidenció cambios en la composición y estructura cristalina de las películas de NiB (1.16 wt.% B), favoreciendo la formación de multifases de Ni_3B y NiO al aplicar tratamientos térmicos de 400°C y 480°C .

Los resultados obtenidos a través de la Voltamperometría Lineal (LSV) indicaron que la actividad catalítica de estos materiales varía con la aplicación del tratamiento térmico. Se concluye que el Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico destaca como el mejor electrocatalizador para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) y la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER), exhibiendo una actividad bifuncional superior a los otros electrocatalizadores tratados térmicamente. Este material presenta el menor potencial de inicio para la OER (1.47 V vs. RHE) y el menor sobrepotencial para alcanzar 10 mA cm^{-2} para la OER ($\eta_{10} = 0.41 \text{ V}$) y la HER ($\eta_{10} = 0.31 \text{ V}$), con pendientes de Tafel pequeñas de $48.11 \text{ mV Dec}^{-1}$ y $104.13 \text{ mV Dec}^{-1}$ para la OER y la HER, respectivamente.

En contraste, las películas de NiB (1.16 wt.% B) tratadas térmicamente a 400°C y 480°C exhiben una disminución en su actividad electrocatalítica para ambas reacciones, ya que la formación de nuevos compuestos intermetálicos de Ni_3B y NiO reducen la cantidad natural del electrocatalizador presente en las películas sin tratamiento térmico. No obstante, las películas tratadas térmicamente muestran la mayor Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA) en comparación con aquellas sin tratamiento térmico.

3.5 Referencias

- ¹ Mentar, L., Khelladi, M. R., Azizi, A., Schmerber, G., & Dinia, A. (2011). Electrocrystallisation of cobalt, copper and cobalt–copper alloys on fluorine-doped tin oxide electrodes. *Transactions of the IMF*, 89(3), 143-150. <https://doi.org/10.1179/174591911x13013911711888>
- ² SAHARI, A., AZIZI, A., FENINECHE, N., SCHMERBER, G., & DINIA, A. (2005). NUCLEATION AND SURFACE MORPHOLOGY OF COBALT FILMS ELECTRODEPOSITED ON Pt/Si SUBSTRATES. *Surface Review and Letters*, 12(03), 391-396. <https://doi.org/10.1142/s0218625x05007189>
- ³ DEYLI ANAID GALÍNDEZ ESPINOSA (2011) Tesis: INFLUENCIA DE LOS DIFERENTES COMPONENTES DE UN BAÑO WATTS EN LA ELECTRODEPOSICIÓN Y SOBRE LA MORFOLOGICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL”
- ⁴ Oskam, G., Long, J. G., Natarajan, A., & Searson, P. C. (1998). Electrochemical deposition of metals onto silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(16), 1927-1949. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/16/001>
- ⁵ Bulhões, L. O. S., & Mascaro, L. H. (2004). Electrochemical nucleation of lead and copper on indium-tin oxide electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8(4), 238-243. <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0419-3>
- ⁶ Inesi, A. (1986). *Instrumental Methods in Electrochemistry*. : R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson (Editors). Ellis Horwood, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1985, 443 pp., £49.50. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 15, 531.
- ⁷ Inesi, A. (1986). *Instrumental Methods in Electrochemistry*. : R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson (Editors). Ellis Horwood, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1985, 443 pp., £49.50. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 15, 531.
- ⁸ Nasirpouri, F., Janjan, S., Peighambari, S., Hosseini, M., Akbari, A., & Samardak, A. (2013). Refinement of electrodeposition mechanism for fabrication of thin nickel films on n-type silicon (111). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 690, 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.07.005>
- ⁹ Oskam, G., Long, J. G., Natarajan, A., & Searson, P. C. (1998b). Electrochemical deposition of metals onto silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(16), 1927-1949. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/16/001>
- ¹⁰ Khelladi, M., Mentar, L., Boubatra, M., Azizi, A., & Kahoul, A. (2010). Early stages of cobalt electrodeposition on FTO and n-type Si substrates in sulfate medium.

Materials Chemistry and Physics, 122(2-3), 449-453.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.023>

¹¹ Fletcher, C.S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson (1983) The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 159: 267-285.

¹² Brunelli, K., Dabalà, M., Dughiero, F., & Magrini, M. (2009). Diffusion treatment of Ni-B coatings by induction heating to harden the surface of Ti-6Al-4V alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 467-472.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.01.016>

¹³ V. Vitry, *Electroless Nickel-Boron Deposits: Synthesis, Formation and Characterization*, Université de Mons, 2009. These de Doctorat December.

¹⁴ Zhai, Q., Xu, J., Lu, T., & Xu, Y. (2014). Research on Interlayer Alloys for Transient Liquid Phase Diffusion Bonding of Single Crystal Nickel Base Superalloy DD6. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 02(09), 12-19.
<https://doi.org/10.4236/msce.2014.29002>

¹⁵ Bonin, L., Castro, C., Vitry, V., Hantson, A. L., & Delaunois, F. (2018b). Optimization of electroless NiB deposition without stabilizer, based on surface roughness and plating rate. *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 276-284.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.330>

¹⁶ Sankara Narayanan, T., & Seshadri, S. (2004). Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposits. *Journal of Alloys and Compounds*, 365(1-2), 197-205. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(03\)00680-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(03)00680-7)

¹⁷ McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977-16987.
<https://doi.org/10.1021/ja407115p>

¹⁸ E. Cossar, M.S.E. Houache, Z. Zhang, E.A. Baranova, *Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures*, *J. Electroanalytical Chem.* 870 (2020), 114246, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114246>.

¹⁹ McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977-16987.
<https://doi.org/10.1021/ja407115p>

-
- 20 Bantz, C., Koshkina, O., Lang, T., Galla, H. J., Kirkpatrick, C. J., Stauber, R. H., & Maskos, M. (2014). The surface properties of nanoparticles determine the agglomeration state and the size of the particles under physiological conditions. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 1774-1786. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.188>
- 21 Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A., & Lewis, N. S. (2010). Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6446-6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>
- 22 Becerril-Estrada, V., González, L. M., Valdez-Nava, J. I., Vázquez-Arenas, J., Lara, R. H., Lartundo-Rojas, L., Manríquez, J., Sepúlveda-Guzmán, S., Ortega, R., Méndez-Albores, A., & Trejo, G. (2023b). Effects of heat treatment temperature on the morphology, composition, and electrocatalytic properties of electrodeposited NIB thin films towards OER. *Electrochimica Acta*, 444, 141968. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141968>
- 23 Yin, Q., Yu, T., Deng, S., Zhou, X., Lin, D., Zhang, Q., Jin, Z., Zhang, D., He, Y., Qiu, H., He, L., Kang, F., Li, K., & Zhang, T. (2022). RuO₂ Electronic structure and lattice strain dual engineering for enhanced acidic oxygen evolution reaction performance. *Nature Communications*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31468-0>
- 24 Pascuzzi, M. E. C., Hofmann, J. P., & Hensen, E. J. M. (2021). Promoting oxygen evolution of IrO₂ in acid electrolyte by Mn. *Electrochimica Acta*, 366, 137448. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137448>
- 25 Matsumoto, Y., & Sato, E. (1986). Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 14(5), 397-426. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(86\)90045-3](https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90045-3)
- 26 T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–21, <https://doi.org/10.1038/srep13801>
- 27 R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, Springer, 2016, p. 41. S. Gimenez and J. Bisquert, Eds.
- 28 Bajdich, M.; García-Mota, M.; Vojvodic, A.; Nørskov, J.K.; Bell, A.T. Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1352113530.

²⁹ R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices, Springer, 2016, p. 41. S. Gimenez and J. Bisquert, Eds.

Capítulo 4 EFECTO DEL CONTENIDO DEL BORO EN LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE NiB SOBRE FTO

4.1 Electrodeposición de películas de NiB con diferentes contenidos de B

Cuatro películas de NiB fueron obtenidas por medio de la técnica de deposición electroquímica sobre un sustrato de FTO a partir de un baño electrolítico de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.14M), H_3BO_3 (0.32M), KCl (2.8M) y variando el contenido de DMAB (2.5g/L, 5g/L, 7.5g/L y 10g/L) en este y ajustando el *pH* de la disolución con NaOH (0.1M) cuando fuera necesario a $\text{pH}=5\pm 0.2$; $T=25^\circ\text{C}$; la electrodeposición se realizó en condiciones potencioestáticas y no galvanostáticas aplicando un potencial de -0.6610 V vs. RHE hasta alcanzar una carga de 0.7 C. Se burbujeó con N_2 ultrapuro (Praxair) durante 30 min antes de cualquier experimento y se mantuvo la atmósfera de N_2 , la temperatura de trabajo fue de 25°C y se mantuvo constante con el recirculador.

4.2 Caracterización de los electrocatalizadores

4.2.1 Determinación de la composición química de Películas Delgadas de NiB a diferentes concentraciones de B por Espectroscopía de Descarga de Plasma

Al igual que el capítulo anterior, la caracterización de la composición química elemental de las películas electrodepositadas de NiB a diferentes concentraciones de DMAB (2.5g/L, 5g/L, 7.5g/L y 10g/L) como fuente de boro se llevó a cabo mediante GDS. La **Figura 4.1** muestra el comportamiento de los perfiles de películas de NiB con diferentes contenidos de Boro en su composición elemental. Los recubrimientos de NiB a diferentes concentraciones muestran un comportamiento similar variando el contenido de Boro en función de la concentración de DMAB en el baño electrolítico utilizado. Esta variación en el contenido total del Boro sobre las películas de NiB se observa siendo el máximo contenido de Boro registrado en las películas (1.16 wt.% B) cuando es el baño electrolítico de 5g/L^{-1} el utilizado para obtener las películas electrodepositadas. Las variaciones en los contenidos de Boro para las películas electrodepositadas son 0.89 wt.% B, 1.16wt.% B, 1.03 wt.% B y 0.94wt.% para las películas de NiB con un baño electrolítico de concentración de DMAB del 2.5g/L, 5g/L, 7.5 g/L y 10 g/L, respectivamente. Es observado que a mayores concentraciones de DMAB en el baño electrolítico, el contenido de B en los recubrimientos disminuye hasta 0.94 wt.% B.

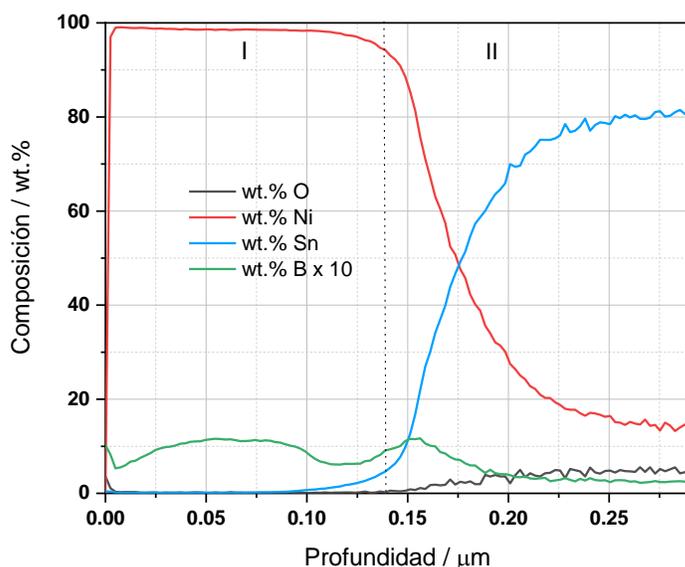


Figura 4.1 Espectro de GDS característico de películas de NiB sobre FTO con diferentes contenidos de B (0.89, 1.16, 1.03 y 0.94 wt%. B) a partir de un baño electrolítico de 0.32M H_3BO_3 en 2.8M KCl de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y DMAB (2.5, 5, 7.5, 10 g/L); 25°C.

El análisis de la composición elemental nos permite entonces identificar 4 electrocatalizadores con diferentes contenidos de B y serán identificados de la siguiente manera:

- 1.- Ni-(0.89 wt%. B)
- 2.- Ni-(1.16 wt%. B)
- 3.- Ni- (1.03 wt%. B)
- 4.- Ni-(0.94 wt%. B)

4.2.2 Caracterizaciones morfológicas y estructurales de películas de NiB a diferentes concentraciones de B.

Las estructuras cristalógicas de las cuatro películas de NiB electrodepositadas sobre FTO fueron analizadas por DRX, como puede ser observado en la **Figura 4.2**. Los patrones de DRX muestran que las películas de NiB a diferentes concentraciones de B están constituidas por varias multifases. De acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS No-00-006-0567, los picos de difracción observados a 38.7°, 45.07° y 62.07° corresponden a los planos cristalográficos (021), (111) y (002) del compuesto de NiB, respectivamente. Estas fases cristalinas de NiB pueden ser obtenidas cuando el contenido de B en la aleación es menor al 3 wt%.¹ En adición

a las fases cristalinas anteriormente presentadas, otro tipo de señales asociadas a la formación de óxidos superficiales tales como: γ -NiOOH(101) (36.2°), γ -NiOOH(102) (37.76°), γ -NiOOH(00) (51.62°) (JCPDS No-00-006-0075), NiO(101) (27.2°), NiO(003) (37.76°), NiO(104) (53.63°), NiO(024) (63.89°) (JCPDS No- 01-089-3080), e Hidróxidos tales como Ni(OH)₂ (100) (33.77°), Ni(OH)₂ (101) (51.73°)

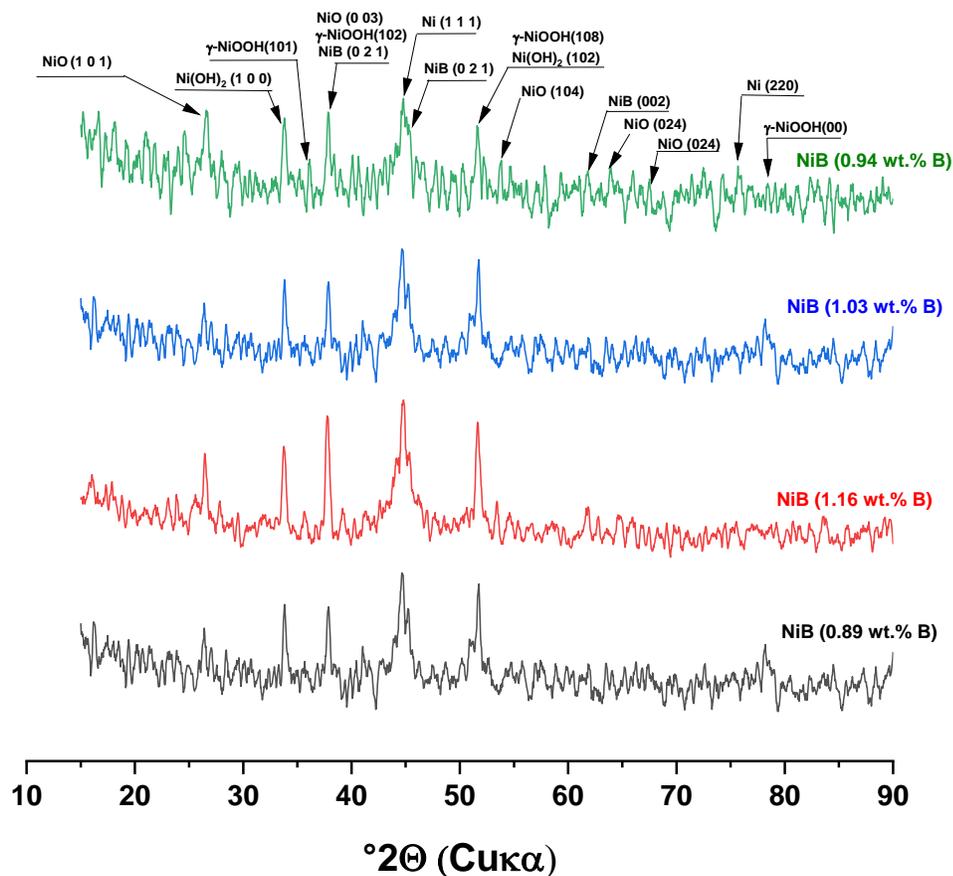


Figura 4.2: Difractogramas obtenidos para películas de NiB (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt.% B) Sin Tratamiento Térmico.

(JCPDS No-00-001-1047) al igual que Ni metálico (111) y (220) (JCPDS No-01-087-

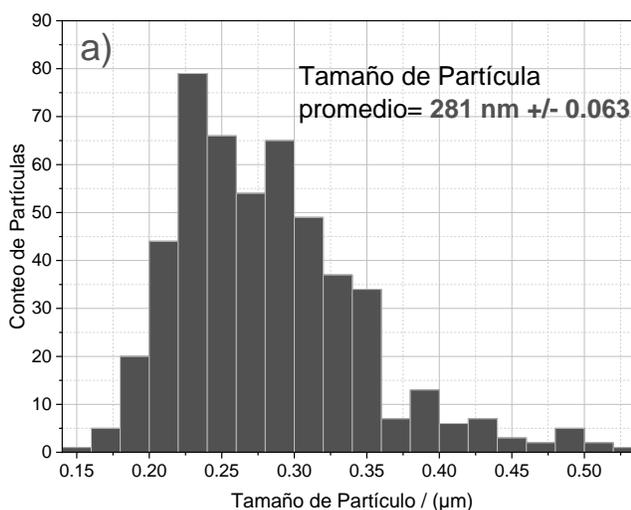
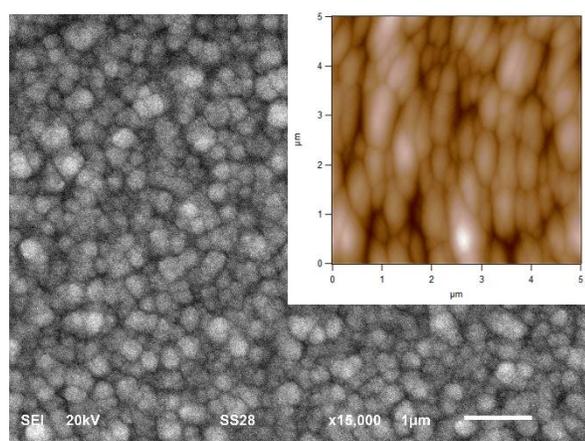
De la misma manera, los tamaños de cristal son calculados a partir de los Difractogramas obtenidos para todas las películas de NiB y son presentados en la **Tabla 4.1**, los datos obtenidos sugieren que el cambio en el contenido de B en las películas permite observar que para contenidos mayores a 1 wt%. B el tamaño de cristal aumenta con el contenido de B en la película, mientras que a más bajas concentraciones de B (>1 wt%. B) el tamaño de cristal se reduce.

Tabla 4.1: Valores de tamaño de cristal de películas de NiB con diferentes contenidos de B

Electrocatalizador	Tamaño de Cristal (nm)
NiB (0.89 wt%. B)	17.30+/-12.86
NiB (1.16 wt%. B)	19.19+/-11.01
NiB (1.03 wt%. B)	19.76+/-11.88
NiB (0.94 wt%. B)	16.77+/-9.14

En adición, las morfologías de las películas de NiB con distintos contenidos de B, fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Como se muestra en la **Figura 4.3**, las películas de NiB electrodepositadas sobre FTO exhiben una morfología de clústeres semicirculares que cubren de manera homogénea la superficie del sustrato. Para obtener detalles más precisos sobre la morfología, se realizaron imágenes detalladas utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés). Las imágenes AFM (recuadros) revelan que, en la concentración más baja de B (0.89 wt% B), los clústeres presentan tamaños muy similares entre sí (200 ± 20 nm).

Al incrementar la concentración de B en las películas electrodepositadas, se observa un cambio en el tamaño de estos clústeres, variando entre 310 y 292 nm. A medida que aumenta la concentración de B en las películas (1.16 wt% B), se incrementa la proporción de clústeres de mayor tamaño en los recubrimientos.



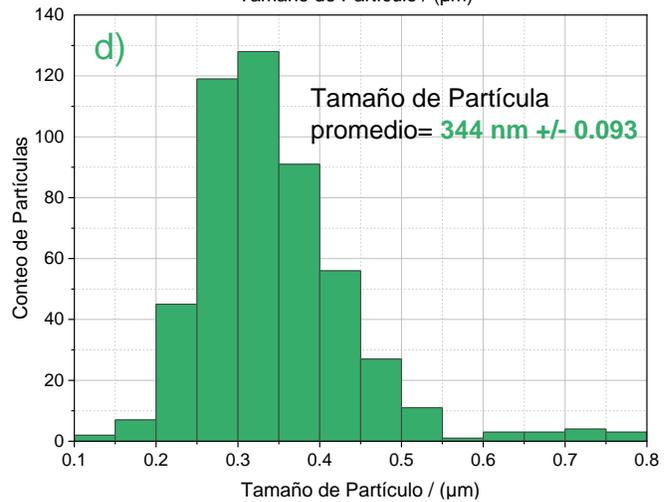
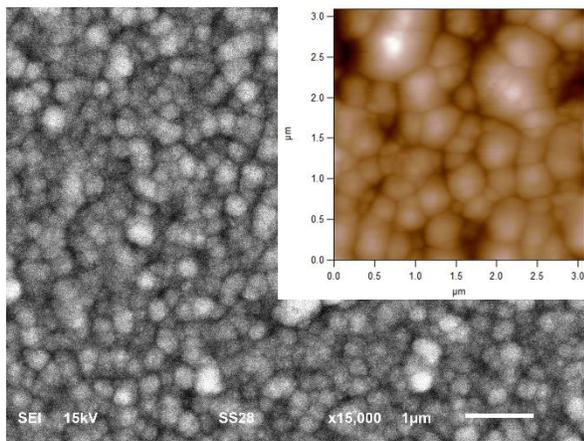
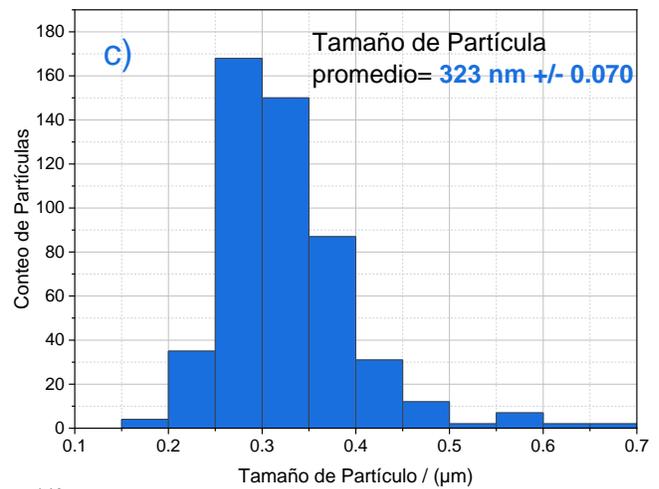
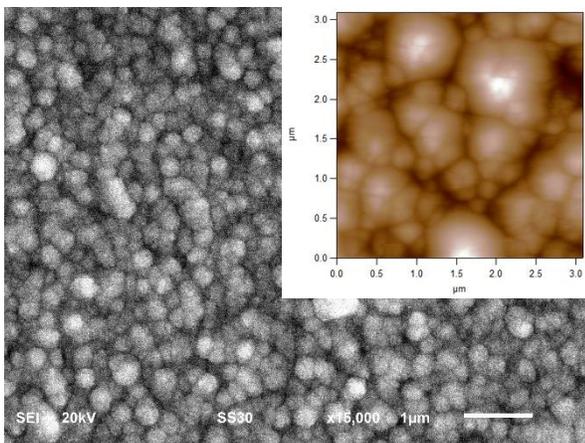
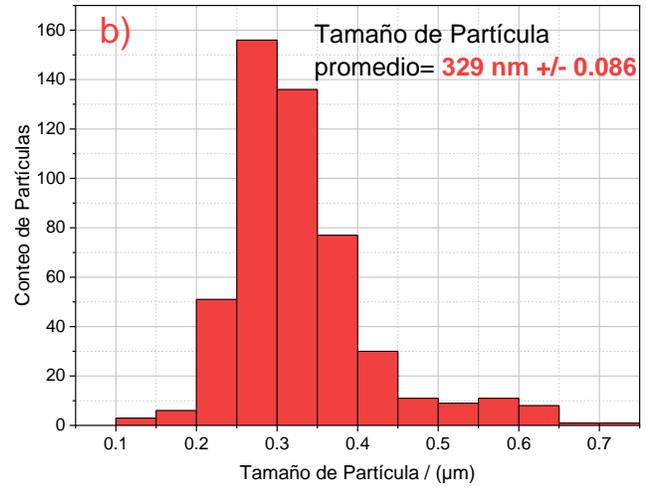
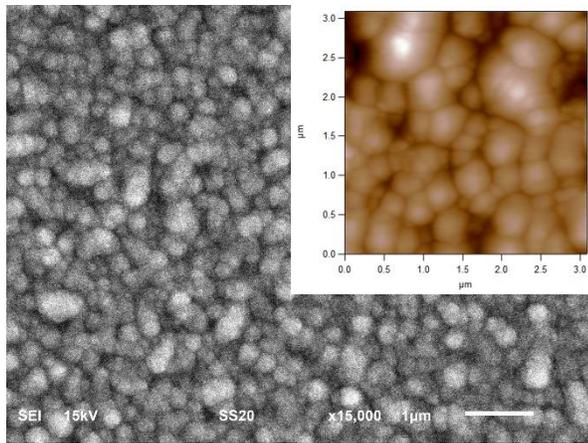


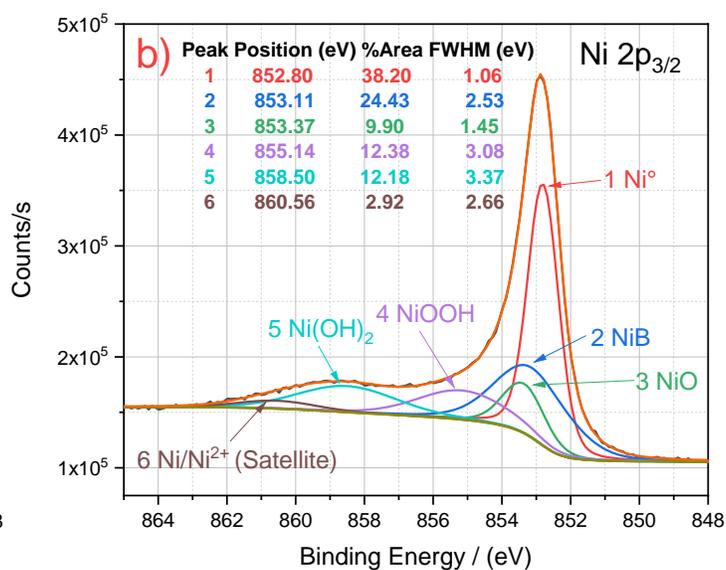
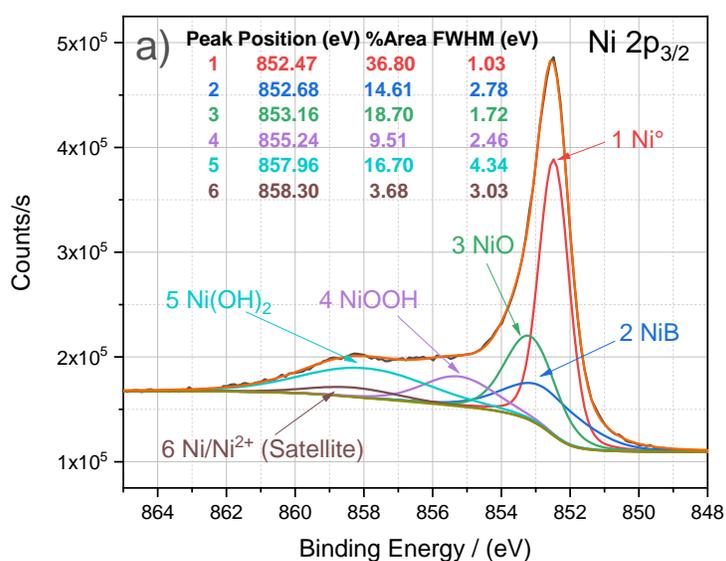
Figura 4.3: imágenes SEM, AFM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de películas de a) Ni-(0.89 wt% B), b) Ni-(1.16 wt% B), c) Ni-(1.03 wt% B), d) Ni-(0.94 wt% B).

En base a los resultados presentados en los histogramas de distribución mostrados en la **Figura 4.3**, el tamaño de partícula promedio para las películas

fueron de 281 nm \pm 0.063, 329 nm \pm 0.086, 323 nm \pm 0.070, 344 nm \pm 0.093 para las películas de Ni-(0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt%.B), respectivamente. Estos valores empatan con el comportamiento observado en AFM e indican el mismo tipo de tendencia con el aumento del contenido de B dentro de las películas.

4.2.3 Análisis por XPS para películas de NiB con diferentes concentraciones de B

El análisis mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) se empleó con el propósito de identificar todas las posibles especies químicas superficiales presentes en las películas de NiB electrodepositadas con diferentes contenidos de B. Cada muestra obtenida se sometió a análisis, y se obtuvieron espectros de alta resolución en tres zonas de interés distintas. La **Figura 4.4** exhibe el comportamiento típico del espectro de XPS para las películas de NiB en la región de Ni 2p_{3/2}. Este espectro fue analizado para todas las muestras, y se aplicó un ajuste de los picos para identificar y estimar el porcentaje relativo de las especies químicas de níquel. A modo de comparación, también se analizó el espectro de níquel puro.



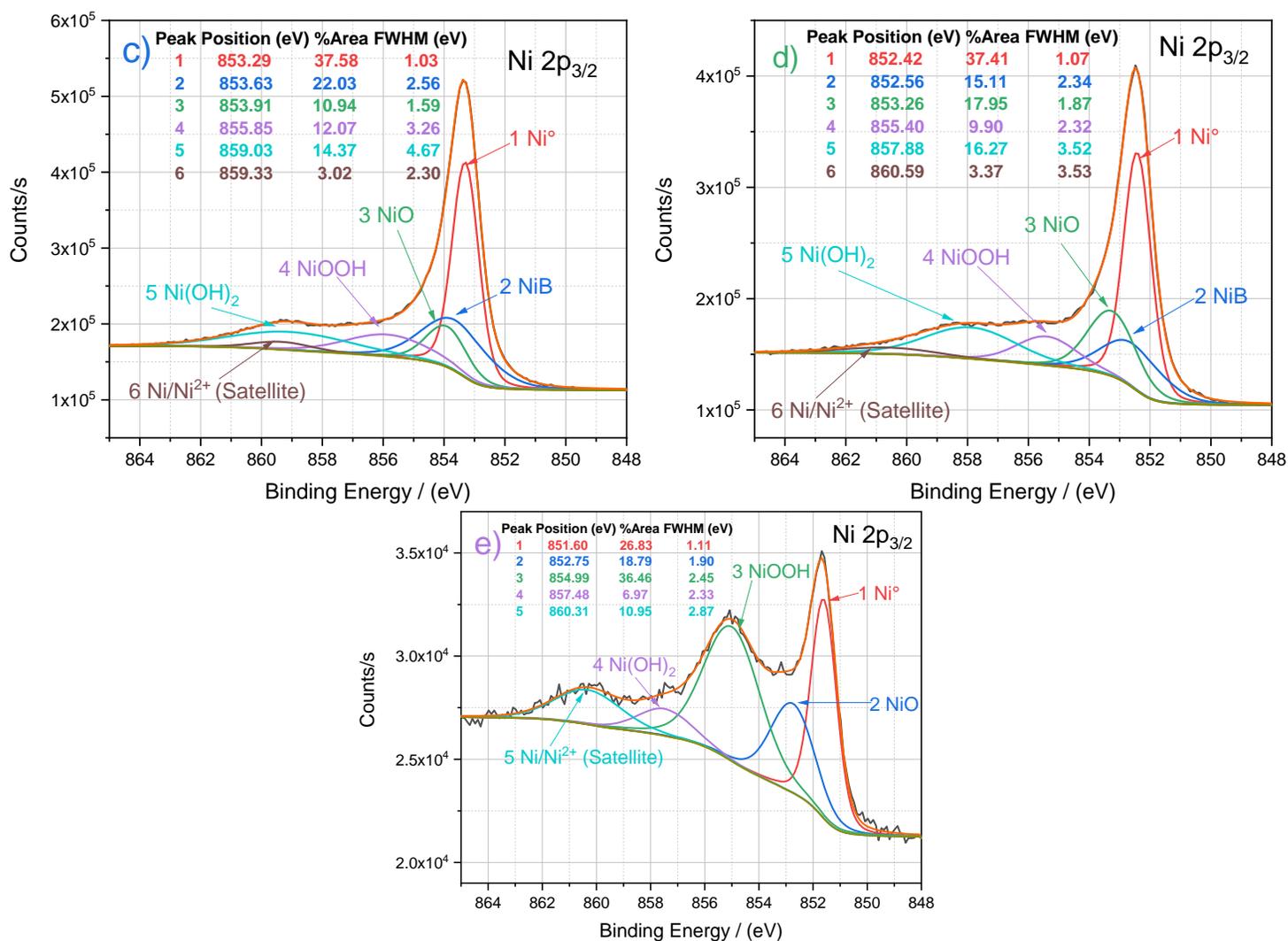


Figura 4.4: Zona de Ni 2p_{3/2} de a) NiB (0.89 wt%). B), b) NiB (1.16 wt%). B), c) NiB (1.03 wt%). B), d) NiB (0.94 wt%). B) y e) Ni Puro

El análisis del ajuste de los picos observados en la región Ni 2p_{3/2} mediante XPS confirma la presencia de varias especies en la superficie de la muestra de Ni Puro, tales como Ni⁰, NiO, NiOOH y Ni(OH)₂. En contraste, las muestras de Ni con diferentes contenidos de B, contienen especies propias de NiB, alineándose con los resultados obtenidos en el análisis de DRX, como se mostró en la sección **4.2.2 Caracterizaciones morfológicas y estructurales de películas de NiB a diferentes concentraciones de B**. La deconvolución de los espectros de XPS revela que, debido a la interacción del Ni con el B en el recubrimiento, la energía de enlace ronda alrededor de 852.74±0.4 eV, un valor cercano al estándar de Ni⁰ (852.6 eV), según lo reportado en la literatura.²⁻³ Estos valores de energía de enlace son consistentes con estudios previos y se muestran en la **Tabla 4.2**.

Las señales observadas para NiB (852.99±0.4 eV) y NiO (853.42±0.3 eV) también concuerdan con los informes de la literatura.⁴⁻⁵ Por otro lado, las señales para NiOOH y Ni(OH)₂ en 855.4±0.3 eV y 858.34±0.5 eV, respectivamente, concuerdan con los resultados previamente documentados en la literatura.⁶

El análisis detallado de estos datos revela también que el contenido de las especies de NiB en la superficie está directamente relacionado con la composición elemental de las películas, como se determinó mediante GDS. A partir de los valores de intensidad y el ajuste de los picos, se estima que las concentraciones relativas de especies superficiales de NiB son del 14.61%, 24.43%, 22.03% y 15.11% para NiB (0.89 wt%. B), (1.16 wt%. B), (1.03 wt%. B) y (0.94 wt%. B), respectivamente. Estos resultados coinciden con el análisis GDS previo. Además, se observa que el aumento de la concentración relativa de NiB en la película afecta el contenido relativo de óxidos presentes, incrementando para la especie de NiOOH (12.38%) y disminuyendo NiO (9.90%) en NiB (1.16 wt%. B). Esta disminución en el contenido de NiO se correlaciona con la capacidad del boro para frenar el proceso de oxidación de la película, contribuyendo a la formación de otras especies de níquel hidroxiladas.⁷ En comparación, la película de Ni Puro presenta un mayor contenido de óxidos superficiales, destacándose un mayor porcentaje de NiO (18.79%) debido a la ausencia del B.

Tabla 4.2: Posiciones relativas de los picos para la zona de Ni2p_{3/2} para películas de NiB con diferentes contenidos de B así como también el Ancho Completo a la Mitad de la Altura (FWHMR, Full Width at Half Maximum) y concentraciones relativas.

Zona Ni 2p _{3/2}						
Pico	Ni-(0.89 wt%. B)					
	Ni°	NiB	NiO	NiOOH	Ni(OH) ₂	Ni/Ni ²⁺ (Satélite)
BE [eV] +/- 0.1	852.47	852.68	853.16	855.24	857.96	858.30
FWHM [eV]	1.03	2.78	1.72	2.46	4.34	3.03
% Concentración	36.80	14.61	18.70	9.51	16.70	3.68
Pico	Ni-(1.16 wt%. B)					
	Ni°	NiB	NiO	NiOOH	Ni(OH) ₂	Ni/Ni ²⁺ (Satélite)
BE [eV] +/- 0.1	852.80	853.11	853.37	855.14	858.50	860.56
FWHM [eV]	1.06	2.53	1.45	3.08	3.37	2.66
% Concentración	38.20	24.43	9.90	12.38	12.18	2.92
Pico	Ni-(1.03 wt%. B)					
	Ni°	NiB	NiO	NiOOH	Ni(OH) ₂	Ni/Ni ²⁺ (Satélite)
BE [eV] +/- 0.1	853.29	853.63	853.91	855.85	859.03	859.33
FWHM [eV]	1.03	2.56	1.59	3.26	4.67	2.30
% Concentración	37.58	22.03	10.94	12.07	14.37	3.02
Pico	Ni-(0.94 wt%. B)					
	Ni°	NiB	NiO	NiOOH	Ni(OH) ₂	Ni/Ni ²⁺ (Satélite)
BE [eV] +/- 0.1	852.42	852.56	853.26	855.40	857.88	860.59
FWHM [eV]	1.07	2.34	1.87	2.32	3.52	3.53
% Concentración	37.41	15.11	17.95	9.90	16.27	3.37

Pico	Ni Puro				
	Ni°	NiO	NiOOH	Ni(OH)2	Ni/Ni ²⁺ (Satélite)
BE [eV] +/- 0.1	851.60	852.75	854.99	857.48	860.31
FWHM [eV]	1.11	1.90	2.45	2.33	2.87
% Concentración	26.83	18.79	36.46	6.97	10.95

La **Figura 4.5** exhibe el espectro de XPS correspondiente a la región del B 1s para las películas de NiB con distintos contenidos de boro.

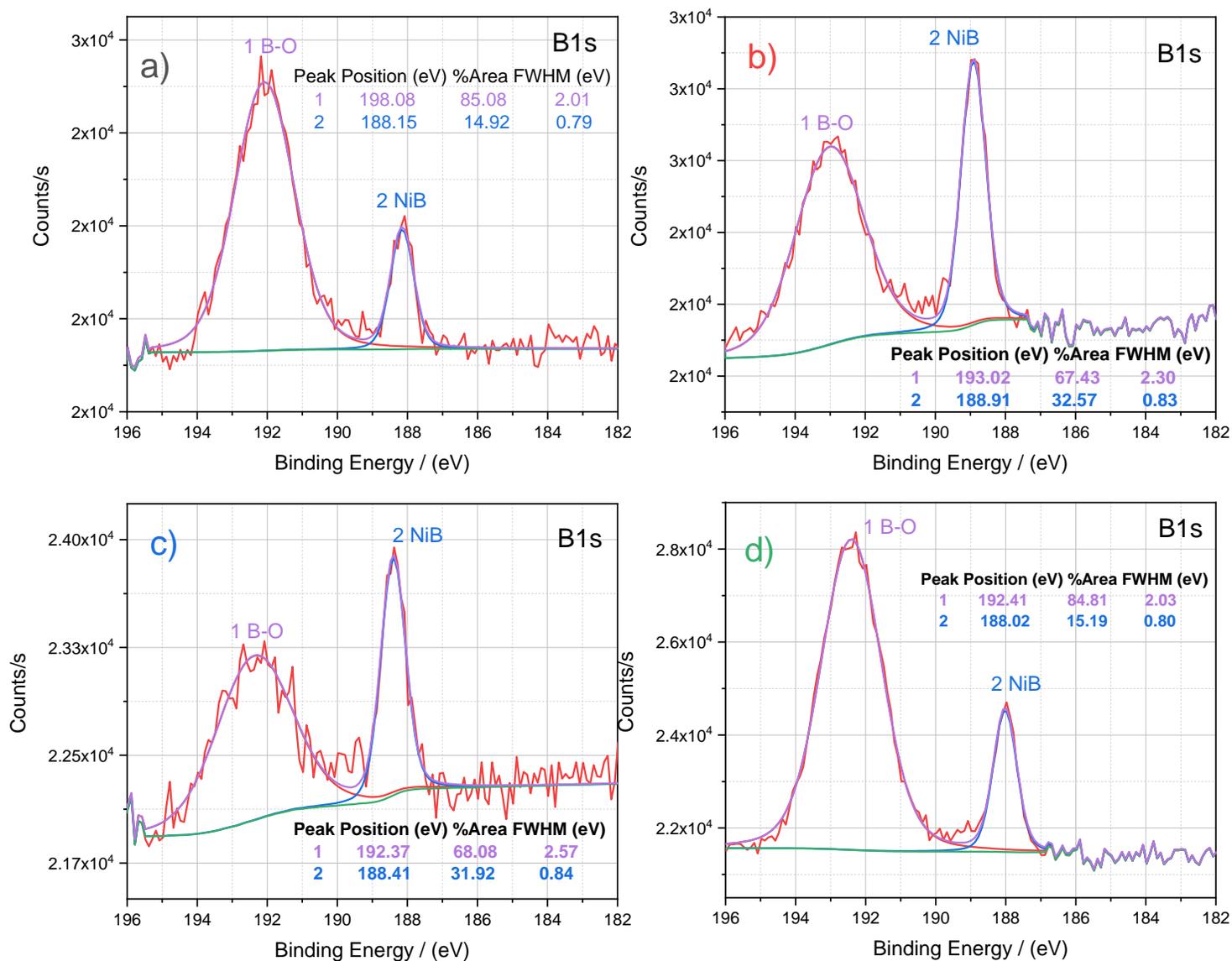


Figura 4.5: Zona de B 1s de a) NiB (0.89 wt% B), b) NiB (1.16 wt% B), c) NiB (1.03 wt% B), d) NiB (0.94 wt% B)

Los espectros representativos de las películas revelan dos señales, como se detalla en la **Tabla 4.3**: una asociada con la señal del B en la aleación Ni_xB_y ⁸ (188 ± 0.3 eV), y cuya energía de enlace presenta un cambio a valores más grandes en comparación con aquel de NiB amorfo (187.2 eV) sugiriendo así una transferencia de densidad electrónica del átomo de B hacia el átomo de Ni en la aleación, llevándolo así a valores más altos de energía de enlace⁹; la otra característica señal de un enlace B-O (193.97 ± 2.75 eV)⁸; por lo tanto estas señales indican la formación de especies de NiB en la superficie del FTO al emplear DMAB como fuente de boro. El análisis de estos datos establece una correlación directa entre el contenido de B en la película y los resultados obtenidos por GDS, donde la película de NiB (1.16 wt%. B) muestra la mayor concentración relativa de especies superficiales de NiB (32.57%); mientras que los porcentajes de 14.92%, 31.92%, y 15.19% corresponden a NiB (0.89 wt%. B), (1.03 wt%. B), y (0.94 wt%. B), respectivamente. Esto indica que el mayor contenido superficial se encuentra en la película asociada a la concentración intermedia de 5g/L del baño electrolítico de DMAB.

Tabla 4.3: Posiciones relativas de los picos para la zona de B1s para películas de NiB con diferentes concentraciones de B así como también el Ancho Completo a la Mitad de la Altura (FWHMR, Full Width at Half Maximum) y concentraciones relativas.

Pico	Zona B 1s	
	NiB (0.89 wt%. B)	
	B-O	NiB
BE [eV] +/- 0.1	198.08	188.15
FWHM [eV]	2.01	0.79
% Concentración	85.08	14.92
Pico	NiB (1.16 wt%. B)	
	B-O	NiB
BE [eV] +/- 0.1	193.02	188.91
FWHM [eV]	2.30	0.83
% Concentración	67.43	32.57
Pico	NiB (1.03 wt%. B)	
	B-O	NiB
BE [eV] +/- 0.1	192.37	188.41
FWHM [eV]	2.57	0.84
% Concentración	68.08	31.92
Pico	NiB (0.94 wt%. B)	
	B-O	NiB
BE [eV] +/- 0.1	192.41	188.02
FWHM [eV]	2.03	0.80
% Concentración	84.84	15.19

Por último, la **Figura 4.6** presenta el espectro de XPS correspondiente a la región O 1s para las películas de NiB con diferentes contenidos de B. Para propósitos de comparación, también se analizó el espectro de Ni Puro en la misma región O 1s.

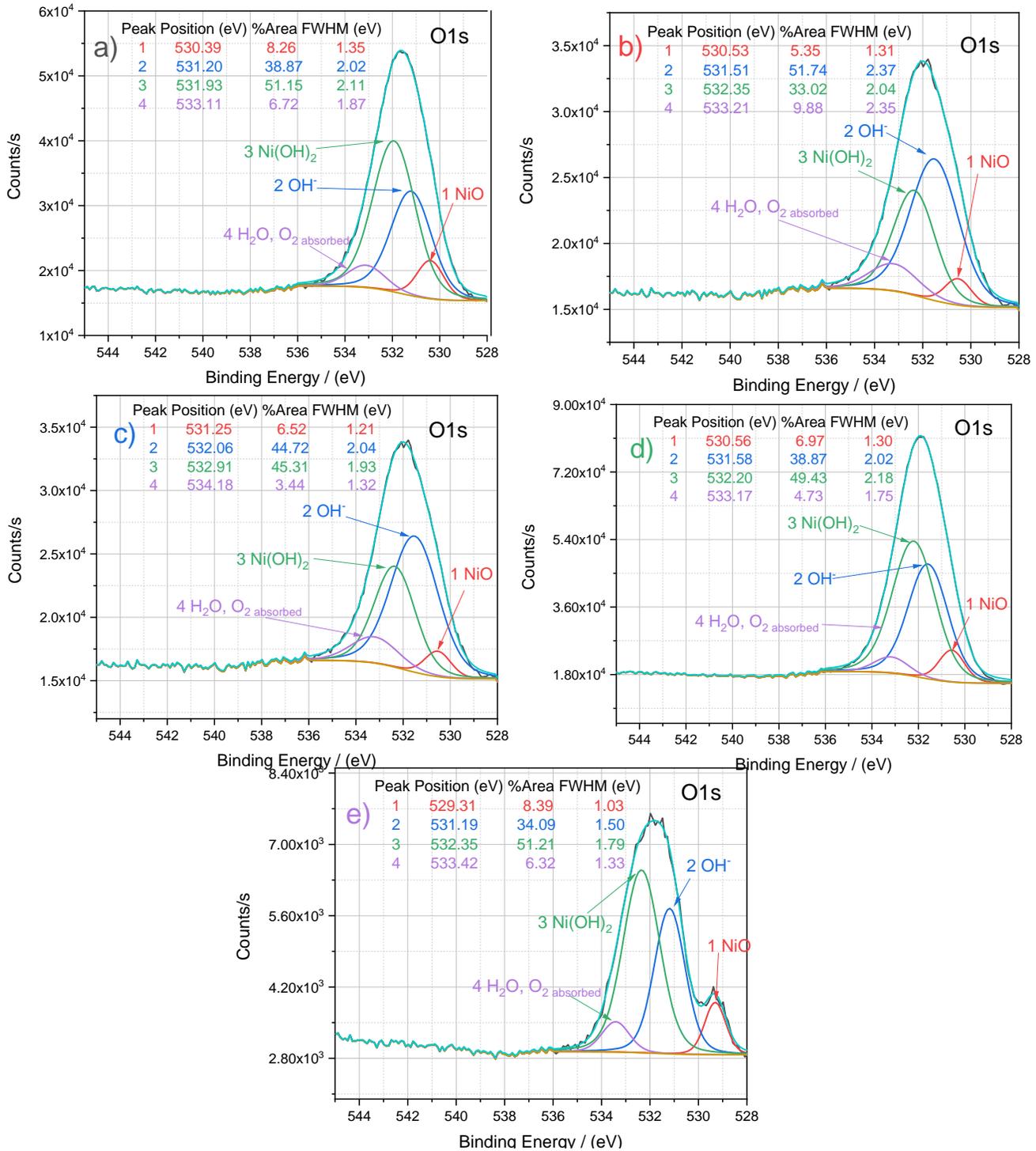


Figura 4.6: Zona de O1s de a) NiB (0.89 wt% B), b) NiB (1.16 wt% B), c) NiB (1.03 wt% B), d) NiB (0.94 wt% B) y e) Ni Puro.

La descomposición de los espectros de XPS de las películas de NiB con diversas concentraciones de B en la región de O 1s revela un ajuste con cuatro picos representativos, como se detalla en la **Tabla 4.4**. Estos picos se atribuyen a la formación de óxidos e hidróxidos superficiales de Ni, que están presentes de forma natural en las películas. El pico obtenido a 530.68 ± 0.3 eV puede asociarse a la especie de NiO, mientras que el pico cercano a 531.58 ± 0.3 eV se vincula a especies superficiales de grupos hidroxilos, como OH-, que están fuertemente enlazados como defectos superficiales.¹⁰ El pico situado en una energía de enlace de 530.68 ± 0.3 eV se relaciona con la especie superficial de Ni(OH)₂, y finalmente, el último pico alrededor de 533.41 ± 0.5 eV se atribuye a la absorción de moléculas de agua en la superficie del electrocatalizador.¹¹

Tabla 4.4: Posiciones relativas de los picos para la zona de O1s para películas de NiB con diferentes concentraciones de B así como también el Ancho Completo a la Mitad de la Altura (FWHMR, Full Width at Half Maximum) y concentraciones relativas.

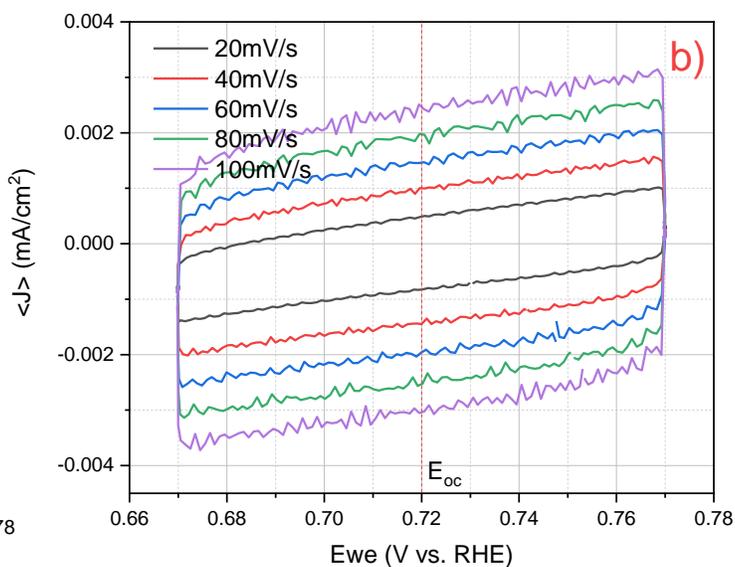
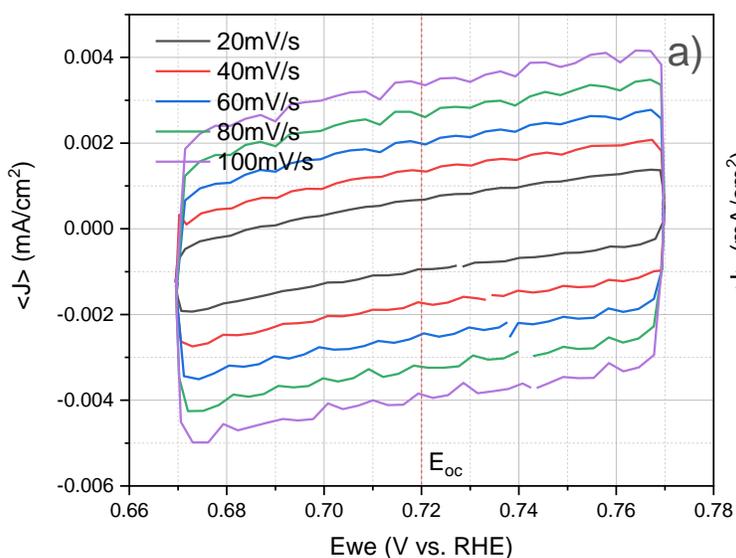
Zona O 1s				
Pico	NiB (0.89 wt%. B)			
	NiO	OH ⁻	Ni(OH) ₂	H ₂ O, O ₂ absorbed
BE [eV] +/- 0.1	530.39	531.20	531.93	533.11
FWHM [eV]	1.35	2.02	2.11	1.87
%	8.26	38.87	51.15	6.72
Concentración				
Pico	NiB (1.16 wt%. B)			
	NiO	OH ⁻	Ni(OH) ₂	H ₂ O, O ₂ absorbed
BE [eV] +/- 0.1	530.53	531.51	532.35	533.21
FWHM [eV]	1.31	2.37	2.04	2.35
%	5.35	51.74	33.02	9.88
Concentración				
Pico	NiB (1.03 wt%. B)			
	NiO	OH ⁻	Ni(OH) ₂	H ₂ O, O ₂ absorbed
BE [eV] +/- 0.1	531.25	532.06	532.91	534.18
FWHM [eV]	1.21	2.04	1.93	1.32
%	6.52	44.72	45.31	3.44
Concentración				
Pico	NiB (0.94 wt%. B)			
	NiO	OH ⁻	Ni(OH) ₂	H ₂ O, O ₂ absorbed
BE [eV] +/- 0.1	530.56	531.58	532.20	533.17
FWHM [eV]	1.30	2.02	2.18	1.75
%	6.97	38.87	49.43	4.73
Concentración				
Pico	Ni Puro			
	NiO	OH ⁻	Ni(OH) ₂	H ₂ O, O ₂ absorbed
BE [eV] +/- 0.1	529.31	531.19	532.35	533.42
FWHM [eV]	1.03	1.50	1.79	1.33
%	8.39	34.09	51.21	6.32
Concentración				

A partir de los datos de deconvolución de los picos en la región del O 1s, se observa que la concentración relativa de la especie superficial NiO disminuye al aumentar el

contenido de B en la película de NiB electrodepositada. La película de Ni-(1.16 wt%. B) muestra el menor porcentaje de esta especie. Asimismo, el contenido de las especies superficiales de hidróxidos, como OH^- , aumenta, alcanzando un máximo del 51.74%, al igual que el contenido de moléculas de H_2O absorbidas, con un 9.88% de concentración relativa para la película con mayor contenido de boro en su composición elemental (1.16 wt%. B).

4.2.4 Determinación del Área Electroactiva

Siguiendo la metodología detallada en el capítulo sección 3.3.4 **Determinación del Área Electroactiva**, se llevaron a cabo mediciones de la ECSA en electrodepósitos de NiB con diferentes contenidos de boro (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt%). Para determinar la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) de los electrocatalizadores sintetizados, se realizaron mediciones de la doble capa mediante voltamperometrías cíclicas (CV) en una disolución de 1.0 M de KOH, iniciando desde el potencial de equilibrio de cada material, como se muestra en la **Figura 4.7**. Se asumió un valor constante de capacitancia específica en todos los cálculos, establecido en 0.040 mF cm^{-2} .



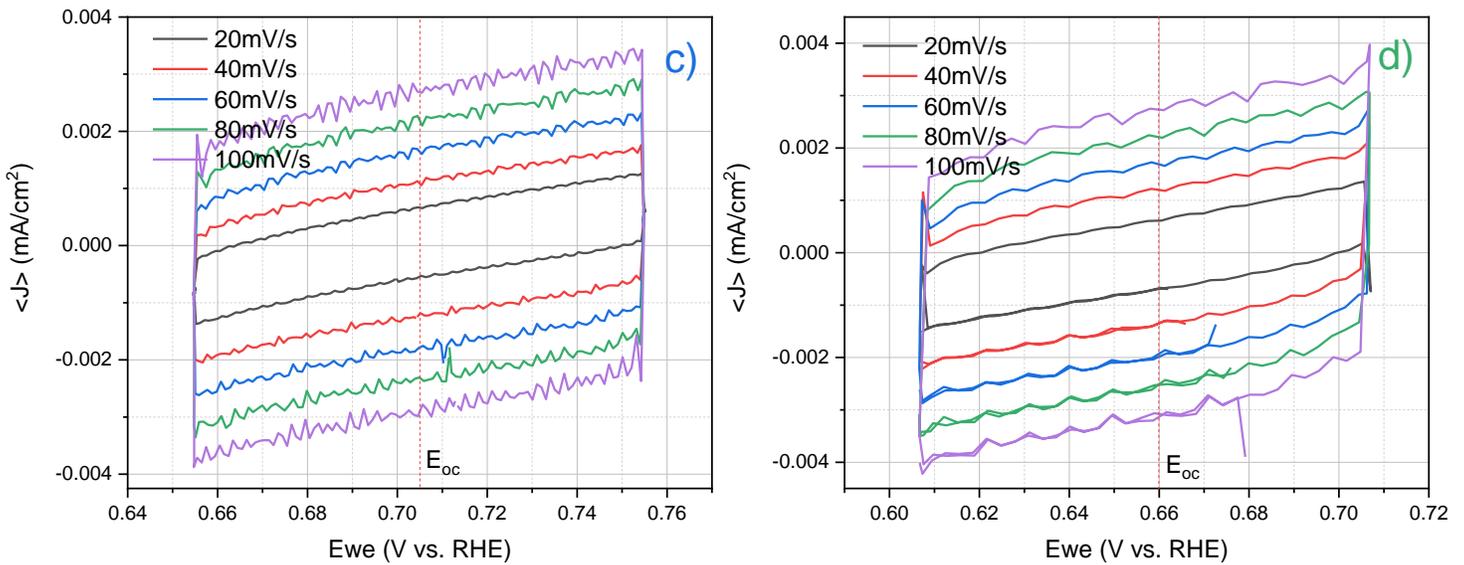


Figura 4.7: Mediciones de la capacitancia de la Doble Capa Electroquímica para determinar la ECSA de a) NiB (0.89 wt%. B), b) (1.16 wt%. B), c) (1.03 wt%. B) y d) (0.94 wt%. B)

A partir de los valores de un gráfico de i_c vs. v para cada muestra, es posible el obtener los valores de pendiente de estas gráficas cuyo valor equivale a C_{dl} . Como se evidencia en la **Figura 4.8**, el ajuste lineal de las pendientes de i_c vs. v para cada película electrodepositada nos facilita la obtención de su valor de C_{dl} , según la **ecuación 3.4**. Los valores obtenidos de C_{dl} para cada material son los siguientes: 0.0709 mF, 0.0522 mF, 0.0580 mF y 0.0575 mF, correspondientes a NiB (0.89, 1.16, 1.03 y 0.94 wt%. B).

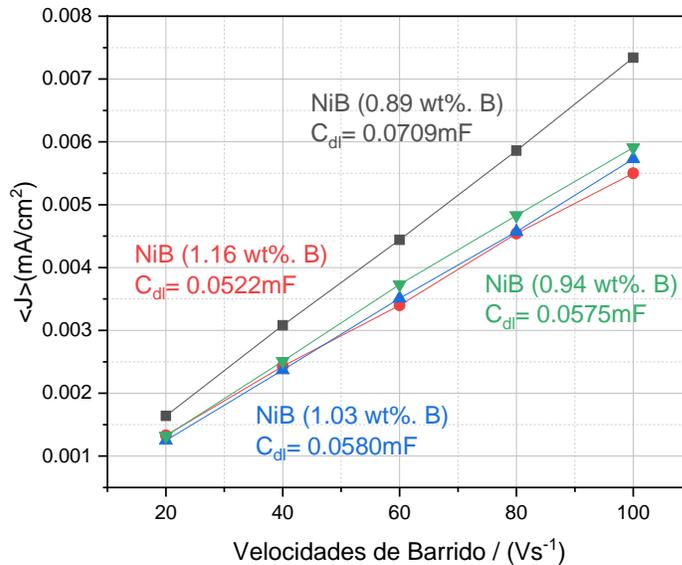


Figura 4.8: Pendientes obtenidas de la gráfica de i_c vs. v para cada película electrodepositada de NiB con diferentes concentraciones de B (0.89, 1.16, 1.03 y 0.94 wt%. B).

Los valores de las Áreas Electroactivas (ECSA), así como sus Capacitancias de Doble Capa, para cada uno de estos materiales se presentan en la **Tabla 4.5**, siendo calculados mediante la **ecuación 3.3** y considerando un valor de $C_s = 0.040 \text{ mFcm}^{-2}$.

Tabla 4.5: Valores de ECSA's y capacitancias de la doble capa para cada electrolizador de NiB a diferentes concentraciones.

Electrocatalizador	ECSA (cm²)	Capacitancia (mF)
Ni-(0.89 wt%. B)	1.77+/-0.36	0.0709
Ni-(1.16 wt%. B)	1.30+/-0.02	0.0522
Ni-(1.03 wt%. B)	1.45+/-0.17	0.0580
Ni-(0.94 wt%. B)	1.43+/-0.10	0.0575

Los resultados obtenidos a partir de la **Tabla 4.5** nos dejan ver que la película de Ni-(0.89 wt%. B) es aquella que tiene el mayor valor de capacitancia asociado a una mayor ECSA en el medio electrolítico (1.0 M KOH), estos datos van de la mano con aquellos mostrados en los histogramas e imágenes AFM de estas películas, donde la disminución en el contenido de B muestra el menor tamaño de partícula promedio (239 nm) empatando con una mayor área superficial reflejada en el valor de ECSA aquí reportado.

4.2.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la OER sobre películas delgadas de NiB a diferentes concentraciones de B

Cada electrocatalizador de NiB con diferentes concentraciones de B (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt%. B) fue sometido a evaluación para la reacción de evolución de oxígeno (OER) en un medio alcalino utilizando una disolución de 1.0 M de KOH mediante voltamperometría lineal con una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} . Previamente a cada experimento, la disolución fue desoxigenada mediante N_2 durante 30 minutos, manteniendo una atmósfera de este gas durante todo el procedimiento. Como se aprecia en la **Figura 4.9**, se compara la eficiencia electrocatalítica para la OER de las películas de NiB con diferentes concentraciones de B con la actividad electrocatalítica del níquel puro.

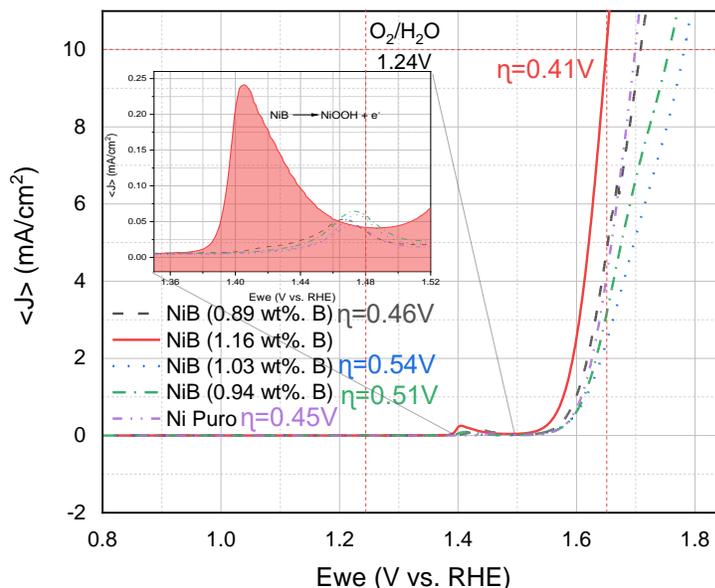


Figura 4.9: Voltamperometrías Lineales (LSV) a una velocidad de barrido de $2mVs^{-1}$ en KOH (1.0 M) de películas de NiB (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt%. B) sobre FTO para la evaluación de la OER.

En todos los casos, se observa la formación de un pico anódico en un rango de potencial de 1.48-1.52 V vs. RHE, asociado al proceso de oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} , específicamente al proceso de oxidación del NiB, cuyo estado de oxidación para el Ni es 2+, oxidándose a la especie de NiOOH, con un estado de oxidación de 3+¹². Se destaca que el potencial de formación del pico anódico (E_p) cambia a valores mucho más catódicos a medida que aumenta el contenido de B en las películas de NiB, indicando una menor resistencia a la oxidación en comparación con el níquel puro. Además, la intensidad de los picos anódicos aumenta con el incremento del contenido de B en las películas, sugiriendo una mayor presencia de especies de Boro-oxo, especialmente notable en las películas con 1.16 wt% de Boro.

El análisis de las curvas de polarización revela que la película de Ni-(1.16 wt%. B) presenta el menor potencial de inicio (E_{onset}) para la OER, con un valor de 1.47 V vs. RHE, similar a electrodos de metales preciosos como RuO/Ni¹³, mientras que los otros electrocatalizadores de Ni y Ni-(0.89, 1.03, 0.94 wt%. B) tienen un E_{onset} de 1.58 V vs. RHE. Asimismo, los sobrepotenciales (η_{10}) para alcanzar una densidad de corriente de $10 mA cm^{-2}$ son de 0.41 V, 0.45 V, 0.46 V, 0.51 V y 0.54 V para Ni-(1.16 wt%. B), Ni Puro, Ni-(0.89 wt%. B), Ni-(0.94 wt%. B) y Ni-(1.03 wt%. B), respectivamente.

Es interesante destacar que la intensidad de los picos de oxidación observados (Ni^{2+} a Ni^{3+}) presenta un comportamiento similar en la OER, indicando que, a mayor actividad electrocatalítica de la OER, especialmente evidente en la película de Ni-

(1.16 wt% B), mayor es el área del proceso de oxidación observado para el pico de Ni^{2+} a Ni^{3+} . Estos resultados concuerdan con el análisis de XPS, donde la película de Ni-(1.16 wt% B) exhibe la mayor concentración relativa superficial de especies de oxi-hidróxidos de níquel, así como especies superficiales de NiB capaces de oxidarse para generar NiOOH en la superficie electrocatalizadora como se puede observar en el recuadro de la **Figura 4.9**.

Los valores de las pendientes de Tafel, derivados de las curvas de polarización, se presentan en la **Figura 4.10**, mostrando un patrón distintivo: $49.01 \text{ mV Dec}^{-1}$ para Ni-(0.89 wt% B), $48.11 \text{ mV Dec}^{-1}$ para Ni-(1.16 wt% B), $60.69 \text{ mV Dec}^{-1}$ para Ni-(1.03 wt% B), $53.48 \text{ mV Dec}^{-1}$ para Ni-(0.94 wt% B) y $47.38 \text{ mV Dec}^{-1}$ para Ni Puro. Estos valores de pendientes de Tafel se sitúan cercanos a 60 mV Dec^{-1} , una magnitud característica de un mecanismo de transferencia de electrones reversible que precede a una etapa química.¹⁴ Este patrón sugiere que el paso determinante de la reacción sigue el mecanismo propuesto por Krasil'shchikov.¹⁵

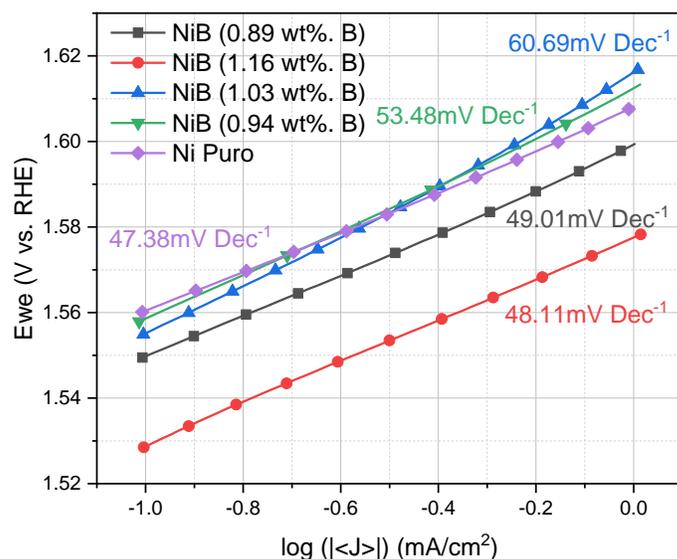
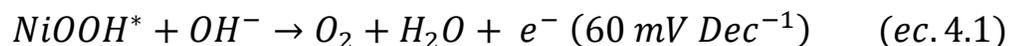


Figura 4.10: Pendientes de Tafel obtenidas en 1.0 M KOH para la OER de películas de NiB a diferentes contenidos de B.

El valor particular de estas pendientes de Tafel es indicativo de las características cinéticas de la reacción, y en este caso, sugieren la presencia de una etapa química precedida por un proceso de transferencia de electrones reversible. Esta interpretación se alinea con el mecanismo propuesto por Krasil'shchikov¹⁴ (**ec. 4.1**) respaldando la idea de que la respuesta electrocatalítica observada en los electrocatalizadores de NiB, tanto con diferentes concentraciones de B como en el Ni Puro, sigue un patrón cinético específico en concordancia con el mecanismo antes propuesto, en el que las especies de OOH^* son absorbidas en las superficies electrocatalizadoras (sitios activos) para posteriormente por medio de la transferencia de carga evolucionar a la molécula de O_2 .



A partir de los resultados anteriores, se puede plantear que la actividad electrocatalítica del Ni-(1.16 wt%. B) para la OER es comparable a la de otros electrocatalizadores basados en metales de transición, como, por ejemplo, Ni_xB ($\eta_{10}=0.380 \text{ V}$)¹¹, FeCo-NC ($\eta_{10}=0.370 \text{ V}$)¹⁶ y CoSe ($\eta_{10}=0.430 \text{ V}$)¹⁷. Asimismo, se sugiere que la película de Ni-(1.16 wt%. B) destaca debido a su bajo sobrepotencial de 0.41 V (η_{10}) para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² y su reducido valor de la pendiente de Tafel (48.11 mV Dec⁻¹), consolidándola como la película más eficiente con este contenido de B para la OER. Estas observaciones respaldan la eficacia del electrocatalizador de Ni-(1.16 wt%. B) en el contexto de reacciones electroquímicas, posicionándolo como una opción prometedora para aplicaciones en la evolución del oxígeno.

4.2.6 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la HER sobre películas delgadas de NiB a diferentes concentraciones de B

Pruebas de Voltamperometría Lineal a una velocidad de barrido de 2mVs⁻¹ hasta que un sobrepotencial (η_{10}) donde una densidad de corriente de 10mA cm⁻² fuera alcanzado, fueron realizadas para evaluar el rendimiento de la HER de los electrocatalizadores de Ni-(0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt%. B). La **Figura 4.11** muestra las curvas de polarización obtenidas a partir de las pruebas de LSV de los electrocatalizadores en 1.0 M de KOH. Los sobrepotenciales (η_{10}) obtenidos para una densidad de corriente de 10mA cm⁻² para cada electrocatalizador fueron 0.29 V para Ni-(1.03 wt%. B) y 0.31 V para los demás electrocatalizadores de Ni-(0.89, 1.16, 0.94 wt%. B) y Ni Puro. Por lo tanto, la actividad de la película de Ni-(1.03 wt%. B) para la HER fue el mejor rendimiento que los otros electrocatalizadores aquí estudiados. Además, la actividad electrocatalítica observada para el Ni-(1.03 wt%. B) fue similar a aquella de otros catalizadores basados en boruros de metales de transición que ya han sido reportados en la literatura como Co₂B-CoSe₂ ($\eta_{10}=0.3 \text{ V}$)¹⁸, Ni-Bi ($\eta_{10}=0.265 \text{ V}$)¹⁹, Mo₃B ($\eta_{20}=0.249 \text{ V}$)²⁰.

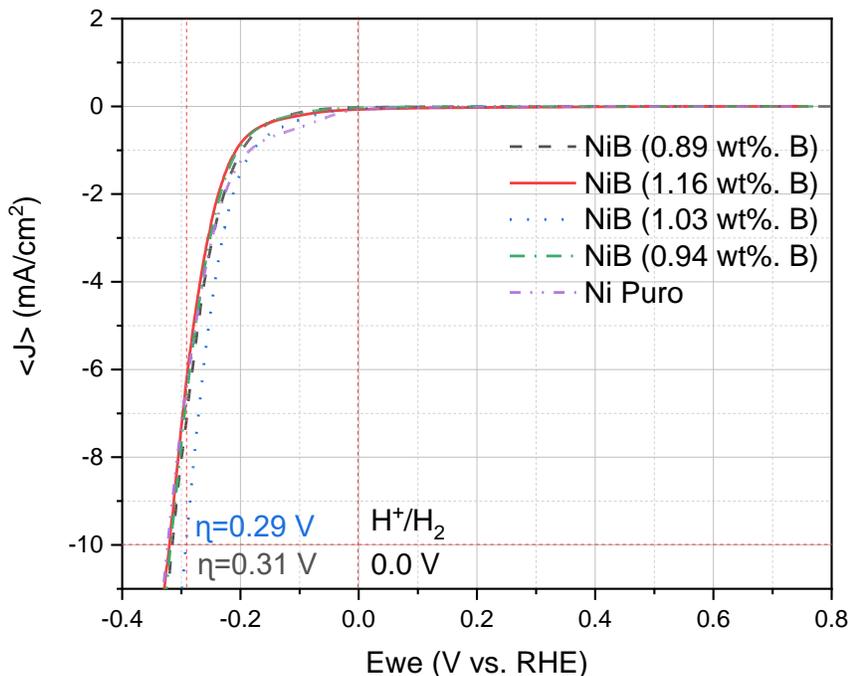


Figura 4.11: Voltamperometrías Lineales (LSV) a una velocidad de barrido de 2mVs^{-1} en KOH (1.0 M) de películas de NiB a diferentes contenidos de B sobre FTO para la evaluación de la HER.

Las pendientes de Tafel obtenidas a partir de la **Figura 4.12** fueron analizadas para obtener parámetros de la cinética electrocatalítica de las películas de NiB a diferentes contenidos de B para la HER. Como puede ser observado, los valores de las pendientes de Tafel obtenidos son: 136.2mV Dec^{-1} para Ni Puro, 105.5mV Dec^{-1} para Ni-(0.94 wt% B), 105.1mV Dec^{-1} para Ni-(1.16 wt% B), 107.8mV Dec^{-1} para Ni-(0.89 wt% B) y 103.5mV Dec^{-1} para Ni-(1.03 wt% B).

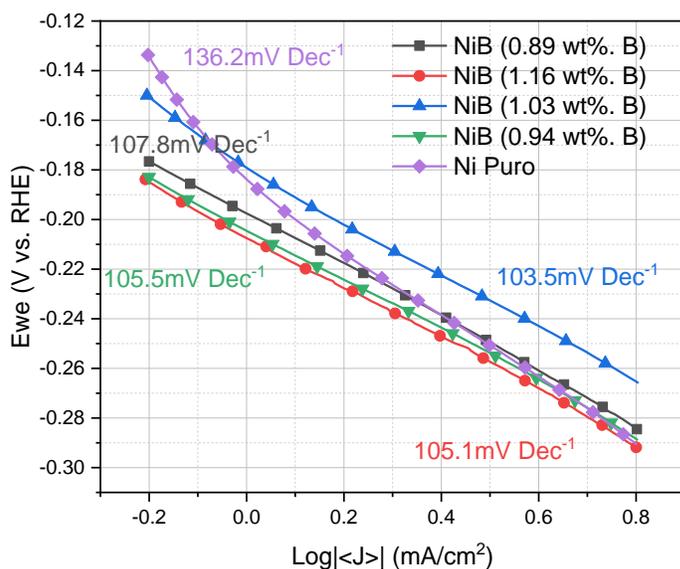
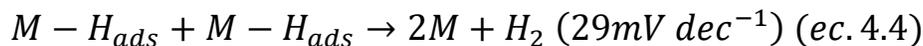
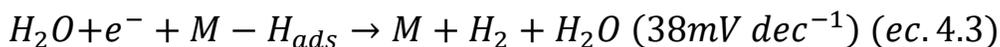
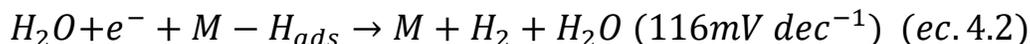


Figura 4.12: Pendientes de Tafel obtenidas en 1.0 M KOH para la HER de películas de NiB con diferentes contenidos de B.

Con base a los valores obtenidos de las pendientes de Tafel para las películas de NiB con diferentes contenidos de B en estas, es posible proponer que el mecanismo de Volmer (116mV Dec^{-1})²¹ (ec. 4.2) en el que la adsorción de átomos de hidrógeno en la superficie de los electrocatalizadores en un medio alcalino es el paso determinante de la reacción para la HER para posteriormente darse la reacción de evolución de H_2 por los pasos de Heyrovsky y Tafel (ecuaciones 4.3-4.4). Es posible también proponer que la película de NiB (1.03 wt% B) con su valor de sobrepotencial (η_{10}) de 0.29 V para obtener una densidad de corriente de 10mA cm^{-2} y su bajo valor de pendiente de Tafel (103.5mV Dec^{-1}) es la mejor propuesta de electrocatalizador para la HER con este contenido de B en la película.



4.2.6 Evaluación de la separación electroquímica del agua con películas de Ni-(1.16 y 1.03 wt%. B)

Finalmente, el rendimiento electrocatalítico de un sistema que sea capaz de separar el KOH 1.0 M en O₂ e H₂ utilizando los dos mejores electrocatalizadores para la OER y la HER a una velocidad de barrido de 2mVs⁻¹ por medio de LSV utilizando electrodos de Ni-(1.16 wt% B) y Ni-(1.03 wt%. B) como ánodo y cátodo, respectivamente, se muestra en la **Figura 4.13**. Es visible observar la producción de burbujas de gas en la superficie de los electrocatalizadores para la OER y la HER durante la reacción, evidenciando la generación de O₂ en el ánodo y e H₂ en el cátodo.



Figura 4.13: Arreglo experimental para la separación total del agua, WE: NiB (1.16 wt%. B), CE: NiB (1.03 wt%. B).

Aunado a esto, la **Figura 4.14**, muestra la actividad electrocatalítica del arreglo de celda completa utilizado para la separación electroquímica del KOH (1.0 M) para la OER, el cual presenta un voltaje de celda de 2.02 V para obtener una densidad de corriente de 10mA cm⁻².

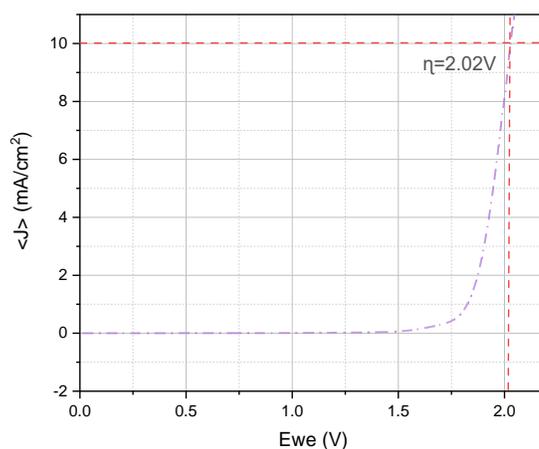


Figura 4.14: Curva de polarización a 2mVs⁻¹ de un arreglo de celda completa en KOH (1.0 M) de NiB (1.16 wt%. B) como cátodo y NiB (1.03 wt%. B) como ánodo.

Finalmente el estudio de la estabilidad de la celda completa por medio de un estudio de cronoamperometría aplicando el sobrepotencial necesario de 2.02 V para obtener un densidad de corriente de 10mA cm⁻² durante 12 horas nos permite observar cómo se ve en la **Figura 4.15** que el potencial aplicado fue invariante a lo largo del experimento para obtener la densidad de corriente deseada, por lo tanto, se es posible proponer que el proceso se lleva a cabo sin problemas de estabilidad en la celda y evidencia que el sistema se mantuvo invariable durante la electrolisis del KOH en O₂ e H₂.

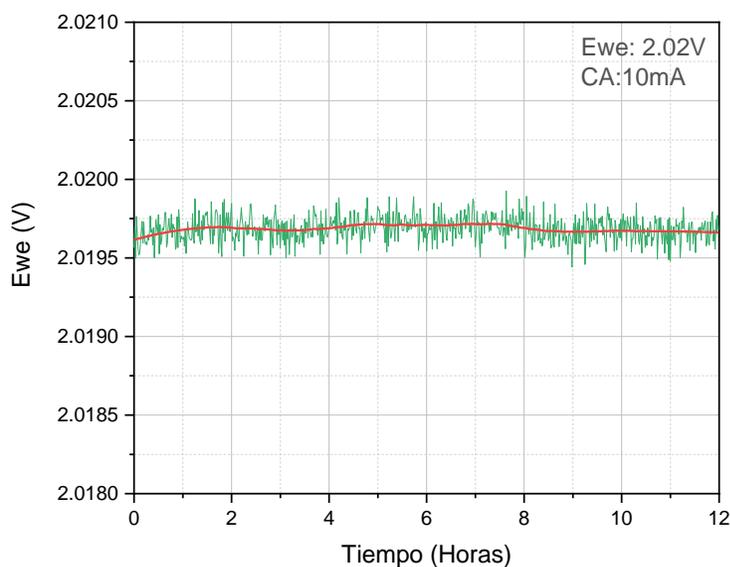


Figura 4.15: Monitoreo del potencial de celda completa para una cronoamperometría a 2.02V en KOH (1.0 M) de NiB (1.16 wt%. B) como cátodo y NiB (1.03 wt%. B) como ánodo.

Aunado a esto, el potencial registrado de celda completa (2.02V), para este sistema de Ni-(1.16 wt%. B) y Ni-(1.03 wt%. B) como ánodo y cátodo, respectivamente, para llevar a cabo la separación electroquímica del H₂O se asemeja a aquel observado en la literatura, donde materiales de NiB con contenidos similares de contenidos de B aquí reportados son utilizados como sistemas electrolizadores para la OER y la HER y se asemeja a el potencial de celda completa que obtuvieron (1.58V)²²; de la misma manera, otro tipo de sistemas electrolizadores basados en Fe, tienen potenciales de celda reportados semejantes al aquí observado, por ejemplo, FeSe₂||FeSe₂ (1.73V)²³, al igual que se han reportado datos para electrocatalizadores de Co como el CoP-0.5 cuyo potencial de celda completa fue 1.82V²⁴. Todos estos datos indican que el potencial de celda obtenido para el sistema aquí estudiado esta cercano a otro tipo de sistema electrolizadores, sin embargo, sigue siendo un potencial a celda completa algo alto, una optimización del sistema electrolizador completo es necesaria; para esto una propuesta de caracterización de impedancia al E_{oc} del sistema electrolizador con diferentes

distancias entre los electrodos nos ayudará a determinar la mejor condición donde las contribuciones resistivas del sistema se disminuyan con el nuevo arreglo experimental y ver una mejora en el potencial de celda anteriormente registrado (2.02V).

4.3 Conclusiones

Se ha logrado la electrodeposición de películas delgadas de NiB con diversos contenidos de boro en su superficie (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt% B) sobre un sustrato FTO mediante un baño electrolítico compuesto por 0.32 M de H₃BO₃ en 2.8 M de KCl, con 0.14 M de NiCl₂·6H₂O y variando el contenido de DMAB (2.5, 5, 7.5, 10 g/L) a 25 °C. El estudio de la morfología y estructuras cristalinas a través de DRX, SEM, AFM y XPS reveló cambios en la composición elemental y la concentración relativa de óxidos superficiales, como NiOOH, NiO, Ni(OH)₂, en función del contenido de boro, manteniendo todas morfologías similares de clusteres semicirculares.

Los resultados obtenidos mediante Voltamperometría Lineal (LSV) indican que la actividad electrocatalítica de estos materiales de NiB varía con el contenido de boro. Se concluye que el electrocatalizador de Ni-(1.16 wt% B) sin tratamiento térmico sigue siendo el más destacado para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) en comparación con las otras películas de diferentes contenidos de boro (0.89, 1.03 y 0.94 wt% B), así como también supera al Ni Puro sin boro, mostrando el menor potencial de inicio para la OER (1.47 V vs. RHE) y el menor sobrepotencial para alcanzar 10 mA cm⁻² ($\eta_{10} = 0.41$ V) en dicha reacción. Además, se observó que la mejor película de NiB para la HER fue la de NiB (1.03 wt% B), con un contenido de boro intermedio que presenta el menor sobrepotencial para alcanzar 10 mA cm⁻² en la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) (0.29 V). Ambos materiales exhibieron bajas pendientes de Tafel para dichos procesos: 48.11 mV Dec⁻¹ para Ni-(1.16 wt.% B) en la OER y 103.5 mV Dec⁻¹ para Ni-(1.03 wt% B) en la HER, todo esto en 1.0 M de KOH. Estos excelentes rendimientos relacionados al contenido del B dentro de los materiales, promueve el mejor rendimiento electrocatalítico (a la mayor concentración de B) por promover la mayor concentración de especies superficiales electrocatalizadores observadas en XPS (NiOOH) y nos dejan claro que el B tiene un papel positivo en su generación y por lo tanto en su rendimiento para la OER y la HER.

La evaluación del rendimiento de la celda completa compuesta por estos dos electrocatalizadores para la OER y la HER con el propósito de llevar a cabo la separación electroquímica del agua concluyó que la estabilidad de la celda es invariable en una electrolisis de 12 horas, pero de la misma manera es presentando un alto sobrepotencial para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² (2.02 V). Debido a la intensa generación de burbujas de gas, evidenciando la producción de O₂ e H₂, se requiere una mejor optimización de la celda de trabajo para la evaluación completa de la separación electroquímica del agua utilizando estos materiales bifuncionales para la OER y la HER.

4.4 Referencias

- ¹ Guo, J., Hou, Y., Li, B., & Wang, Y. (2016). Ni₃B–Ni nanocomposites for improved electrocatalytic activity in methanol oxidation reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(12), 1177–1186. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-1000-y>
- ² M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R. St. C. Smart, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 324–332, <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- ³ J. Schuch, S. Klemenz, P. Schuldt, Anne-Marie Zieschang, S. Dolique, P. Connor, B. Kaiser, U.I. Kramm, B. Albert, W. Jaegermann, Efficient oxygen evolution electrocatalyst by incorporation of nickel into nanoscale dicobalt boride, *ChemCatChem* 13 (2021) 1772–1780. doi.org/10.1002/cctc.202002030.
- ⁴ Schreifels, J. A., Maybury, P. C., & Swartz, W. E. (1980). X-Ray photoelectron spectroscopy of nickel boride catalysts: correlation of surface states with reaction products in the hydrogenation of acrylonitrile. *Journal of Catalysis*, 65(1), 195–206. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90294-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90294-8)
- ⁵ Guerrero-Ortega, L. P. A., Ramírez-Meneses, E., Betancourt, I., Lartundo-Rojas, L., Mendoza-Cruz, R., Torres-Huerta, A., & Domínguez-Crespo, M. (2022). Effect of alkyl chain length of amines on the micro-structural and magnetic properties of stabilized Ni–NiO nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(2), 368–382. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02506-7>
- ⁶ V. Vitry, *Electroless Nickel-Boron Deposits: Synthesis, Formation and Characterization*, Université de Mons, 2009. These de Doctorat December.
- ⁷ Zhang, P., Wang, M., Yang, Y., Yao, T., Han, H., & Sun, L. (2016). Electroless plated Ni–B films as highly active electrocatalysts for hydrogen production from water over a wide pH range. *Nano Energy*, 19, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.020>
- ⁸ Chen, Y., Liaw, B., & Chiang, S. (2005). Selective hydrogenation of citral over amorphous NiB and COB nano-catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 284(1-2), 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.023>
- ⁹ Okamoto, Y., Nitta, Y., Imanaka, T., & Teranishi, S. (1980). Surface State and catalytic activity and selectivity of nickel catalysts in hydrogenation reactions III. Electronic and catalytic properties of nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 64(2), 397–404. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90512-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90512-6)
- ¹⁰ García-Osorio, D. A., Jaimes, R., Vázquez-Arenas, J., Lara, R. H., & Álvarez-Ramírez, J. (2017). The kinetic parameters of the oxygen evolution Reaction

(OER) calculated on inactive anodes via EIS Transfer Functions: •OH Formation. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(11), E3321-E3328.
<https://doi.org/10.1149/2.0321711jes>

¹¹ Arciga-Duran, E., Meas, Y., Pérez-Bueno, J., Ballesteros, J., & Trejo, G. (2018). Effect of oxygen vacancies in electrodeposited NIO towards the oxygen evolution reaction: Role of Ni-Glycine complexes. *Electrochimica Acta*, 268, 49-58.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.099>

¹² J. Masa, L. Sinev, H. Mistry, E. Ventosa, M. D. L. Mata, J. Arbiol, M. Muhler, B. R. Cuenya, W. Schuhmann, Ultrathin High Surface Area Nickel Boride (Ni₃B) Nanosheets as Highly Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution, *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700381, DOI: 10.1002/aenm.201700381

¹³ Y. Liang, X. Sun, A. M. Asiri, Y. He, Amorphous Ni-B alloy nanoparticle film on Ni foam: rapid alternately dipping deposition for efficient overall water splitting, *Nanotechnology* 27 (2016) 12LT01, Doi:10.1088/0957-4484/27/12/12LT01

¹⁴ T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–21, <https://doi.org/10.1038/srep13801>

¹⁵ A.I. Krasil'shchikov, On the intermediate stages of anodic oxygen evolution, *Zh. Fiz. Khim.* 37 (1963) 531–537

¹⁶ H. Shui, T. Jin, J. Hu, H. Liu, In Situ Incorporation Strategy for Bimetallic FeCo-Doped Carbon as Highly Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysts, *ChemElectroChem.* 2018, 5, 1401–1406, Doi: 10.1002/celec.201800013

¹⁷ I. H. Kwak, H. S. Im, D. M. Jang, Y. W. Kim, K. Park, Y. R. Lim, E. H. Cha, J. Park, CoSe₂ and NiSe₂ Nanocrystals as Superior Bifunctional Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 5327–5334., Doi: 10.1021/acsami.5b12093

¹⁸ Guo, Y., Yao, Z., Shang, C., & Wang, E. (2017). Amorphous CO₂B grown on COSE₂ nanosheets as a hybrid catalyst for efficient overall water splitting in alkaline medium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(45), 39312-39317.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b10605>

¹⁹ Xie, L., Qu, F., Liu, Z., Ren, X., Hao, S., Ge, R., Du, G., Asiri, A. M., Sun, X., & Chen, L. (2017). In situ formation of a 3D core/shell structured Ni₃N@Ni-BI nanosheet array: an efficient non-noble-metal bifunctional electrocatalyst toward full water splitting under near-neutral conditions. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 5(17), 7806-7810.
<https://doi.org/10.1039/c7ta02333b>

²⁰ Wang, X., Tai, G., Wu, Z., Hu, T., & Wang, R. (2017). Ultrathin molybdenum boride films for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 5(45), 23471-23475. <https://doi.org/10.1039/c7ta08597d>

²¹ R.L. Doyle, M.E.G. Lyons, *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, Springer, 2016, p. 41. S. Gimenez and J. Bisquert, Eds

22 Yuan, W., Zhao, X., Hao, W., Li, J., Wang, L., Ma, X., & Guo, Y. (2018). Performance of Surface-Oxidized Ni₃B, Ni₂B, and NiB₂ electrocatalysts for overall water splitting. *ChemElectroChem*, 6(3), 764-770. <https://doi.org/10.1002/celec.201801354>

²³ Panda, C., Menezes, P. W., Walter, C., Yao, S., Miehlich, M. E., Gutkin, V., Meyer, K., & Drieß, M. (2017). From a molecular 2FE-2SE precursor to a highly efficient iron diselenide electrocatalyst for overall water splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(35), 10506-10510. <https://doi.org/10.1002/anie.201706196>

²⁴ Duan, Z., Liu, H., Tan, X., Umar, A., & Wu, X. (2022). Bifunctional COP electrocatalysts for overall water splitting. *Catalysis Communications*, 162, 106379. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106379>

Capítulo 5 EFECTO DEL CONTENIDO DE BORO EN LAS PROPIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NiB

5.1 Análisis y determinación del Band Gap y tipo de Semiconductor por OCP Iluminado para películas de NiB con diferentes contenidos de B

5.1.1 Espectroscopía UV-Vis

En los capítulos anteriores, la metodología utilizada que se llevó a cabo nos permitió evaluar las actividades electrocatalíticas de nuestros materiales anteriormente identificados como:

- 1.- Ni-(0.89 wt%. B)
- 2.- Ni-(1.16 wt%. B)
- 3.- Ni- (1.03 wt%. B)
- 4.- Ni-(0.94 wt%. B)

En este capítulo los análisis para determinar la posible actividad fotoelectrocatalítica de los materiales para la OER y la HER será analizada por medio de espectroscopía UV-Vis; la obtención de los espectros de Reflectancia aquí reportados fue hecha en un Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600 con una lámpara de halógeno de 50 W y con una esfera de Integración ISR-2600Plus para la medición de nuestras muestras sólidas electrodepositadas de NiB a diferentes contenidos de B sobre FTO. Las mediciones se hicieron en un rango de longitud de onda de 800nm a 200nm esto con el fin de analizar sus propiedades ópticas y respuesta ante la luz visible y ultravioleta. Como se muestra en la **Figura 5.1**, los espectros de Reflectancia de las películas electrodepositadas de NiB con diferentes contenidos de B se presentan a continuación.

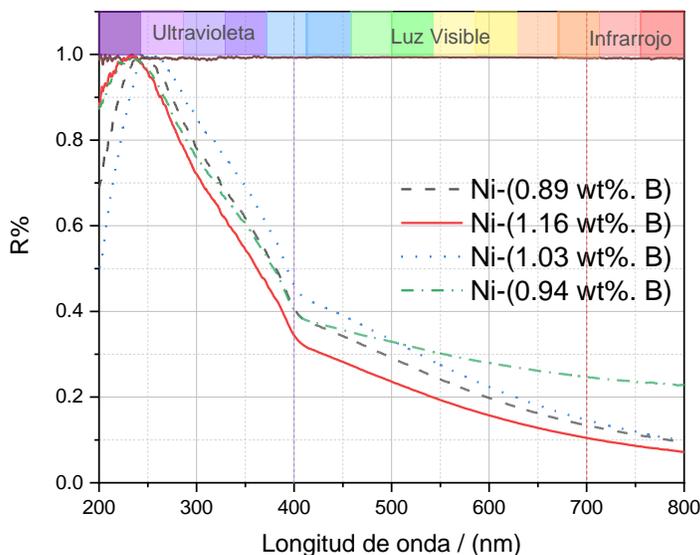


Figura 5.1: Mediciones de Reflectancia de películas de NiB con diferentes contenidos de B.

Es importante destacar que los materiales presentan el mayor pico de Reflectancia en el rango de 226-258 nm, siendo que está es la zona donde absorben la menor cantidad de longitudes de ondas altamente energéticas como lo son las ondas cortas presentes en la Luz UltraVioleta. De la misma manera, acercándonos a la región visible del espectro electromagnético, los electrocatalizadores tienen una ligera reflectancia de la luz en este rango de 400-700 nm, sugiriendo que puede que exista una posible actividad fotoelectrocatalítica de los materiales al tener estos una interacción con la luz visible, lo cual ha sido observado para otro tipo de materiales a partir de óxidos semiconductores para la OER como el son el TiO₂, cuyo valor de *bandgap* es cercano a 3.2eV.¹

A partir de la función de Kubelka-Munk² representada en la **ec. 5.1** es posible obtener la estimación de los valores de *bandgap* (la cual es la mínima cantidad de energía necesaria para que un fotón logre excitar a un electrón y esté pueda llevar a cabo una reacción, e.g. la OER y la HER). El modelo de transferencia electrónica de Kubelka-Munk, utilizado en mediciones de reflectancia, se basa en una extrapolación de la pendiente de los datos de esta función con el eje de las abscisas; como se muestra en la **Figura 5.2**. Este modelo es utilizado para extraer α el cual es el coeficiente de absorción y en donde se hace una consideración de *s*, el *coeficiente de scattering*, el cual se asume es independiente de la longitud de onda y por lo tanto se puede decir que $f(R) = \alpha$.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (\text{ec. 5.1})$$

Para poder obtener y estimar el valor de *bandgap* de nuestros materiales, las curvas experimentales de reflectancia de la **Figura 5.1** pueden ser graficadas según se hace para una transición directa permitida $(\alpha hv)^2$ vs hv^2 , obteniendo así, la gráfica de Tauc correspondiente y representada en la **Figura 5.2**.

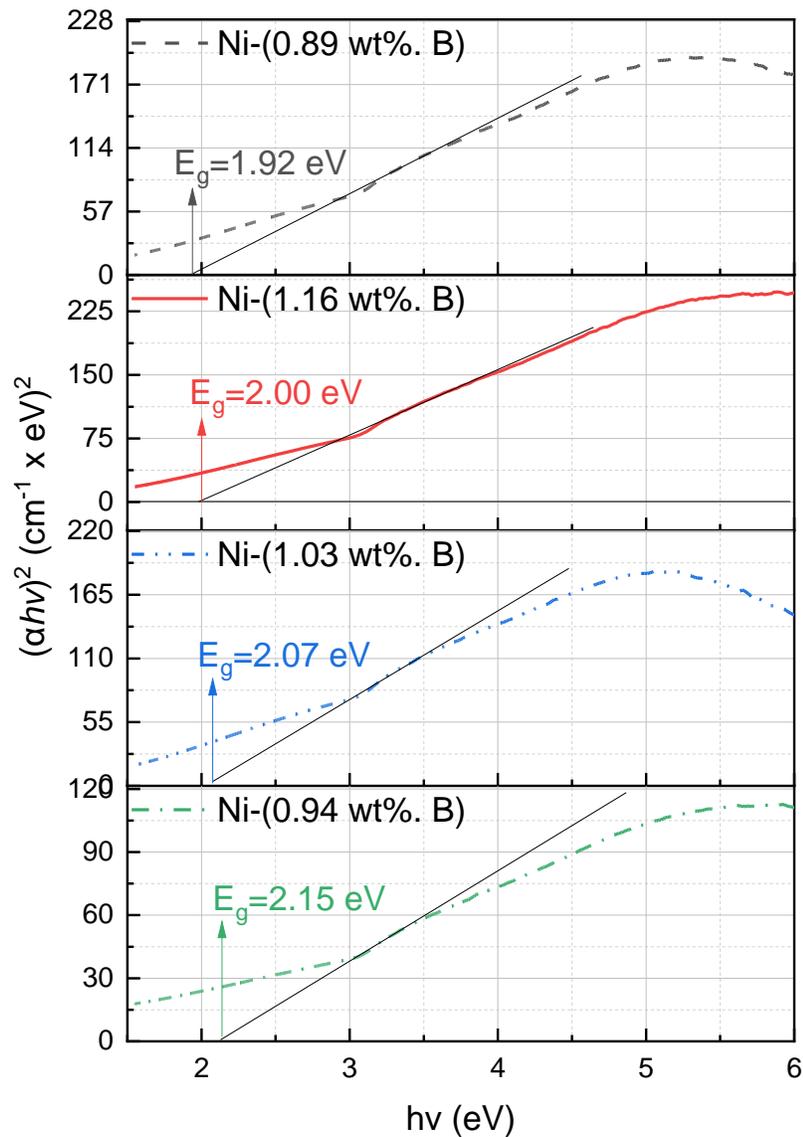


Figura 5.2: Valores de BandGap estimados a partir de la función de Kubelka-Munk para películas de NiB con diferentes contenidos de B.

La intersección de la línea tangente a la pendiente de la región lineal de los datos con el eje de las abscisas corresponde a la mejor forma de obtener el valor de *bandgap* de nuestros materiales y sus valores en eV y en longitud de onda, se muestran en la **Tabla 5.1**; los valores obtenidos para cada material fueron 1.92 eV,

2.00 eV, 2.07 eV y 2.15 eV, para Ni-(0.89 wt%. B), Ni-(1.016 wt%. B), Ni-(1.03 wt%. B) y Ni-(0.94 wt%. B), respectivamente. Estos valores de *bandgap* nunca han sido obtenidos en la literatura para este tipo de materiales con posibles aplicaciones fotoelectrocatalíticas, pero se asemeja a aquellos de materiales semiconductores reportados en la literatura con valores similares a los aquí reportados.³ Es posible también observar de estos valores de *bandgap* que el ensanchamiento de la banda de los materiales aumenta con el contenido de B dentro de la película.

Tabla 5.1: Valores de *bandgaps* ópticos y longitudes de onda para electrocatalizadores de NiB a diferentes contenidos de B

Electrocatalizador	Bandgap (eV)	Longitud de onda (nm)
Ni-(0.89 wt%. B)	1.92	645.83
Ni-(1.16 wt%. B)	2.00	620.00
Ni-(1.03 wt%. B)	2.07	599.03
Ni-(0.94 wt%. B)	2.15	576.74

Estos valores de *bandgap* son, además, cercanos en energía a longitudes de onda en la Región Visible del espectro electromagnético y al cercano infrarrojo; la conversión de energía en eV a Longitud de onda se logró con la **ecuación 5.2⁴**, lo que nos indica de manera más precisa que nuestros materiales pueden obtener energía de la Región Visible (400nm-700nm) del espectro electromagnético para llevar a cabo posibles transformaciones fotoelectrocatalíticas al ser posible excitar sus electrones con luz visible.

$$\lambda(nm) = \frac{1.24 \times 10^3}{E(eV)} \quad (ec. 5.2)$$

5.1.2 Análisis del Potencial a circuito abierto Iluminado de películas de NiB con diferentes contenidos de B

El análisis por medio de esta técnica nos permite estudiar características muy importantes de nuestros materiales fotoelectrocatalizadores. De esta manera se puede obtener información muy importante del sistema como lo sería el estudio de la estabilidad del fotoelectrocatalizador. Esto se hace al potencial de circuito abierto y cuando es sumergido en un electrolito evaluándolo en condiciones de oscuridad y de luz; así como también el tipo de semiconductor de los materiales. Un Simulador Solar LED (SS) modelos PICO, G2V Instruments con una irradiancia de $I_0 = 87.4 \text{ mW cm}^{-2}$ y con una dispersión espectral AM 1.5G a 6cm de la celda electroquímica a analizar fue utilizado. Y el segundo parámetro es la determinación del tipo de semiconductor que se desea conocer que son nuestros fotoelectrocatalizadores, de esta manera, conociendo su mejor propuesta para un tipo de reacción en específico.

Como se puede observar en la **Figura 5.3**, el estudio del OCP Iluminado nos muestra tres zonas de comportamientos diferentes, a los primeros 10 min del estudio, el material se deja reposar en el medio electrolítico (1.0 M KOH) en condiciones de oscuridad y al potencial de circuito abierto (sin ninguna perturbación de potencial o corriente). Como se puede observar, el tiempo de 10 min en oscuridad es suficiente para que las películas de NiB con diferentes contenidos de B se estabilicen en el medio electrolítico. Por consiguiente, la siguiente zona es la perturbación de la Luz del SS, este encendido en la luz durante otros 10min nos entrega información sumamente importante de todos los materiales, un tipo de respuesta de fotopotencial a la luz y con un desplazamiento de este a valores más positivos como es el caso de estos, es indicativo de un semiconductor tipo-p. En

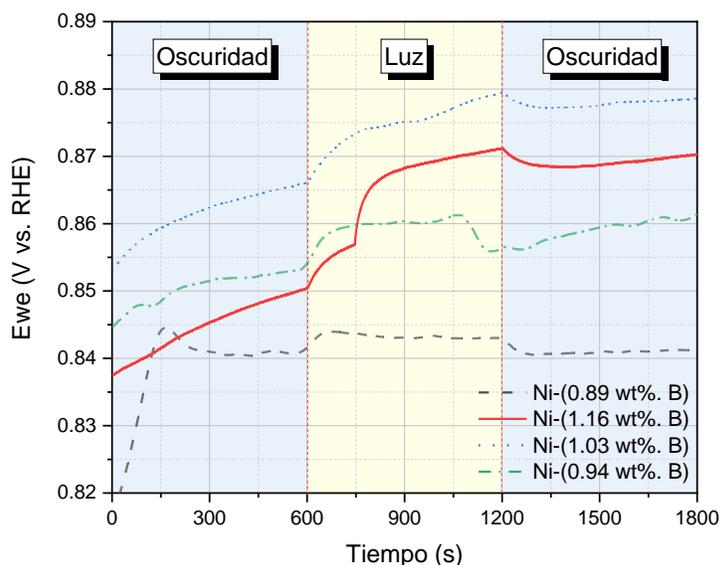


Figura 5.3: OCP's Iluminados de los electrocatalizadores de NiB con diferentes contenidos de B

esta zona, también es posible observar que la película con mayor estabilidad en condiciones de luz es la película de Ni-(0.89 wt% B).

De la técnica de OCP iluminado se nos permite además obtener en términos cuantitativos el valor de fotopotencial que tendrán los electrocatalizadores al ser expuestos a la luz del SS; como se muestra en la **Tabla 5.2**, el electrocatalizador de Ni-(1.16 wt% B) presentó la mayor respuesta de fotopotencial (20.7 mV), mientras que la de los demás electrocatalizadores, presentaron valores más pequeños en comparación de 2.2 mV, 13.1 mV y 7.5 mV para Ni-(0.89, 1.03, 0.94 wt% B), respectivamente. Esta mayor respuesta de la película de Ni-(1.16 wt% B) está relacionada a la posición del E_{oc} del material dentro del medio electrolítico (1.0 M KOH) ya que entre más cercano este a su *banda de valencia* como lo es en este caso, más respuesta en foto potencial se obtendrá ya que su nivel de fermi aumenta en mayor energía comparado a los demás.⁵

Tabla 5.2: Valores de Fotopotencial de películas de NiB con diferentes contenidos de B

Electrocatalizador	Fotopotencial (mV)
Ni-(0.89 wt%. B)	2.2
Ni-(1.16 wt%. B)	20.7
Ni-(1.03 wt%. B)	13.1
Ni-(0.94 wt%. B)	7.5

Como consideración, la técnica de OCP es una técnica muy susceptible a la alta variabilidad. Esta depende fuertemente de las modificaciones previas o el estado de los materiales a analizar. Todos estos materiales electrocatalizadores fueron llevados al potencial de oxidación del Pico de Ni^{2+} a Ni^{3+} observado en los capítulos 3 y 4, como se observa en la **Figura 5.4**. El análisis de este pico de oxidación anódico es el mismo que el aquel realizado en aquellos capítulos, sin embargo, fue observado que al promover este pico y cortar la LSV pasado el pico se promueve la generación de una capa de NiOOH en un rango de potencial de 1.38-1.48 V vs. RHE⁶. Fue observado que al promover este pico de oxidación en la superficie electrocatalizadora, la actividad del material ante la luz en la técnica de OCP Iluminado fue significativamente mejorada, relacionando la intensidad de este pico de oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} con el aumento del fotopotencial obtenido para las películas de NiB. Observándose por lo tanto que el pico más grande relacionado a la mayor generación de NiOOH a partir de la oxidación del NiB es el Ni-(1.16 wt%. B) cuyo fotopotencial también fue el mayor reportado aquí (20.7 mV). Por otro lado, se puede proponer que es la especie de NiOOH aquella a la que se le puede atribuir este aumento de fotopotencial para las películas dentro del medio electrolítico (1.0 M KOH). A partir de esto, es posible proponer que es la especie de NiOOH aquella

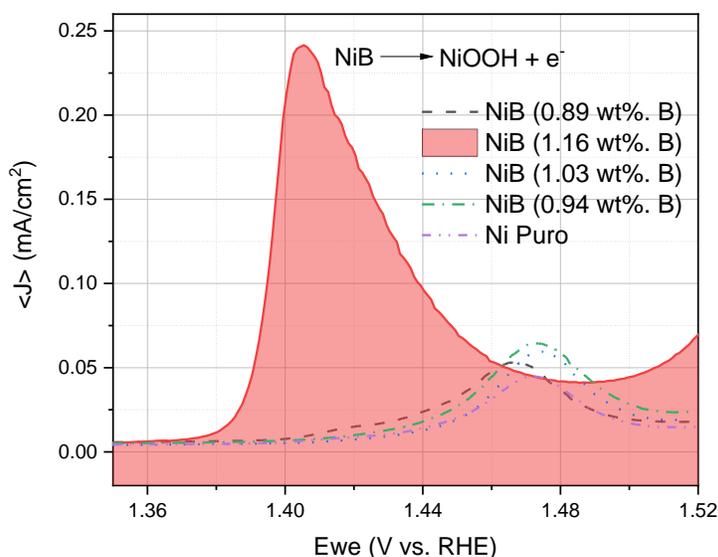


Figura 5.4: Activación fotoelectrocatalítica de la región de oxidación del Ni^{2+} al Ni^{3+} para películas de NiB con diferentes contenidos de B.

que promoverá enormemente la actividad fotoelectrocatalítica de los materiales para llevar a cabo la separación fotoelectroquímica del H₂O.

5.3 Análisis de Mott-Schottky para la obtención del Diagrama de Bandas de películas de NiB con diferentes contenidos de B y tratamientos térmicos

5.3.1 Determinación de la ventana de trabajo para el análisis de M-S

La técnica de voltamperometría cíclica nos será útil para evaluar la ventana de trabajo de los electrocatalizadores de NiB con diferentes contenidos de B. Este estudio de la ventana de potencial de los materiales es llevado a una velocidad de barrido de 100mV s⁻¹ en un rango de 1.6 hasta -0.13 V vs. RHE en 1.0M de KOH; este estudio es vital para conocer los procesos que ocurren dentro de este rango de potenciales y en siguientes secciones, utilizar esta ventana para evitar procesos faradaicos aparentes. El análisis de M-S se basa en el estudio del sistema por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en donde es vital cumplir dos condiciones vitales:

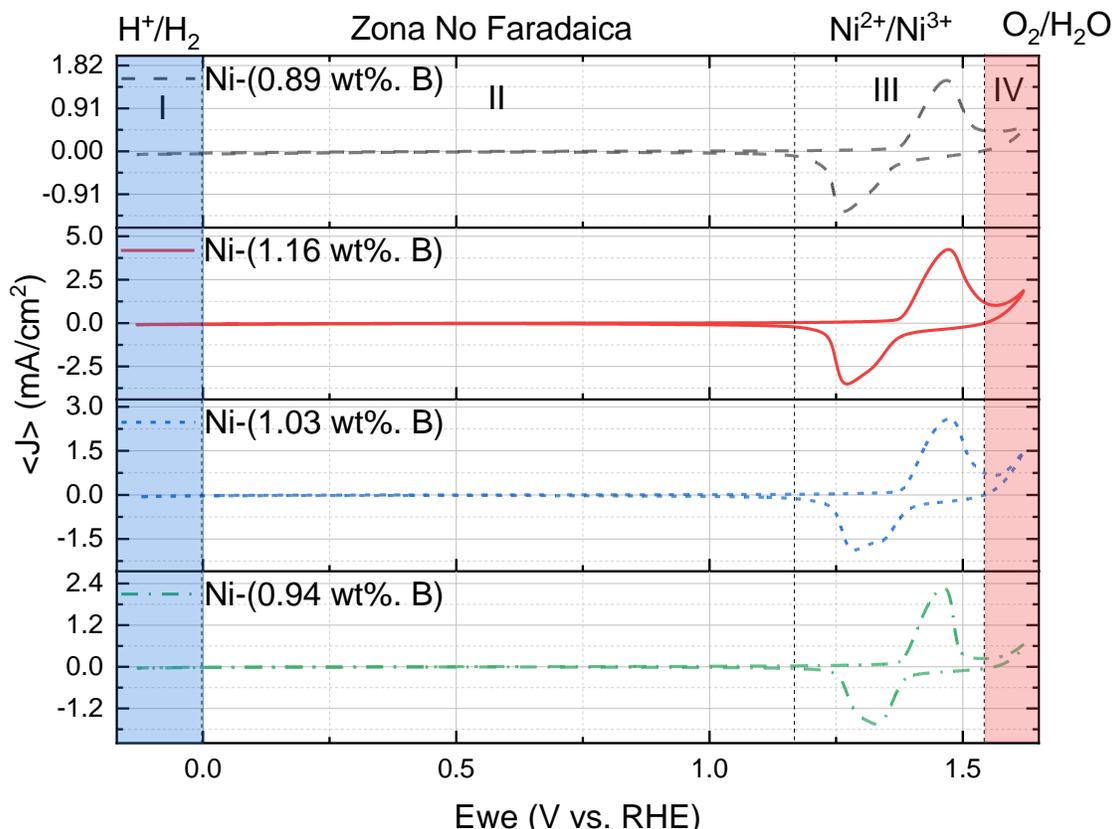


Figura 5.5: CV's de electrocatalizadores de NiB con diferentes contenidos de B.

1.- Tener corrientes cercanas a cero (Procesos no Faradaicos) y 2.- Tener al sistema en un estado de pseudo-equilibrio (donde no haya tanta variación con el tiempo); la presencia de algún proceso faradaico nos desviaría de estas dos condiciones por lo que determinar la ventana de trabajo de potenciales, es vital.

Como se puede observar en la **Figura 5.5**, en general, es posible visualizar cuatro regiones de interés en los voltamperogramas, la primera de estas es la región I (zona azul), en donde ocurre la HER a potenciales cercanos a 0.0 V vs. RHE, la segunda región y de mayor interés en este caso es una región que comprende de 0.00 a 1.17 V vs. RHE en donde no se muestran procesos faradaicos aparentes y dentro de la cual será elegida la ventana de trabajo para las mediciones de impedancia y que por lo tanto es identificada como la zona no faradaica. La tercera región comprende la región de los picos de oxidación y reducción del NiB/NiOOH de 1.17 V vs. RHE a 1.54 V vs. RHE⁷; estos picos han sido observados en XPS y en curvas de polarización de capítulos anteriores. Finalmente, la cuarta región comprende a potenciales cercanos a 1.6 V vs. RHE, la cual corresponde a la región de la en donde se empieza a manifestar la oxidación del agua, la OER (zona roja).

5.3.2 Mott-Schottky

A partir de los voltamperogramas anteriores, se realizó un estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostática con una ventana de trabajo de 0.27 V vs. RHE hasta 1.06 V vs. RHE, de este rango de trabajo, se hicieron 20 pasos potenciostáticos con 3 min de estabilización en cada potencial previo a la perturbación de frecuencias que oscilan de 100kHz hasta 0.1Hz en un electrolito de KOH 1.0M. Un análisis basado en la relación de Mott-Schottky (M-S) como se muestra en la **Figura 5.6** de los materiales fotoelectrocatalizadores involucra la medición de la capacitancia de la doble capa electroquímica de los electrocatalizadores para determinar el Potencial de banda plana (E_{fb} , flatband potential).⁸

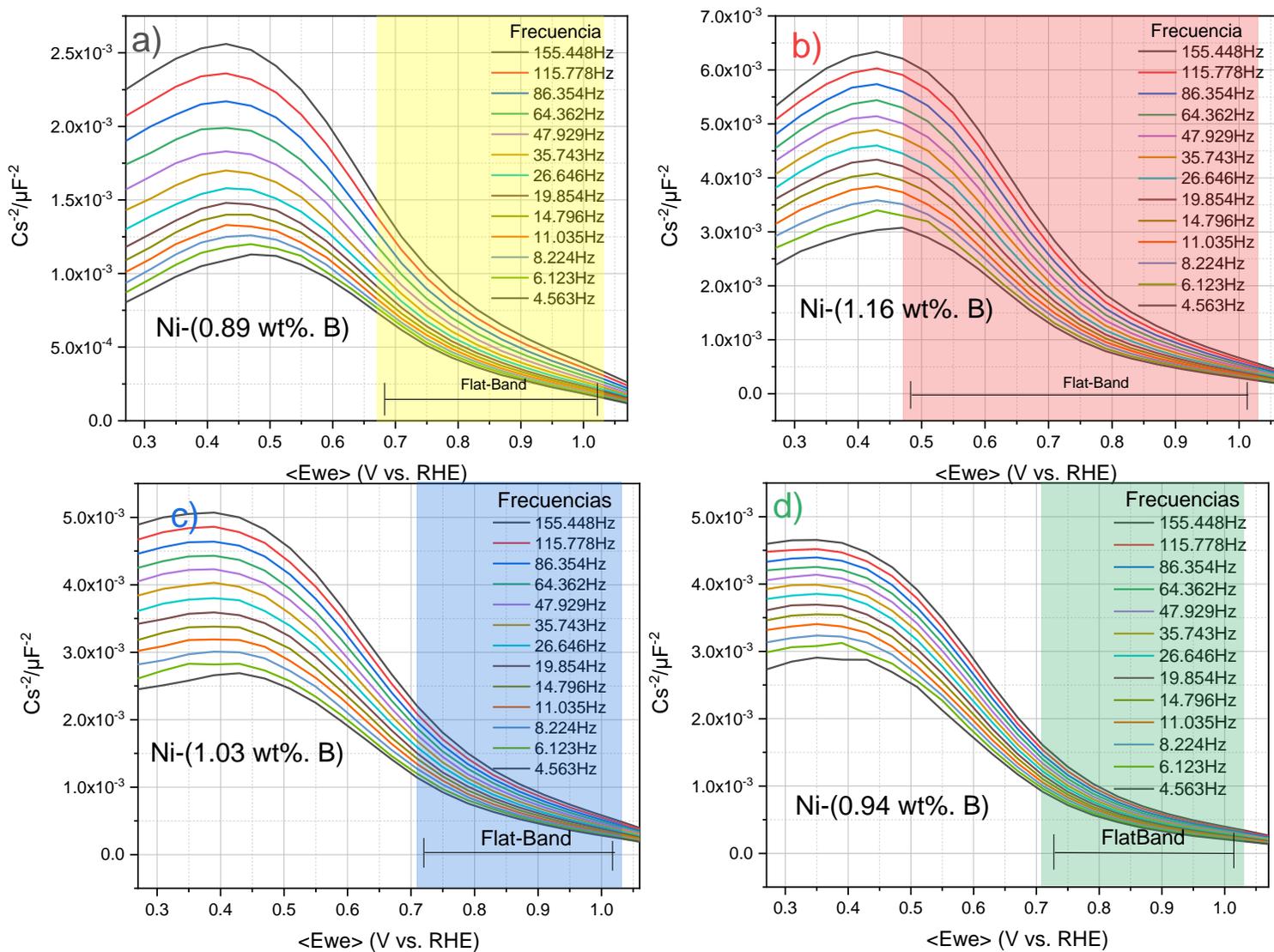


Figura 5.6: Gráficos de Mott-Schottky para las diferentes películas de a) Ni-(0.89 wt%. B), b) Ni-(1.16 wt%. B), c) Ni-(1.03 wt%. B) y d) Ni-(0.94 wt%. B) con tratamientos electroquímicos.

Las gráficas anteriores nos permiten obtener de primera mano el valor de su pendiente de la relación de M-S, para todos los materiales electrocatalizadores. Una pendiente con un signo negativo se presentó en los gráficos, indicativo de un semiconductor tipo-p, al igual que se corroboró con la técnica de OCP Iluminado. Como se puede observar también en los gráficos, existen dos tipos de regiones diferentes en los gráficos de M-S, la primera región en potenciales más catódicos es la región de agotamiento (0.3- 0.7 V vs. RHE) la cual se manifiesta cuando un semiconductor (como estos materiales) está en contacto con un electrolito (1.0 M KOH) y en presencia de un potencial eléctrico como el aplicado aquí se crea un campo eléctrico que provoca que los portadores de carga libre en el material se muevan de manera natural al medio a electrolizar, por lo tanto, esta separación de electrones y huecos es lo que hace que se cargue el capacitor de la carga espacial creando así la zona de agotamiento; una característica útil de esta zona es que es posible conocer el valor de la capacitancia del semiconductor, que por las consideraciones de M-S el valor de la capacitancia específica C_s es igual a la capacitancia de la doble capa C_{dl} ⁹.

La siguiente zona de interés es la región más cercana a valores anódicos de potencial, conocida como la zona de acumulación (0.7-1.06 V vs. RHE), aquí la inflexión de los gráficos puede ser utilizada para detectar los defectos cristalinos dentro del material y es también donde se acumula la carga dentro del material; es de esta zona donde el análisis de M-S para cada electrocatalizador toma más relevancia. El análisis de Mott-Schottky para cada electrocatalizador se basa en una serie de pasos para poder determinar cuál será el área sombreada que nos permitirá determinar el *flatband* de cada electrocatalizador; la metodología utilizada para la determinación de estos se describe con más detalle en la literatura.¹⁰

Esta zona sombreada entonces hace referencia al rango de potenciales en donde se puede determinar el valor de *flatband* (E_{fb}) para cada electrocatalizador, su obtención E_{fb} puede ser a partir de la linealización de la pendiente dentro del rango de potenciales para cada frecuencia analizada, cuyo valor del intercepto con el eje de las abscisas es el E_{fb} , como se describía anteriormente en la **ec. 2.1**. La **Tabla 5.3** muestra los resultados obtenidos a partir de las pendientes calculadas de los análisis de Mott-Shottky de E_{fb} para cada electrocatalizador de NiB con diferentes contenidos de B. El intervalo de cada material, así como el rango de las frecuencias que cumplen las condiciones de la obtención del *flatband* y concentración de número de donadores (N_D) según la **ec. 2.1** se muestran también aquí.

Tabla 5.3: Valores de *flatband*, N_D y parámetros de su obtención para películas de NiB con diferentes contenidos de B.

Electrocatalizador	Rango de Potenciales (V vs. RHE)	Rango de Frecuencias (Hz)	<i>Flatband</i> (V vs. RHE)	$N_D/x10^{28}$
Ni-(0.89 wt%. B)	0.6698-1.029	155.448-4.563	1.10 ± 0.002	6.10+/-2.22
Ni-(1.16 wt%. B)	0.4698-1.029	155.448-4.563	1.00 ± 0.004	1.79+/-3.66
Ni-(1.03 wt%. B)	0.7098-1.029	155.448-4.563	1.07 ± 0.003	3.68+/-6.80
Ni-(0.94 wt%. B)	0.7098-1.029	155.448-4.563	1.07 ± 0.003	4.65+/-7.61

Puede ser observado a partir de estos datos que el *flatband* de los materiales cambia con la variación del contenido de B en las películas, presentando una disminución de este al aumentar el contenido de B dentro de la película, siendo el menor *flatband* medido aquel para el mayor contenido de B en su superficie (Ni-(1.16 wt%.B) al igual que su número de N_D es el más bajo, de tan solo $1.79+/-3.66 \times 10^{28} \text{ cm}^{-3}$ lo tiene una relación directa que el contenido de N_D y el nivel de dopaje afectan en la posición de su banda de Valencia influenciada por el contenido de B. Aquel mayor valor de *flatband* reportado aquí es aquel en la película con el menor contenido de B en su superficie (Ni-(0.89 wt%.B)) y el mayor contenido de N_D . De igual forma, los valores de *flatband's* obtenidos se relacionan con los datos obtenidos a partir de la **Figura 5.3 de las mediciones de OCP's** Iluminados, ya que se pudo observar y confirmar que es la película de Ni-(1.16 wt%. B) aquella película que *tiene el E_{oc} en oscuridad* más cercano a su valor de *flatband* (1.007 V vs. RHE) aquí ya obtenido, confirmando entonces de esta manera que es esta la razón por la que obtuvo el mayor fotopotencial en condiciones de iluminación debido a que su nivel de fermi aumenta en mucha mayor energía con respecto a los demás. De la misma manera la concentración de los donadores de carga se disminuye con el aumento en la concentración dentro de la película de NiB.

5.3.3 Construcción del Diagrama de Bandas para películas delgadas de NiB con diferentes contenidos de B

La construcción de un diagrama de bandas es posible a partir de los datos de *flatband* y conociendo el valor de *bandgap* antes obtenido para los fotoelectrocatalizadores de NiB con diferentes contenidos de B. El diagrama de bandas mostrado en la **Figura 5.7**, muestra que la película con el menor contenido de B, Ni-(0.89 wt% B) presenta el menor valor de *bandgap* (2.55 eV) así como también el mayor valor de *flatband* (1.1023 ± 0.002 V vs. RHE), cuyos valores se ven modificados al aumentar el contenido del B dentro de las películas, la tendencia indica que al aumentar el contenido de B dentro de la película se aumenta el ancho del *bandgap* resultando en una brecha más grande entre la banda de conducción y la de valencia, pero estando dentro del rango visible de la Luz Solar. De la misma manera, sus valores de *flatband* se ven modificados con el contenido de B; es la película de Ni-(1.16 wt% B) la que presenta el menor valor de *flatband* aquí reportado, el cual, al tratarse de semiconductores tipo-p en todos los casos, el valor de *flatband* se traduce como el valor de la banda de valencia (*BV*), cuyo valor como material fotoelectrocatalítico está solo un poco por debajo del potencial termodinámico para la OER (1.24 V vs. RHE); la obtención de un diagrama de bandas de los materiales aquí analizados es vital para conocer los límites de sus bandas y conocer qué tipo de reacciones electroquímicas pueden llevar a cabo en el medio a electrolizar.

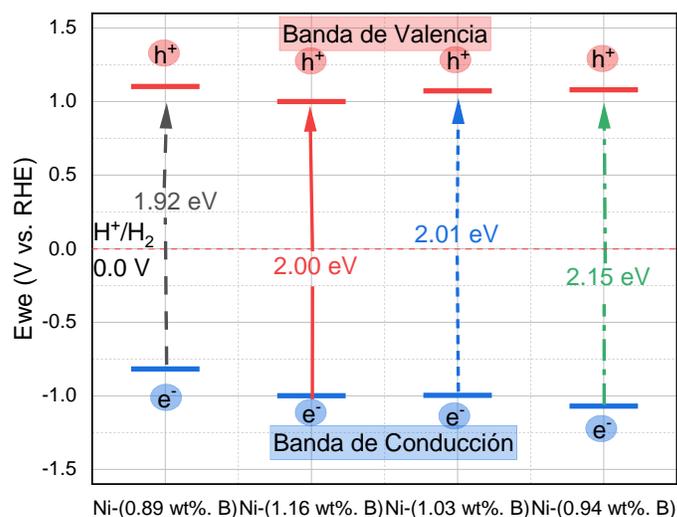


Figura 5.7: Diagrama de Banda para películas de NiB con diferentes contenidos de B

5.4 Evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica de películas de NiB con diferentes contenidos de B para la OER

5.4.1 Evaluación de la OER por LSV Iluminada

La actividad fotoelectrocatalítica para la OER de las películas de NiB con diferentes contenidos de B fue evaluada utilizando Voltamperometría Lineal en condiciones de oscuridad y de Luz a 2 mV s^{-1} en una disolución 1.0 M de KOH (la cual fue previamente siempre fue desoxigenada con gas nitrógeno). Como se puede observar en la **Figura 5.8**, el rendimiento de los fotoelectrodos de NiB con diferentes contenidos de B bajo condiciones de luz difiere al aquel observado para la OER bajo condiciones de oscuridad como se observó en la **Sección 4.2.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la OER sobre películas delgadas de NiB a diferentes concentraciones de B**. Las mediciones aquí llevadas a cabo proveen una rápida evidencia del efecto benéfico que tiene el uso de luz del SS en la actividad fotoelectrocatalítica para la OER de todas las películas. En todos los casos, tanto el potencial de inicio (E_{onset}) y el sobrepotencial (η_{10}) para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} se redujo, siendo nuevamente el mejor fotoelectrocatalizador para la OER el Ni-(1.16 wt%. B) cuyo valor de E_{onset} se redujo a 1.44 V vs. RHE, 30 mV más bajo que aquel en oscuridad (1.47 V vs. RHE). Los sobrepotenciales (η_{10}) para cada película electrodepositada se redujeron a 0.39 V para Ni-(1.16 wt%. B). 0.41 V para Ni-(0.89 y $0.94\text{ wt}\%$. B) y 0.44 V para Ni-(1.03 wt%. B), respectivamente, y en comparación a aquellos obtenidos en oscuridad

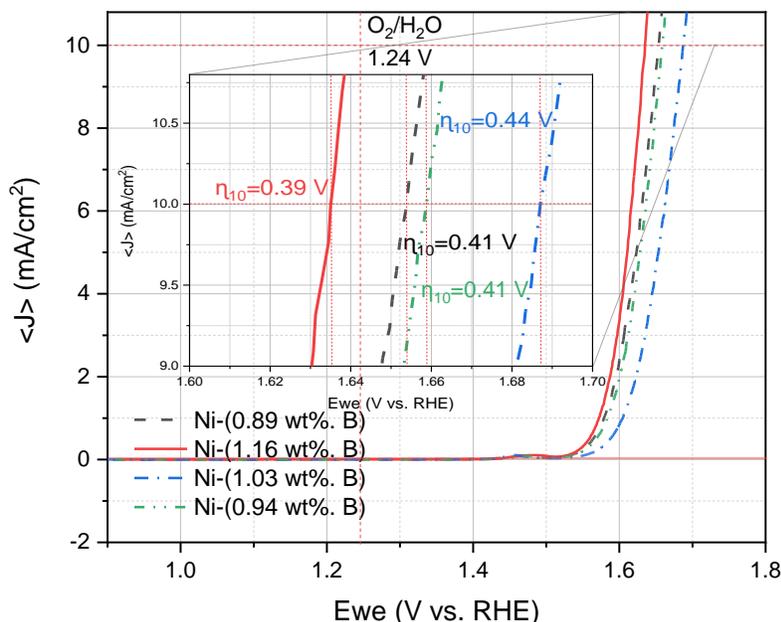


Figura 5.8: Voltamperometrías Lineales bajo iluminación (LSV) a una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} en KOH (1.0 M) de películas de NiB con diferentes contenidos de B para la evaluación de la OER.

(0.41V para Ni-(1.16 wt%. B), 0.46V para Ni-(0.89 wt%. B), 0.51V para Ni-(0.94 wt%. B) y 0.54V para Ni-(1.03 wt%. B)), así como también a aquel de Ni Puro (0.45V). Es interesante notar que el desplazamiento de fotopotencial en la técnica de OCP iluminado empata con el visto aquí, ya que es la película de Ni-(1.16 wt%. B) la que tiene el mayor efecto benéfico tanto en el E_{onset} como en el η_{10} . Este mayor efecto benéfico bajo la luz solar puede estar relacionado a lo visto en los estudios de XPS donde la mayor concentración de NiOOH en esta película impacta positivamente en su actividad fotoelectrocatalítica, mejorando mucho más el rendimiento de los materiales para la OER.¹¹

La **Tabla 5.4** muestra los valores de sobrepotencial (η_{10}) obtenidos para alcanzar una densidad de corriente de 10mA cm^{-2} para todas las películas de NiB con diferentes contenidos de B evaluadas para la OER en condiciones de oscuridad y de luz, así como también el porcentaje de mejoramiento con respecto al rendimiento en oscuridad. Se puede observar que estos resultados nos indican que aquellas películas de Ni-(0.89, 1.03 y 0.94 wt%. B) presentan los porcentajes de mejoramiento más altos al llevar a cabo la reacción de la OER en presencia de iluminación, esto puede estar relacionado a los valores de *flatband* que se obtuvieron en la sección **5.3.2 Mott-Schottky** cuyos valores se muestran en la **Tabla 5.3** y donde se puede observar que los materiales que obtuvieron los mejores porcentajes de mejoramiento son aquellos que tienen una *banda de valencia (BV)* más cercana al potencial termodinámico de la OER (1.24 V vs. RHE), por ejemplo, el Ni-(0.94 wt%. B) tiene una BV de 1.07 V vs. RHE y tuvo un porcentaje de mejoramiento considerable de 19.60% mientras que aquella que se obtuvo para el Ni-(1.16 wt%. B) su BV fue tan solo de 1.00 V vs. RHE y tuvo el porcentaje de mejoramiento menos significativo (4.87%). Por lo tanto, basado en esto, es posible proponer que el contenido de B en la película determina el nivel de dopaje que esta tendrá, y por lo cual afectará en sus propiedades fotoelectrocatalíticas para llevar a cabo la OER, siendo la película de Ni-(0.94 wt%. B) aquella que tiene el nivel de dopaje adecuado para este tipo de aplicaciones por la mejora significativa en su actividad catalítica para la OER.

Tabla 5.4: Valores de sobrepotencial obtenidos a partir de curvas de polarización de películas de NiB con diferentes contenidos de B en condiciones de Luz y Oscuridad y su porcentaje de mejoramiento.

Electrocatalizador	Oscuridad (η_{10})/V	Luz (η_{10})/V	% de mejoramiento
Ni-(0.89 wt%. B)	0.46	0.41	10.86
Ni-(1.16 wt%. B)	0.41	0.39	4.87
Ni-(1.03 wt%. B)	0.54	0.44	18.51
Ni-(0.94 wt%. B)	0.51	0.41	19.60

Los valores de las pendientes de Tafel obtenidas a partir de estas curvas de polarización son mostradas en la **Figura 5.9**: 46.20 mV Dec⁻¹ para Ni-(0.89 wt%. B), 43.46 mV Dec⁻¹ para Ni-(1.16 wt%. B), 52.41 mV Dec⁻¹ para Ni-(1.03 wt%. B) y 47.53 mV Dec⁻¹ para Ni-(0.94 wt%. B). Estos valores de pendientes de Tafel comparados con aquellos obtenidos por LSV en condiciones de ausencia de Luz, resultaron mucho mejores y se puede proponer que la presencia de la Luz Solar beneficia disminuyendo el valor de las pendientes de Tafel hasta 5.42+/-1.442mV dec⁻¹ más pequeñas que aquellas en oscuridad. De la misma manera, estos valores empatan con valores cercanos y menores a 60mV Dec⁻¹, el cual es nuevamente un indicativo de un mecanismo de transferencia de electrones reversible que precede a una reacción química, como ya se había indicado en el mecanismo propuesto por Krasil'shchikov¹²⁻¹³ visto en la sección **3.3.5 Evaluación de la actividad electrocatalítica para la OER sobre películas delgadas de NiB** visto en el capítulo 3.

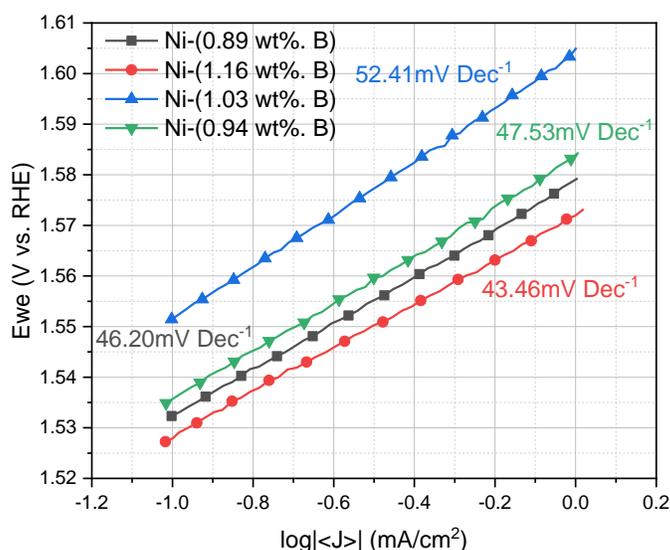


Figura 5.9: Pendientes de Tafel obtenidas bajo iluminación en 1.0 M en KOH para la OER de películas de NiB con diferentes contenidos de B

De los resultados previos obtenidos es posible proponer que la actividad fotoelectrocatalítica del Ni-(1.16 wt%. B) para la OER bajo condiciones de luz es similar a otro tipo de materiales electrocatalizadores basados en boruros de metales de transición como Co₂B (380 mV)¹⁴, Co-P-B/rGO (400 mV)¹⁵, Co-B-NCNT (370mV)¹⁶, así como también a otro tipo de electrocatalizadores Ni@C-MoO₂/NF (400mV)¹⁷ y CoFeNCNT@PC-700 (365mV)¹⁸. De la misma manera, es posible proponer que la película de Ni-(1.16 wt%. B) por su bajo sobrepotencial de 0.39V (η_{10}) para alcanzar una densidad de corriente de 10mA cm⁻² y por su bajo valor de pendiente de Tafel (43.46mV Dec⁻¹) es la mejor película con este contenido de B para la OER en presencia de Luz.

5.4.2 Cronoamperometría Iluminada

El estudio de la fotocorriente por cronoamperometría con luz y sin luz es una técnica complementaria utilizada para determinar los valores “estables” de fotocorriente en condiciones de luz y de oscuridad; la cual durante 2 minutos en tiempos de transición entre luz y oscuridad se le exigió al sistema 1mA cm^{-2} de fotocorriente efectiva aplicando un potencial donde esta fotocorriente fuera observada a partir de las curvas de polarización observadas en la

En la **Figura 5.10** se puede observar la respuesta de fotocorrientes transitorias de las películas de NiB con diferentes contenidos de B; la región de inicio de fotocorriente cuando la luz está encendida muestra un estado semi-estable durante el periodo de iluminación seguido en la región oscura de un decaimiento en la corriente debido al apagado de la iluminación, al pasar 2 minutos, el encendido regresa y un aumento en la fotocorriente es observado para todos los materiales. Este proceso se puede explicar de la siguiente manera, cuando la luz es encendida, los electrones y huecos fotogenerados son separados, con los electrones moviéndose hacia el seno del semiconductor y los huecos a través de la superficie del fotoelectrocatalizador. En los periodos donde la iluminación está encendida, la fotocorriente medida es la suma de las corrientes con la que aportan los huecos y electrones al sufrir este balance de transferencia interfacial y de recombinación entre ellos.¹⁹ Finalmente, al apagar la iluminación, la corriente decae por el proceso de recombinación de los portadores de carga, dado que la recombinación de corriente es linealmente proporcional a la concentración superficial de h^+ para llevar a cabo la OER, la corriente disminuye porque la concentración de portadores de carga mayoritarios disminuye.

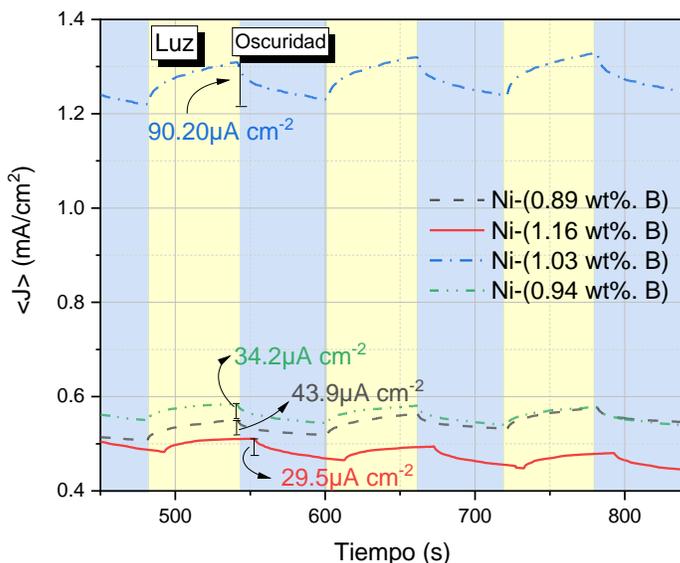


Figura 5.10: Respuesta de fotocorrientes transitorias de películas delgadas de NiB con diferentes contenidos de B en KOH 1.0 M.

Es posible observar en la **Tabla 5.5** los valores de fotocorrientes obtenidos para las películas de NiB con diferentes contenidos de B. Queda en evidencia que al exigirle a los materiales una densidad de corriente de 1mA cm^{-2} , es solamente el material de Ni-(1.03 wt%. B) el que evita el decaimiento de la corriente a lo largo del tiempo mientras que para los demás materiales decaen sus corrientes hasta la mitad (0.5mA cm^{-2}), esto puede estar relacionado a la cinética rápida dentro de las películas para la OER, debido a la fuerte generación de burbujas de O_2 en las superficies electrocatalizadoras, la fotocorriente y la corriente efectiva se disminuye. Así también, los valores de fotocorriente obtenidos fueron $40.56 \pm 0.001 \mu\text{A/cm}^2$, $26.73 \pm 0.001 \mu\text{A/cm}^2$, $88.60 \pm 0.001 \mu\text{A/cm}^2$ y $32.06 \pm 0.001 \mu\text{A/cm}^2$ para Ni-(0.89, 1.16, 1.03 y 0.94 wt%. B), respectivamente. Lo que evidencia nuevamente que es la película de Ni-(1.03 wt%. B) aquel que tiene mejor respuesta de fotocorriente y de estabilidad en condiciones de iluminación. De igual forma, al ser la película de Ni-(1.03 wt%. B) aquella que presenta el mayor valor de fotocorriente, es aquella que puede generar la mayor concentración superficial de h^+ , indicándonos que es aquella con el mayor carácter semiconductor entre todas las películas.

Tabla 5.5: Valores de Fotocorrientes obtenidos a partir de las respuestas transitorias de fotocorrientes de películas de NiB con diferentes contenidos de B

Electrocatalizador	Fotocorriente ($\mu\text{A/cm}^2$)
Ni-(0.89 wt%. B)	40.56 ± 0.001
Ni-(1.16 wt%. B)	26.73 ± 0.001
Ni-(1.03 wt%. B)	88.60 ± 0.001
Ni-(0.94 wt%. B)	32.06 ± 0.001

5.5 Conclusiones

Se ha logrado determinar el efecto del contenido del B en películas de NiB con diferentes contenidos de este (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt%. B) sobre la actividad fotoelectrocatalítica de estos materiales para la OER. El estudio de espectroscopía de UV-Vis permitió determinar el *bandgap* óptico de los materiales, siendo la película de Ni-(0.89 wt%. B) aquella con el menor valor de *bandgap* (1.92 eV), y se observó que la variación de este cambia junto con el contenido de B dentro de la película, haciéndose más ancho a medida que se aumenta el contenido de B en esta. Así mismo, se logró la determinación del tipo de semiconductor de las películas siendo esto demostrado por la técnica de OCP Iluminado y el análisis de las pendientes de los gráficos de Mott-Schottky de los materiales; de estos mismos estudios, se logró determinar que aquella película con mayor respuesta de fotopotencial a la Luz es la de Ni-(1.16 wt%. B).

Se puede concluir también gracias al estudio de XPS del pico de oxidación del Ni²⁺ a Ni³⁺ que es la presencia de la especie de NiOOH la verdadera especie superficial a la que se le atribuye tanto la actividad catalítica para la OER como también ser la responsable de la generación del semiconductor in-situ al ser oxidadas las películas a estos potenciales. De la misma manera, la construcción del diagrama de bandas de los materiales a partir de los *flatbands* obtenidos a partir de los análisis de M-S, dejan claro que estos tienen el potencial suficiente para acercarse de manera natural al potencial termodinámico de la OER (1.24 V vs. RHE) y que con un efecto benéfico de la luz los foto-electrocatalizadores pueden llevar a cabo la OER (evaluada por LSV Iluminada) a bajos valores de sobrepotencial como es el caso de la película de Ni-(1.16 wt%. B), aunado a esto fue observado que el efecto de contenido de B influye fuertemente en el tipo de respuesta que tendrán los materiales a la perturbación de la luz, observándose una relación directa con el valor de *flatbands* de los materiales cuyo rendimiento para la OER en presencia de la luz (η_{10}) se verá beneficiados por la perturbación. Se logró determinar que a pesar de tener el menor porcentaje de mejoramiento sigue siendo la película de Ni-(1.16 wt%.B) aquella que tiene el menor sobrepotencial (η_{10}) de 0.39V para alcanzar una densidad de corriente de 10mA cm⁻², así como también presentó el menor valor de pendiente de Tafel para esta reacción de tan solo 43.46mV Dec⁻¹, evidenciando así el efecto benéfico de la Luz Solar en estos materiales. Por último, el estudio de los transitorios de fotocorriente demostró que es la película de Ni-(1.03 wt%. B) la que tiene la mayor estabilidad en condiciones de iluminación presentando la mayor fotocorriente de 88.60 ± 0.001μA cm⁻². Se puede concluir entonces que el contenido de B dentro de los materiales influye fuertemente en sus propiedades ópticas y fotoelectrocatalíticas para llevar a cabo la OER, siendo observado que un heteroátomo como lo es el B tendrá un rol importante en fotoelectrocatalizadores, teniendo la capacidad de influir positivamente en aspectos como el rendimiento, estabilidad y propiedades ópticas de electrocatalizadores en la región visible del espectro solar.

5.6 Referencias

- ¹ Dette, C., Perez-Osorio, M. A., Kley, C. S., Punke, P., Patrick, C. E., Jacobson, P., Giustino, F., Jung, S. J., & Kern, K. (2014). TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region. *Nano Letters*, 14(11), 6533-6538. <https://doi.org/10.1021/nl503131s>
- ² Chen, Z., Dinh, H. N., & Miller, E. L. (2013b). Photoelectrochemical water splitting. En *SpringerBriefs in energy*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>
- ³ BAKHTIARNIA S, SHEIBANI S, BILLARD A, et al (2022) Deposition of nanoporous BiVO₄ thin-film photocatalyst by reactive magnetron sputtering: Effect of total pressure and substrate. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)* 32:957–971. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65846-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65846-1)
- ⁴ Stanford, A., & Tanner, J. (1985). *Early Quantum Physics*. En Elsevier eBooks (pp. 691-716). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-663380-1.50026-4>
- ⁵ Meldeje, J. C., Gonçalves, A. M., Simon, N., Ouattara, L., & Etchéberry, A. (2018). Photopotential measurements on UNDOPEDN-INP at open circuit potential according to the aqueous PH. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(4), H3138-H3142. <https://doi.org/10.1149/2.0201804jes>
- ⁶ Masa, J., Sinev, I., Mistry, H., Ventosa, E., De La Mata, M., Arbiol, J., Mühler, M., Cuenya, B. R., & Schuhmann, W. (2017). Ultrathin high surface area Nickel boride (Ni₃B) nanosheets as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution. *Advanced Energy Materials*, 7(17). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700381>
- ⁷ Feng C, Faheem MB, Fu J, et al (2020) Fe-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction: Progress and Perspectives. *ACS Catal* 10:4019–4047. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05445>
- ⁸ Hankin A, Bedoya-lora FE, Alexander JC (2019) Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. 26162–26176. <https://doi.org/10.1039/c9ta09569a>
- ⁹ Bedoya-Lora, F. E., Holmes-Gentle, I., & Hankin, A. (2021). Electrochemical techniques for photoelectrode characterisation. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100463. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100463>
- ¹⁰ JESSICA CÁRDEMÁS MARTÍNEZ (2023) Tesis: SÍNTESIS, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS BASA BiVO₄ PARA LA FOTOELECTROOXIDACIÓN DE AGUA.
- ¹¹ Li, L., Li, Y., & Liu, Z. (2020b). Oxygen evolution activity on NiOOH catalysts: Four-Coordinated Ni cation as the active site and the hydroperoxide mechanism. *ACS Catalysis*, 10(4), 2581-2590. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04975>

¹² T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–21, <https://doi.org/10.1038/srep13801>

¹³ A.I. Krasil'shchikov, On the intermediate stages of anodic oxygen evolution, *Zh. Fiz. Khim.* 37 (1963) 531–537

¹⁴ Masa, J., Weide, P., Peeters, D., Sinev, I., Xia, W., Sun, Z., Somsen, C., Mühler, M., & Schuhmann, W. (2016). Amorphous cobalt boride (CO₂B) as a highly efficient nonprecious catalyst for electrochemical water splitting: oxygen and hydrogen evolution. *Advanced Energy Materials*, 6(6). <https://doi.org/10.1002/aenm.201502313>

¹⁵ Li, P., Jin, Z., & Xiao, D. (2014). A one-step synthesis of CO–P–B/RGO at room temperature with synergistically enhanced electrocatalytic activity in neutral solution. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 2(43), 18420-18427. <https://doi.org/10.1039/c4ta03962a>

¹⁶ Elumeeva, K., Masa, J., Medina, D., Ventosa, E., Seisel, S., Kayran, Y. U., Genç, A., Bobrowski, T., Weide, P., Arbiol, J., Mühler, M., & Schuhmann, W. (2017). Cobalt Boride modified with n-doped carbon nanotubes as a high-performance bifunctional oxygen electrocatalyst. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 5(40), 21122-21129. <https://doi.org/10.1039/c7ta06995b>

¹⁷ Qian, G., Yu, G., Lu, J., Luo, L., Wang, T., Zhang, C., Ku, R., Yin, S., Chen, W., & Mu, S. (2020). Ultra-thin n-doped-graphene encapsulated Ni nanoparticles coupled with MOO₂ nanosheets for highly efficient water splitting at large current density. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 8(29), 14545-14554. <https://doi.org/10.1039/d0ta04388e>

¹⁸ Liu GP, Wang B, Ding PH, Wei WX, Ye YZ, Wang L, Zhu WS, Li HM, Xia JX (2020) In-situ synthesis strategy for CoM (M Fe, Ni, Cu) bimetallic nanoparticles decorated N-doped 1D carbon nanotubes/3D porous carbon for electrocatalytic oxygen evolution reaction. *J Alloys Compd* 815:152470. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152470>

¹⁹ Peter, L. M. (2012). Energetics and Kinetics of light-driven oxygen evolution at semiconductor electrodes: the example of Hematite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(2), 315-326. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1957-3>

Capítulo 6 CONCLUSIONES GENERALES

La electrodeposición de películas delgadas de Ni-(1.16 wt.% B) sobre FTO mediante un baño electrolítico compuesto por 0.32 M de H_3BO_3 en 2.8 M de KCl, con 0.14 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y DMAB 5g/L, $\text{pH}=5.0 \pm 0.2$; 25°C , ha sido exitosa. Estas películas, con un espesor aproximado de ~ 170 nm, exhiben morfologías de clusters semicirculares. El análisis del tratamiento térmico y la Difracción de Rayos X (DRX) evidenció cambios en la composición y estructura cristalina de las películas de Ni-(1.16 wt.% B), favoreciendo la formación de multifases de Ni_3B y NiO al aplicar tratamientos térmicos de 400°C y 480°C .

Los resultados obtenidos a través de la Voltamperometría Lineal (LSV) indican que la actividad catalítica de estos materiales varía con la aplicación del tratamiento térmico. Se concluye que el Ni-(1.16 wt.% B) sin tratamiento térmico destaca como el mejor electrocatalizador para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) y la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER), exhibiendo una actividad bifuncional superior a los otros electrocatalizadores tratados térmicamente. Este material presenta el menor potencial de inicio para la OER (1.47 V vs. RHE) y el menor sobrepotencial para alcanzar 10 mA cm^{-2} para la OER ($\eta_{10} = 0.41$ V) y la HER ($\eta_{10} = 0.31$ V), con pendientes de Tafel pequeñas de $48.11 \text{ mV Dec}^{-1}$ y $104.13 \text{ mV Dec}^{-1}$ para la OER y la HER, respectivamente.

En contraste, las películas de Ni-(1.16 wt.% B) tratadas térmicamente a 400°C y 480°C exhiben una disminución en su actividad electrocatalítica para ambas reacciones, ya que la formación de nuevos compuestos intermetálicos de Ni_3B y NiO reduce la cantidad natural del electrocatalizador presente en las películas sin tratamiento térmico. No obstante, las películas tratadas térmicamente muestran la mayor Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA) en comparación con aquellas sin tratamiento térmico.

La electrodeposición de películas delgadas de NiB con diversos contenidos de boro en su superficie (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt% B) sobre un sustrato FTO mediante un baño electrolítico compuesto por 0.32 M de H_3BO_3 en 2.8 M de KCl, con 0.14 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y variando el contenido de DMAB (2.5, 5, 7.5, 10 g/L) a 25°C también se ha logrado. El estudio de la morfología y estructuras cristalinas a través de DRX, SEM, AFM y XPS reveló cambios en la composición elemental y la concentración relativa de óxidos superficiales, como NiOOH , NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, en función del contenido de boro, manteniendo todas morfologías similares de clusters semicirculares.

Los resultados obtenidos mediante Voltamperometría Lineal (LSV) indican que la actividad electrocatalítica de estos materiales de NiB varía con el contenido de boro. Se concluye que el electrocatalizador de Ni-(1.16 wt% B) sin tratamiento térmico sigue siendo el más destacado para la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER) en comparación con las otras películas de diferentes contenidos de boro (0.89, 1.03

y 0.94 wt%. B), así como también supera al Ni Puro sin boro, mostrando el menor potencial de inicio para la OER (1.47 V vs. RHE) y el menor sobrepotencial para alcanzar 10 mA cm^{-2} ($\eta_{10} = 0.41 \text{ V}$) en dicha reacción. Además, se observó que la mejor película de NiB para la HER fue la de NiB (1.03 wt%. B), con un contenido de boro intermedio que presenta el menor sobrepotencial para alcanzar 10 mA cm^{-2} en la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) (0.29 V). Ambos materiales exhibieron bajas pendientes de Tafel para dichos procesos: $48.11 \text{ mV Dec}^{-1}$ para Ni-(1.16 wt.% B) en la OER y $103.5 \text{ mV Dec}^{-1}$ para Ni-(1.03 wt%. B) en la HER, todo esto en 1.0 M de KOH.

La evaluación del rendimiento de la celda completa compuesta por estos dos electrocatalizadores para la OER y la HER con el propósito de llevar a cabo la separación electroquímica del agua concluyó que la estabilidad de la celda es invariable en una electrolisis de 12 horas, pero presenta un alto sobrepotencial para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} (2.02 V). Debido a la intensa generación de burbujas de gas, evidenciando la producción de O_2 e H_2 , se requiere una mejor optimización de la celda de trabajo para la evaluación completa de la separación electroquímica del agua utilizando estos materiales bifuncionales para la OER y la HER.

Se ha logrado determinar el efecto del contenido del B en películas de NiB con diferentes contenidos de este (0.89, 1.16, 1.03, 0.94 wt%. B) sobre la actividad fotoelectrocatalítica de estos materiales para la OER. El estudio de espectroscopía de UV-Vis permitió determinar el bandgap óptico de los materiales, siendo la película de Ni-(0.89 wt%. B) aquella con el menor valor de bandgap (1.92 eV), y se observó que la variación de este cambia junto con el contenido de B dentro de la película, haciéndose más ancho a medida que se aumenta el contenido de B en esta. Así mismo, se logró la determinación del tipo de semiconductor de las películas siendo esto demostrado por la técnica de OCP Iluminado y el análisis de las pendientes de los gráficos de Mott-Schottky de los materiales; de estos mismos estudios, se logró determinar que aquella película con mayor respuesta de fotopotencial a la Luz es la de Ni-(1.16 wt%. B) por tener un E_{oc} cercano a su *flatband*.

Se puede concluir también gracias al estudio de XPS del pico de oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} que es la presencia de la especie de NiOOH la verdadera especie superficial a la que se le atribuye tanto la actividad catalítica para la OER como también ser la responsable de la generación del semiconductor in-situ al ser oxidadas las películas a estos potenciales. De la misma manera, la construcción del diagrama de bandas de los materiales a partir de los *flatbands* obtenidos a partir de los análisis de M-S, dejan claro que estos tienen el potencial suficiente para acercarse de manera natural al potencial termodinámico de la OER (1.24 V vs. RHE) y que con un efecto benéfico de la luz los foto-electrocatalizadores pueden llevar a cabo la OER (evaluada por LSV Iluminada) a bajos valores de sobrepotencial como es el caso de la película de Ni-(1.16 wt%. B) cuyo rendimiento fue el mejor comparado a las otras películas, presentando un sobrepotencial de tan solo 0.39V en presencia de la luz (η_{10}) para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} , así como también presento el menor valor de pendiente de Tafel para esta reacción de tan solo $43.46 \text{ mV Dec}^{-1}$, evidenciando así el efecto benéfico de la Luz Solar en estos

materiales. Por último, el estudio de los transitorios de fotocorriente demostró que es la película de Ni-(1.03 wt%. B) la que tiene la mayor estabilidad en condiciones de iluminación presentando la mayor fotocorriente de $88.60 \pm 0.001 \mu\text{A cm}^{-2}$.

6.1 Perspectivas

Los resultados obtenidos en esta Tesis muestran sólo una pequeña parte del gran potencial de estos electrodeósitos de NiB sobre FTO, y nos da un panorama general sobre el uso de electrocatalizadores de metales de transición para la OER y la HER con una bifuncionalidad para ambas reacciones. Todavía hay muchas cosas que son necesarias llevar a cabo para analizar otras propiedades interesantes de estos materiales, más concretamente, el fenómeno de la generación de la especie NiOOH a partir de la oxidación del NiB, y como esta especie, influye en muchos más otros aspectos. Lo que se presenta es un lista de perspectivas que, a juicio del propio, creo que deberían ser más relevante para mejorar la actividad electrocatalítica y fotoelectrocatalítica de estos materiales y dilucidar las preguntas que no hemos podido responder con lo visto aquí.

- Elaborar una metodología concisa para evaluar la actividad fotocatalítica de materiales semiconductores por medio de LSV's, CA's, M-S y llevar a cabo nuevas técnicas como IPCE para entender más el efecto foto catalítico de estas películas para la OER.
- Estudiar el efecto del grosor de la película en la estabilidad y el estrés interno de estos materiales al llevar a cabo electrolisis durante tiempos prolongados para la OER y la HER en conjunto.
- Evaluar el efecto del B en las propiedades electrocatalíticas con estudios teóricos de DFT para conocer mejor el papel de las especies electrocatalizadoras para la OER conociendo la posición de los niveles energéticos de las especies catalizadores presentes en las películas.
- Aplicar este tipo de materiales bifuncionales en dispositivos para la separación electroquímica del agua y estudiar parámetros de la celda completa de estos materiales para optimizar su posible aplicación a nivel piloto.

