



CONAHCYT

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“Efecto del tratamiento térmico sobre las
características electrocatalíticas y ópticas de
recubrimientos NiB electrodepositados”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. VÍCTOR MANUEL BECERRIL ESTRADA

DIRIGIDA POR:

DR. GABRIEL TREJO CÓRDOVA

CODIRIGIDA POR:

DR. RAÚL ORTEGA BORGES

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Septiembre, 2024

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR: M. en EQ. VÍCTOR MANUEL BECERRIL ESTRADA

DIRIGIDA POR: DR. GABRIEL TREJO CÓRDOVA

CODIRIGIDA POR: DR. RAÚL ORTEGA BORGES

SINODALES

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Presidente

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa

Secretario

Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Vocal

Firma

Dr. Jorge Morales Hernández

Vocal

Firma

Dr. Francisco Cuevas Muñiz

Vocal

Firma

Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez

Suplente

Firma

RESUMEN

El enfoque de este trabajo se centró en el tratamiento térmico de los electrodepositos de NiB para controlar las características físicas, químicas y electrónicas del material. Se resaltó el uso de dos temperaturas y la concentración de boro en el material. Lo realizado anteriormente para proponer un precursor intermetálico base NiB para la reacción de evolución de oxígeno.

En la primera parte se realiza una exploración sobre las características fisicoquímicas de los recubrimientos. Se toma como punto de partida el estudio termodinámico del ion metálico en disolución en función de la concentración de boro y otras sales en el medio electrolítico. Se revisó la estabilidad y el predominio de la especie electroactiva para proponer el proceso catódico involucrado en la formación del recubrimiento. La revisión de su estabilidad térmica fue necesaria para determinar la temperatura de tratamiento para modificar los recubrimientos formados, resaltando dos zonas de cambio en masa asociadas a dos procesos de oxidación y uno de flujo de calor relacionado a la recristalización de fase.

En la segunda parte, se investigó la influencia del tratamiento térmico sobre las propiedades electrocatalíticas de los recubrimientos NiB. Se evaluaron las propiedades de superficie, la composición elemental y las propiedades electrocatalíticas de los recubrimientos de NiB formados por electrodeposito y tratamiento térmico a 520°C y 650°C. Los recubrimientos de NiB se caracterizaron por análisis termogravimétrico, microscopía de barrido electrónico, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de descarga luminiscente, difracción de rayos X y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X. La morfología y composición de los recubrimientos se afectó por el tratamiento térmico, mostró un aumento y decremento de oxígeno y boro en los recubrimientos respectivamente. Este comportamiento se asocia con la descomposición del NiB, así como la formación del NiO. Además, el porcentaje de los defectos formados en la superficie durante el electrodeposito disminuye con el tratamiento térmico. La voltamperometría lineal, cronoamperometría e impedancia electroquímica fueron usados para evaluar la actividad electrocatalítica de los recubrimientos de NiB enfocada a la reacción de evolución de oxígeno. Los recubrimientos sin tratamiento térmico mostraron el menor valor de potencial de inicio para la reacción de evolución de oxígeno en 1.47 V vs. RHE, un sobre potencial de 400 mV para alcanzar los 10 mA/cm², pendiente de Tafel

de 68 mV/dec^{-1} , y una resistencia a la transferencia de carga de 2.4Ω . Este comportamiento hace notar que el recubrimiento sin tratamiento térmico presenta un desempeño electrocatalítico similar o superior según lo reportado para la reacción de oxígeno. Así, mientras la cinética de los electrocatalizadores de NiB disminuye después del tratamiento térmico, también disminuye el porcentaje de los defectos dada la formación de NiO.

En la última parte se orienta en el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos obtenidos. La respuesta ante la radiación electromagnética se presume mejor cuando se trata a menor temperatura, comparado con el material tratado a mayor temperatura, donde la fase recristalizada Ni_2B y Ni_3B predomina en la composición del material. El valor de energía prohibida determinado para cada recubrimiento sin tratamiento térmico y tratados a $520 \text{ }^\circ\text{C}$ y $650 \text{ }^\circ\text{C}$ fue distinto en cada caso, mostrando una tendencia proporcional a la temperatura de tratamiento, logrando el mayor valor para la mayor temperatura. La interacción entre el boro y el centro metálico, le atribuyen un entorno deficiente de electrones, característica importante en las especies dopantes aceptoras. Sus propiedades electrónicas mejoran para la conductividad y almacenamiento de carga en la interfase.

ABSTRACT

The focus of this work was on the thermal treatment of NiB electrodeposits to control the physical, chemical and electronic properties of the material. The use of two temperatures and the concentration of boron in the material were highlighted. The purpose is to promote a NiB-based intermetallic precursor for the oxygen evolution reaction.

In the first part, an exploration of the physicochemical properties of the coatings is carried out. The thermodynamic study of the metal ion in solution as a function of the concentration of boron and other salts in the electrolytic medium was taken as a starting point. The stability and predominance of the electroactive species were reviewed to propose the cathodic process involved in the formation of the coating. The review of its thermal stability was necessary to determine the treatment temperature to modify the formed coatings, two zones of mass change associated with two oxidation processes and one of heat flow related to phase recrystallization were highlighted.

In the second part, the influence of heat treatment on the electrocatalytic properties of the NiB coatings was investigated. The surface properties, elemental composition, and electrocatalytic properties of NiB coatings formed by electrodeposition and heat treatment at 520 °C and 650 °C were evaluated. The NiB coatings were characterized by thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, glow discharge optical emission spectroscopy, X-ray diffraction and X-Ray photoelectron spectroscopy. The morphology and composition of the coatings were affected by the treatment. thermal, showed an increase and decrease of oxygen and boron in the coatings respectively. This behavior is associated with the decomposition of NiB, as well as the formation of NiO. Furthermore, the percentage of defects formed on the surface during electrodeposition decreases with heat treatment. Linear voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance were used to evaluate the electrocatalytic activity of the NiB coatings focused on the oxygen evolution reaction. The coatings without heat treatment showed the lowest starting potential value for the oxygen evolution reaction at 1.47 V vs. RHE, an overpotential of 400 mV to reach 10 mA/cm², Tafel slope of 68 mV/dec⁻¹, and a charge transfer resistance of 2.4 Ω. This behavior shows that the thermally treated coating presents a similar or superior electrocatalytic performance as reported for the oxygen reaction. Thus, while the kinetics of the NiB electrocatalysts decrease after thermal treatment, the percentage of defects due to the formation of NiO also decreases.

The last part focuses on the effect of heat treatment on the optical properties of the coatings obtained. The response to electromagnetic radiation was presumed better when treated at a lower temperature, compared to the material treated at a higher temperature, where the recrystallized Ni_2B and Ni_3B phase predominates in the composition of the material. The band gap energy value determined for each coating without heat treatment and treated at 520 °C and 650 °C was different in each case, showing a trend proportional to the treatment temperature, achieving the highest value for the highest temperature. The interaction between boron and the metal center was attributed to an electron-deficient environment, an important characteristic in acceptor dopant species. Its electronic properties improve conductivity and charge storage at the interface.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Gabriel Trejo Córdova y codirección del Dr. Raúl Ortega Borges.

CONTENIDO

Antecedentes	1
Justificación.....	7
Hipótesis	8
Objetivo	8
Objetivos particulares.....	8
Metodología	9
Producción de recubrimientos.....	9
Análisis electroquímicos.....	10
Microscopía de barrido electrónico (SEM)	11
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	11
Difracción de rayos X (XRD)	12
Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	13
Análisis Termogravimétrico y Diferencial de Calor (TGA-DSC)	13
Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-vis)	14
Espectrometría de descarga luminiscente (GDS)	15
Fotoluminiscencia (PL).....	16
Capítulo 1.....	17
Estudio preliminar	17
1. Introducción	18
2. Resultados.....	18
2.1. Estudio termodinámico	18
2.2. Estudio electroquímico	21
2.3. Estabilidad térmica	23
Conclusiones parciales	27
Capítulo 2.....	29
Efecto del tratamiento térmico sobre la morfología, composición y propiedades electrocatalíticas de recubrimientos de NiB para la reacción de evolución de oxígeno	29
1. Introducción	30
2. Resultados.....	30
2.1. Análisis termogravimétrico	30
2.2. Tratamiento térmico a diferentes temperaturas	31
2.3. Análisis de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica	32

2.4.	Análisis de distribución elemental por espectroscopía de descarga luminiscente	34
2.5.	Análisis por difracción de Rayos X	38
2.6.	Análisis por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	40
2.7.	Propiedades electrocatalíticas.....	44
2.7.1.	Actividad electrocatalítica sobre la reacción de evolución de oxígeno.....	44
	Conclusiones parciales	52
	Capítulo 3.....	53
	Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos de NiB	53
1.	Introducción	54
1.1.	Resultados.....	54
1.1.1.	Análisis por espectroscopía UV-vis.....	54
1.1.2.	Análisis por Mott-Schottky.....	58
1.1.3.	Análisis por fotoluminiscencia	60
1.1.1.	Diagrama de bandas.....	61
	Conclusiones parciales	64
	Conclusiones Generales	65
	Perspectivas.....	66
	Referencias	67
	ANEXO.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 . Esquema de la electrólisis de agua en medio acuoso por medio de una celda electroquímica[2].	1
Figura 2. Mecanismo para la reacción REO en medio alcalino y ácido[3].	2
Figura 3. Esquema general de electrodeposición de Cu sobre un sustrato metálico[16].	4
Figura 4. Esquema de las principales categorías de defectos y una potencial aplicación[24].	5
Figura 5. Potenciostato Bio-Logic SP-150.	9
Figura 6. Microscopio JEOL Modelo JSM-6510LV.	11
Figura 7. Microscopio de fuerza atómica Asylum Research MFP-3D.	12
Figura 8. Difractómetro de rayos X Bruker DV8 Advance.	12
Figura 9. Equipo de XPS K-Alpha Photoelectron Spectrometer Thermo Scientific.	13
Figura 10. Equipo de análisis termogravimétrico Netzsch STA 449 Júpiter.	14
Figura 11. Equipo de espectrofotometría SHIMADZU UV-2600.	14
Figura 12. Equipo de análisis de perfil elemental GD.Profilometer 2 Horiba.	15
Figura 13. Equipo de fotoluminiscencia Perkin Elmer Modelo LS 55.	16
Figura 14. a) Diagrama de solubilidad en función del pH para las especies propuestas en el sistema de níquel y b) diagrama de Pourbaux potencial vs. ESC en función del pH para las especies propuestas en el sistema de níquel.	19
Figura 15. Espectro UV-vis de baños electrolíticos en presencia de compuestos con boro (S _{NiB5}) y en ausencia de boro (S _{Ni}).	20
Figura 16. Voltamperograma cíclico para el sistema S _{NiB5} a diferentes ventanas de potencial de inversión catódico, partiendo de OCP hasta una ventana de -1.3 V a 0.55 V vs. ESC. El acercamiento corresponde al cruce de potencial en el sistema NiB ₅ .	22
Figura 17. Voltamperograma cíclico para los sistemas S _{NiB5} y el mismo sistema sin boro S _{Ni} . El acercamiento corresponde a la curva para el sistema S _{Ni5} .	23
Figura 18. Análisis TGA en atmósfera de aire de los sistemas NiB ₀ , NiB _{2_5} , NiB ₅ , NiB _{7_5} y NiB ₁₀ .	25

Figura 19. Análisis DSC de los sistemas en atmósfera de aire (—) NiB0, (—) NiB2_5, (—) NiB5, (—) NiB7_5 y (—) NiB10.	26
Figura 20. Análisis termogravimétrico y diferencial de calor para los recubrimientos obtenidos a partir del sistema NiB5.....	31
Figura 21. Imágenes por SEM y AFM de los recubrimientos sin tratamiento térmico a)NiB5sinTT, b)NiB5T520 y c) NiB5T650.	33
Figura 22. Perfil de la abundancia de los elementos B, O, Ni y Sn en la película de NiB5, en función de la profundidad del recubrimiento.....	35
Figura 23. Perfil de contenido de oxígeno en función de la profundidad para los recubrimientos de NiB sin tratamiento térmico y tratados a 520 °C y 650 °C.	36
Figura 24. Perfil de profundidad para el boro en los recubrimientos sin tratamiento térmico y tratados a 520 °C y 650 °C.....	37
Figura 25. Porcentaje en masa de boro y oxígeno en función de la temperatura de tratamiento térmico.....	38
Figura 26. Difractogramas de los recubrimientos del sistema NiB5 sin tratamiento térmico y tratados a 520 °C y 650 °C.....	39
Figura 27. Análisis XPS de Ni 2p _{3/2} para los recubrimientos sin tratamiento térmico (NiB5SsinTT) y tratados a 520 °C (NiB5T520) y 650 °C (NiB5T650).....	41
Figura 28. Análisis XPS de B 1s para los recubrimientos sin tratamiento térmico (NiB5SsinTT) y tratados a 520 °C (NiB5T520) y 650 °C (NiB5T650).....	42
Figura 29. Análisis XPS de O1s para los recubrimientos sin tratamiento térmico (NiB5SsinTT) y tratados a 520 °C (NiB5T520) y 650 °C (NiB5T650).....	43
Figura 30. Corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido para los distintos recubrimientos sin tratamiento térmico.....	45
Figura 31. Voltamperometría lineal con velocidad de 2mV/s en sentido anódico para los recubrimientos sin tratamiento térmico y modificados a 520 °C y 650 °C.	46
Figura 32. Gráfico de Tafel para los recubrimientos sin tratamiento térmico y modificados a 520 °C y 650 °C.	48

Figura 33. Diagrama de Nyquist para los recubrimientos a)NiB5sinTT, b)NiB5T520 y c)NiB5T650	49
Figura 34. Corriente en función del tiempo para los distintos recubrimientos sin tratamiento térmico, modificados a 520 °C y 650 °C.....	51
Figura 35. Absorbancia del sustrato FTO, de los depósitos sin tratamiento térmico (NiB5sinTT) con tratamiento térmico a 520 °C (NiB5T520) y a 650 °C (NiB5T650).....	55
Figura 36. Gráfico de Tauc para estimar el band gap óptico de los recubrimientos NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650.	56
Figura 37. Gráficos de Mott-Schottky para los recubrimientos NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650.	59
Figura 38. Espectro de fotoluminiscencia para los sistemas NiB5T650 y NiBT520.	61
Figura 39. Diagrama de bandas de energía para los recubrimientos de NiB sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 520 °C y 650 °C, con referencia a los procesos oxido-reducción del agua a pH 14.	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reacciones en el cátodo y ánodo para la electrolisis de agua en medio ácido.	2
Tabla 2. Condensado de señales importantes en análisis TGA y DSC de los analizados bajo atmósfera de aire.....	24
Tabla 3. Calculo teórico del cambio de masa en la oxidación del Ni.	25
Tabla 4. Valores de capacitancia para los diferentes depósitos de Ni y su relación con el ECSA.	45
Tabla 5. Determinación del band gap de los depósitos sin tratamiento térmico y modificados térmicamente a 520 °C y 650 °C.....	57
Tabla 6. Potencial de banda plana y densidad de número de especies dopantes de naturaleza aceptor obtenidos a partir del análisis Mott-Schottky para los diferentes recubrimientos.....	60
Tabla 7. Parámetros energéticos calculados para los recubrimientos de NiB sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 520°C y 650°C.....	62

Antecedentes

Las principales reacciones que dominan el interés en el área de dispositivos de almacenamiento y producción de energía son: la reacción de evolución de oxígeno (REO) y la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Entre los dispositivos de energía más usados se encuentran las celdas de combustible, las pilas y dispositivos de electrólisis de agua[1]. Los dispositivos que realizan la electrólisis del agua son capaces de generar hidrógeno en el área del cátodo, y de manera paralela, generan oxígeno en el ánodo como se esquematiza en la Figura 1. Así, la energía eléctrica se transforma en energía química a través de una interfase catalítica de la reacción.

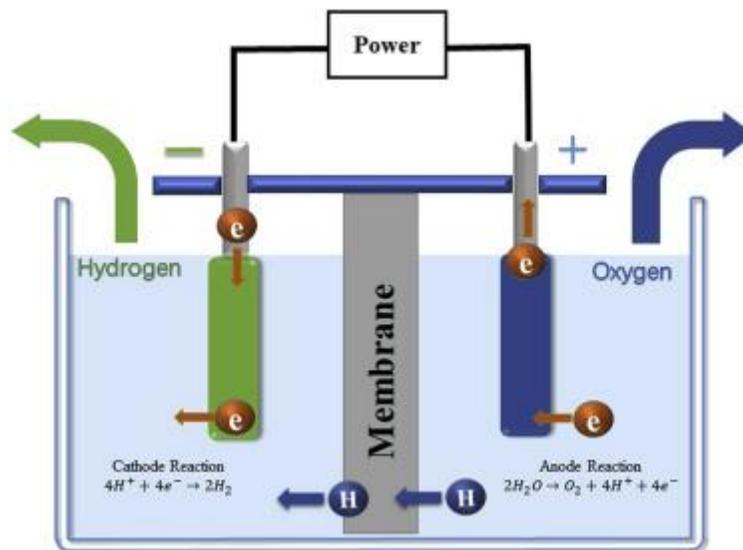


Figura 1 . Esquema de la electrólisis de agua en medio acuoso por medio de una celda electroquímica[2].

En la mayoría de los casos donde se desarrollan dispositivos energéticos, están limitados por la REO. En el mecanismo involucrado para dicha reacción incluye procesos más lentos comparados con la producción de hidrógeno. Para la REO se requiere la transferencia de 4 electrones en el mecanismo global, mientras que para la REH la reacción sólo necesita el intercambio de 2 electrones, como se muestra en la Tabla 1 las reacciones en medio ácido.

Tabla 1. Reacciones en el cátodo y ánodo para la electrolisis de agua en medio ácido.

Reacción	Nombre
$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$	Electrólisis agua
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	REH
$2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$	REO

Adicionalmente, la REO necesita mayores sobrepotenciales para superar los limitantes cinéticos de la reacción[3]. La comprensión de los mecanismos involucrados en la REO es crucial para el diseño de materiales electrocatalizadores avanzados y el desarrollo de energías limpias. En consecuencia, los materiales catalizadores que sean de interés para el desarrollo de las tecnologías antes mencionadas deben disminuir considerablemente la barrera energética para la REO, así el desarrollo de dispositivos estará influenciado en el área por la disminución del gasto energético para el proceso. En la Figura 2 se resume la complejidad del mecanismo de la REO en medio acuoso ácido y básico

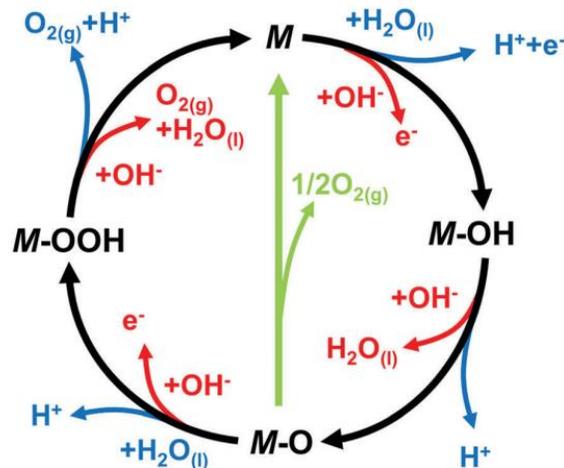


Figura 2. Mecanismo para la reacción REO en medio alcalino y ácido[3].

La reacción para generar oxígeno ha sido estudiada desde diferentes enfoques y materiales han sido diseñados de manera específica para cubrir las necesidades

energéticas de la reacción. Por ejemplo, los óxidos de rutenio (RuO_2) e iridio (IrO_2) son materiales altamente eficientes para la REO en medio ácido o alcalino. Sin embargo, ambos materiales son inestables porque promueven reacciones de oxidación en medios acuosos y pueden disolverse al medio[4, 5]. Además, los costos y escasos de estos elementos no permiten su escalabilidad a nivel comercial.

En la actualidad, el enfoque de la investigación para la reacción de evolución de oxígeno está en el uso de electrocatalizadores de bajo costo derivados de óxidos metálicos de metales de transición[3], con estructuras tipo espinela[6] y perovskita[7]. El uso de óxidos derivados de Ni como electrocatalizadores para la REO también ha sido revisado y reportado en la literatura[8–10]. Adicionalmente, las partículas de NiB han demostrado tener actividad sobre la reacción de interés. Jiang et al.[11] utilizaron nanopartículas de Ni_3B unidas a NiB de manera núcleo-cubierta para generar oxígeno. Asimismo, Dang et al.[12] unió nanopartículas de NiB con Fe_2O_3 para usarlo como fotoánodo en la REO por medio de catálisis por un semiconductor. En contraste, investigaciones las aleaciones de NiB nanoparticulado muestran actividad sobre la reacción de evolución de hidrógeno. Es así como Zhang et al.[13] sintetizó películas de Ni- B_x en un amplio rango de pH para generar hidrógeno. Song et al.[14] elaboró fotocatalizadores de NiB/ ZnCdS para incrementar la eficiencia sobre la REH utilizando radiación en forma de luz. También, los fotocatalizadores de NiB/ In_2O_3 fueron estudiados para inducir la hidrogenación del CO_2 [15].

Las nanopartículas de NiB se forman principalmente por métodos de óxido reducción, partiendo de iones en medio acuoso de Ni y un agente reductor como el NaBH_4 . A pesar de que las nanopartículas de NiB son buenos materiales para la REO, su uso en escala nanométrica hace difícil su aplicación y reciclaje. Las técnicas electroquímicas demuestran tener una ventaja de bajo costo y permite el control de parámetros como el tamaño de partícula, el grosor y la composición de los recubrimientos. El concepto básico de un electrodeposición se centra en una celda electroquímica compuesta principalmente por un cátodo, ánodo y medio electrolítico. Este proceso busca obtener el crecimiento de una película del un material metálico, mediante la reducción de los iones metálicos solvatados en el medio electrolítico. Todo esto, centrado en tres principales variables, concentración de iones, diferencia de potencial y corriente eléctrica. Es importante recordar que este tipo de procesos cuentan

con una reacción parásita o subsecuente al proceso de electrodeposición: la REH. Dicha reacción crea problemas en la eficiencia y características del recubrimiento, por ejemplo; la absorción del hidrógeno en el recubrimiento, formación de gas sobre la superficie; convección sobre la superficie electrocatalítica. La Figura 3 representa un esquema general para el electrodeposición de iones cobre sobre un material conductor en el cátodo de una celda electroquímica.

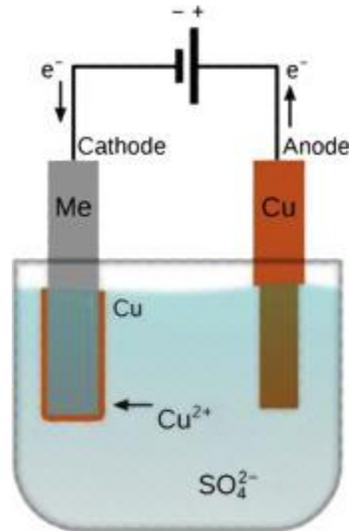


Figura 3. Esquema general de electrodeposición de Cu sobre un sustrato metálico[16].

La ingeniería de defectos representa una nueva área, con gran potencial, hacia el diseño estructural de catalizadores[17]. La Figura 4 representa las principales categorías de defectos en materiales, entre los más comunes están las vacancias de oxígeno. Dichas vacancias representan para los óxidos de metales de transición un aumento en su conductividad[18, 19], separan portadores de carga[20, 21] y funcionan como centros catalíticos para la reducción de compuestos con enlaces de oxígeno[22]. Estos defectos pueden presentarse en la zona de la interface o en el interior del material, lo que modifica sus propiedades electrocatalíticas, energéticas y estructurales del óxido metálico[17, 21, 23]. Existen diversas técnicas para inducir defectos en los catalizadores como son el tratamiento térmico, el dopaje con iones, síntesis por precipitación y bombardeo con partículas de alta energía[17]. Por lo que, la manipulación de defectos representa una oportunidad el control sobre la generación y distribución de estos defectos por medio de una técnica controlada.

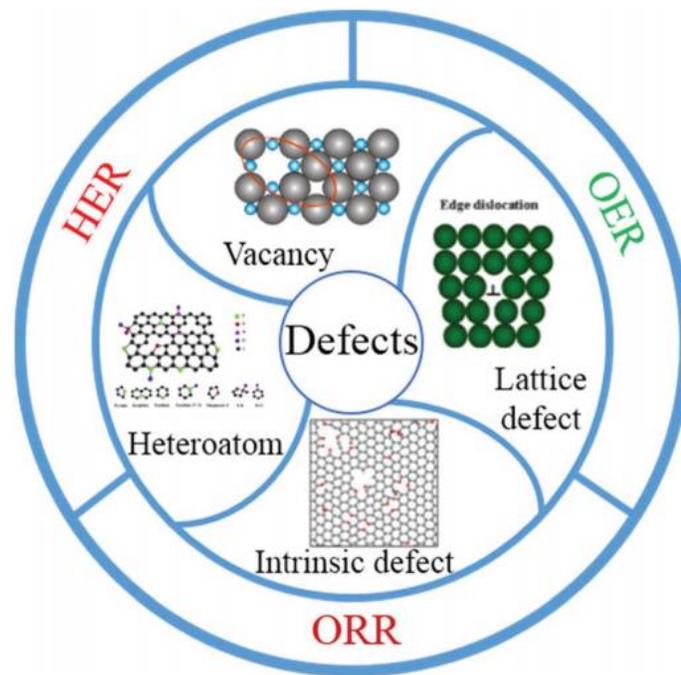


Figura 4. Esquema de las principales categorías de defectos y una potencial aplicación[24].

Los compuestos intermetálicos como el Ni-B que se generan por electrodeposición en baños electrolíticos que contienen dimetilaminborano (DMAB). Esta especie de boro se utiliza comúnmente para el proceso de depósito metálico sin uso de corriente eléctrica directa, pero es posible manipularlo para formar disoluciones cinéticamente estables con iones metálicos. Se considera que la principal especie activa en la reducción de metales como Ni, Au, y Co es el ion trihidrohidroxi borato[25], lo que resulta en una dependencia sobre el pH y la concentración de boro en sistemas acuosos. En el caso de los catalizadores se propone la utilización de los semiconductores NiO. Ambos son compuestos estables, con baja toxicidad y que presentan propiedades que los hacen atractivos para aplicaciones en el área de electrónica[26], energía[27, 28], sensores[29] y fotocatalisis[30, 31]. Estos materiales tienen características de semiconductor tipo p y cuentan con una estructura electrónica muy similar; el traslape de sus orbitales metálicos no es lo suficiente para crear una banda metálica de conducción electrónica, pero es suficiente para facilitar la migración de los huecos generados en mayor proporción en el material[32, 33]. El valor de energía prohibida para cada uno que se reporta es de 3.5 eV[34] para NiO.

Wu y col. obtuvieron por tratamiento de precipitación, catalizadores de BiOX (X= Cl, Br y I) utilizando como modulador imperfecciones diferentes mezclas de glicerol y

agua. La fotoactividad del material mejoró con la presencia de estos defectos[35]. Li y col. indujeron defectos superficiales por medio de un tratamiento térmico con etilenglicol sobre el material BiOCl. Kong y col. manipularon la formación de defectos por medio de tratamiento térmico con etilenglicol en Bi₂WO₆. La fotoactividad para reducir CO₂ se mejoró con el aumento de las vacancias de oxígeno[36].

Los recubrimientos de NiB no han sido elaborados bajo técnicas como el electrodeposición enfocadas para el estudio de la evolución de oxígeno. Por lo tanto, esto podría contribuir en el área de los métodos de fabricación y sus propiedades a escalas nanométricas y micrométricas. Este trabajo describe el efecto del tratamiento térmico sobre la morfología, composición y propiedades electrocatalíticas de los recubrimientos de NiB para la REO, elaborados por electrodeposición sobre vidrio conductor.

Justificación

El objetivo que alcanzar, para que los materiales fotosensibles puedan solucionar problemas ambientales, es producir catalizadores con elementos abundantes, sustentables y que sean comparables en actividad y durabilidad con los catalizadores de metales nobles (como producción de radicales, reducción de oxígeno o producción de combustibles). En este proyecto se propone la técnica de electrodeposición para obtener recubrimientos metálicos, que posteriormente con el tratamiento térmico se produzcan películas de óxidos de metales de transición. Esta técnica ofrece ventajas únicas como el control en el espesor de las películas producidas, la gran escalabilidad del proceso, las temperaturas moderadas de operación, bajos costos y fácil implementación. Además, este trabajo permitirá estudiar la relación existente entre las condiciones de la formación de película, y la composición lograda con el tratamiento térmico impuesto. Por lo que, al comprender el sistema permitirá modular las características fisicoquímicas de los materiales ante la reacción de evolución de oxígeno. Así, la novedad de este trabajo radica el uso de películas formadas por electrodeposición de compuestos intermetálicos, que contienen átomos reactivos con oxígeno como lo es boro, que es una metodología no explorada para la modulación en la composición de los perfiles elementales en un recubrimiento electrodepositado.

Hipótesis

El tratamiento térmico de los recubrimientos electrodepositados de NiB, a temperaturas superiores de 500°C, modifica las fases cristalinas, la transferencia de carga, la interacción con la radiación electromagnética y la fotogeneración de portadores de carga, por medio de la variación controlada de la composición de los elementos Ni, B y O.

Objetivo

Producir películas de NiB electrodepositadas en sustratos de vidrio conductor FTO, para evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre su morfología, composición, propiedades electrocatalíticas sobre la reacción de evolución de oxígeno y su respuesta ante radiación electromagnética.

Objetivos particulares

Determinar la estabilidad termodinámica y térmica de los electrodeósitos de NiB sobre FTO y establecer parámetros de producción y tratamiento.

Realizar el tratamiento térmico a los recubrimientos electrodepositados sobre FTO.

Evaluar la influencia del tratamiento térmico sobre las características electrocatalíticas de los recubrimientos de NiB por voltamperometría, cronoamperometría e impedancia electroquímica el desempeño de los recubrimientos para la reacción de evolución de oxígeno.

Determinar la influencia del tratamiento térmico sobre las características de absorción UV-vis de las películas de óxidos de Ni formado (espectroscopía de reflectancia difusa) para estimar la banda de energía prohibida del semiconductor y su respuesta fotoluminiscente ante radiación UV.

Metodología

La celda electroquímica base se conformó por piezas de FTO ($7 \Omega/\text{cm}^2$), con área geométrica expuesta de 1 cm^2 , como electrodos de trabajo, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y una barra de grafito como electrodo auxiliar. El medio electrolítico que se utilizó depende del procedimiento y se detallara en cada parte respectivamente. Todos los procedimientos electroquímicos se realizaron con el potencióstato Bio-Logic SP-150.



Figura 5. Potenciostato Bio-Logic SP-150.

Producción de recubrimientos

Los recubrimientos de NiB se realizaron sobre las piezas de FTO y utilizando las técnicas voltamperometría lineal, seguido de una cronoamperometría. La voltamperometría se realizó con una velocidad de 20 mV/s en una ventana de potencial de circuito abierto (OCP) a -1.2 V vs. ESC en dirección de barrido catódico. En el potencial catódico se aplicó una cronoamperometría en una ventana de tiempo que permitiera una carga total de 0.7 C . El medio electrolítico se conformó por: NiCl_2 0.14 M , dimetilamin borano (DMAB) $X \text{ g/L}$ ($X = 0, 2.5, 5, 7.5, 10$), KCl 2.8 M , H_3BO_3 0.32 M y pH 5 . Para próximas referencias las etiquetas NiBX indican la cantidad de boro usada en el electrodeposito, donde X representa la concentración de boro utilizada en el baño electrolítico.

Análisis electroquímicos

El área electroquímica de los recubrimientos se determinó por voltamperometría cíclica en OCP, con una ventana de 50 mV, diferentes velocidades de barrido entre 10-100 mV y en una disolución de NaOH 1 M con burbujeo de N₂. Con el dato de la pendiente entre la relación de la corriente capacitiva registrada a diferentes velocidades de barrido, se dividió entre un valor de capacitancia específica para determinar el área electroactiva.

En la evaluación de la reacción de evolución de oxígeno se realizó por voltamperometría cíclica, cronoamperometría, impedancia electroquímica y en disolución de NaOH 1 M con burbujeo de N₂. La voltamperometría cíclica se realizó partiendo de OCP a 1.2 V contra ECS con dirección de barrido anódico. Posteriormente se realizó una cronoamperometría por 2 horas, aplicando el potencial de cada sistema donde se alcanzó una densidad de corriente de 1 mA/cm². Por último, la impedancia electroquímica se realizó en 0.7 V contra ECS, con una amplitud de 10 mV y un intervalo de frecuencias 100 kHz-1Hz.

Los recubrimientos con tratamiento térmico se analizaron por Mott-Schottky en NaOH 1 M con burbujeo de N₂, en una ventana de potencial de -0.6 a 0.5 V contra ECS y una frecuencia de 1 kHz. Con la información obtenida y el empleo de la ecuación (1) se determinaron parámetros del material semiconductor como el potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de especies dopantes en el material (N_D).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (1)$$

Donde C y A son la capacitancia en la interfase y área respectivamente, ϵ es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, E_{fb} el potencial de banda plana, k_B la constante de Boltzman, T la temperatura, e la carga del electrón y N_D el número de especies dopantes.

Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Las muestras con y sin tratamiento térmico se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), con el microscopio JEOL Modelo JSM-6510LV a 10,000X aumentos. Sólo las muestras tratadas a 650 °C necesitaron un recubrimiento de oro para ser observadas. Este análisis permite observar con un mayor detalle la morfología de la superficie de los materiales obtenidos.



Figura 6. Microscopio JEOL Modelo JSM-6510LV.

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), comparada con otras técnicas, presenta ventajas en la resolución en relieve de una superficie. Esto permite ver pequeños cambios en el crecimiento de pequeños cúmulos o lograr una mejor resolución en el cambio de rugosidad de una superficie. Los análisis se realizaron con el equipo Asylum Research MFP-3D con una resolución de 10x10 nm.



Figura 7. Microscopio de fuerza atómica Asylum Research MFP-3D.

Difracción de rayos X (XRD)

El empleo de la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) permite identificar las fases cristalinas presentes en las muestras. Todas las muestras se analizaron con el difractómetro de rayos X Bruker DV8 Advance, un ángulo de incidencia de 2° , radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda_\alpha=1.5406 \text{ \AA}$), un paso de 0.04° y una ventana de $20\text{-}90^\circ$.



Figura 8. Difractómetro de rayos X Bruker DV8 Advance.

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) permite identificar la identidad química de los elementos en la superficie de un material, específicamente energía en los enlaces entre elementos. Así es posible diferenciar entre estados de oxidación de un mismo elemento. Las muestras se analizaron con el equipo K-Alpha Photoelectron Spectrometer Thermo Scientific, donde se utilizó la fuente Al K_{α} (1486.7 eV).



Figura 9. Equipo de XPS K-Alpha Photoelectron Spectrometer Thermo Scientific.

Análisis Termogravimétrico y Diferencial de Calor (TGA-DSC)

El análisis termogravimétrico acoplado al diferencial de calor (TGA-DSC, por sus siglas en inglés) realiza un monitoreo en los cambios en masa y el flujo de calor en función de la temperatura, esto con referencia a una muestra de interés. El análisis se realizó en una ventana de 25-950 °C, con una rampa de 10 °C/min y bajo atmósfera de aire (O_2/N_2). La cantidad de muestra analizada se encontró alrededor de 3 mg. El equipo utilizado fue el Netzsch STA 449 Júpiter.



Figura 10. Equipo de análisis termogravimétrico Netzsch STA 449 Júpiter.

Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-vis)

El uso de radiación electromagnética en el espectro del ultravioleta y visible sobre una muestra pueden promover transiciones electrónicas entre los niveles energéticos disponibles. Así con esta técnica se evaluó el valor de energía prohibida en los materiales semiconductores. El análisis se realizó con el equipo Shimadzu UV-2600, utilizando la ventana de análisis de 200-900 nm y con un paso de 1 nm.



Figura 11. Equipo de espectrofotometría SHIMADZU UV-2600.

Los valores de reflectancia y transmitancia de las muestras analizadas permiten utilizar el modelo descrito en la Ecuación (2) para obtener la expresión del coeficiente de absorción de la muestra[37].

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2 + [(1 - R)^4 + 4R^2T^2]^{\frac{1}{2}}}{2T} \right] \quad (2)$$

Donde R es reflectancia, T es transmitancia y d es el espesor de la película. Así puede emplearse la expresión descrita en la Ecuación (3) [38, 39]

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Donde B es una constante de energía independiente, E_g es el valor del band gap óptico del semiconductor, h es la constante de Plack, ν es la frecuencia del fotón incidente y el valor de n, para el caso del Ni se utilizará el valor de 1/2 que corresponden a transiciones electrónicas permitidas directas.

Espectrometría de descarga luminiscente (GDS)

El análisis de espectrometría de descarga luminiscente (GDS, por sus siglas en inglés) es invasivo sobre un área limitada de la muestra, permite la identificación y cuantificación, en función de un perfil de profundidad, de una amplia gama de elementos a partir de sus iones transportados por plasma. El perfil de las muestras se obtuvo con el equipo GD-Profilometer 2 Horiba.



Figura 12. Equipo de análisis de perfil elemental GD.Profilometer 2 Horiba.

Fotoluminiscencia (PL)

Esta técnica detecta las emisiones de una muestra, a la que previamente se irradió con una energía específica en longitud de onda. Así se detectan la longitud de onda de emisión por luminiscencia en el material. Estas pueden relacionarse con transiciones electrónicas de relajación para los electrones fotogenerados en un material semiconductor. Los análisis se realizaron con el equipo Perkin Elmer Modelo LS 55, con una longitud de excitación de 290 nm.



Figura 13. Equipo de fotoluminiscencia Perkin Elmer Modelo LS 55.

Capítulo 1
Estudio preliminar

1. Introducción

Los recubrimientos de NiB se realizaron sobre las piezas de FTO y utilizando las técnicas voltamperometría lineal seguido de una cronoamperometría. La celda electroquímica base se conformó por piezas de FTO ($7\Omega/\text{cm}^2$), con área geométrica expuesta de 1 cm^2 , como electrodos de trabajo, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y una barra de grafito como electrodo auxiliar. La voltamperometría se realizó con una velocidad de 20 mV/s en una ventana partiendo de OCP a -1.2 V vs. ESC . En el potencial catódico de -1.2 V vs. ESC se aplicó una cronoamperometría en una ventana de tiempo que permitiera una carga total de 0.7 C . El medio electrolítico se conformó por: NiCl_2 0.14 M , DMAB $X\text{ g/L}$ ($X = 0, 2.5, 5, 7.5, 10$), KCl 2.8 M , H_3BO_3 0.32 M y pH 5 . Para próximas referencias las etiquetas NiBX indican la cantidad de boro usada en el electrodeposición, donde X representa la concentración de boro utilizada en el baño electrolítico.

En este capítulo se exploran las características morfológicas y estructurales de los depósitos sobre el vidrio conductor FTO, así como su estabilidad térmica para determinar las condiciones de tratamiento para su posterior estudio.

2. Resultados

2.1. Estudio termodinámico

El estudio termodinámico se empleó como un análisis teórico del comportamiento de diferentes equilibrios en disolución. Esto involucra la formación de los complejos con el ion cloruro y el ion hidroxilo. Este último depende del valor de pH , por lo que se empleó un buffer de ácido bórico. Así, al conocer las constantes de formación de cada compuesto, se realizó un diagrama de Pourbaux para seleccionar una zona de valores de pH en donde es posible manipular la especie en disolución y generar el electrodeposición.

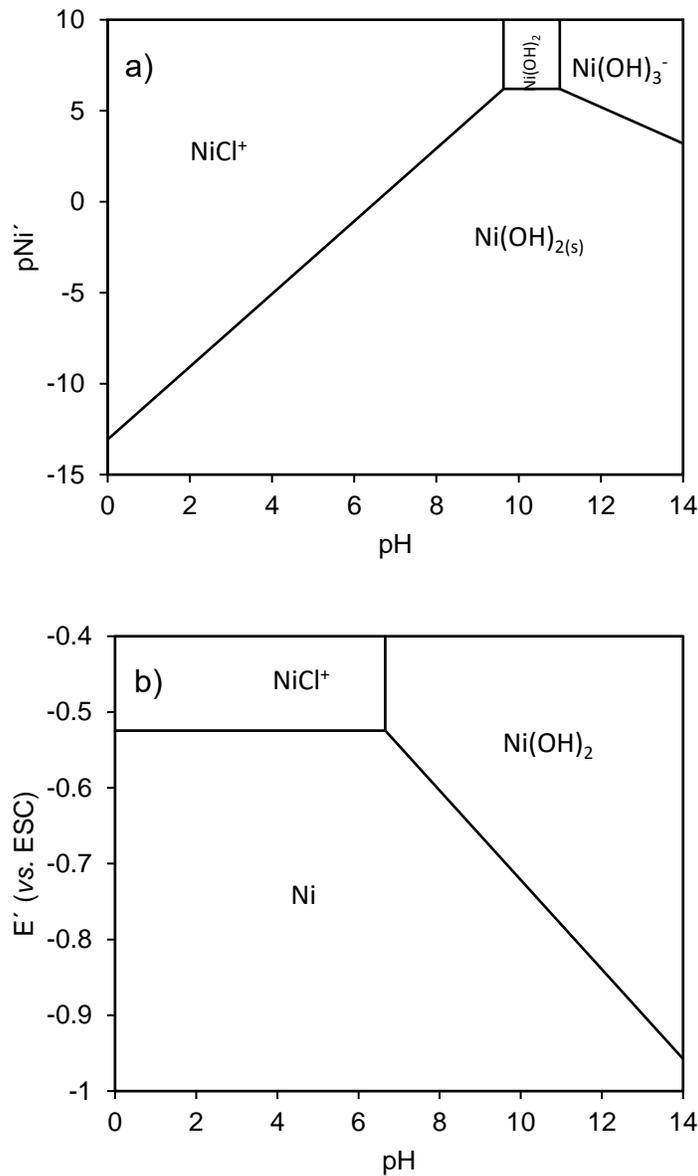
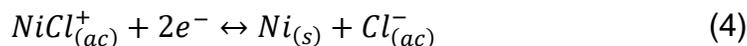


Figura 14. a) Diagrama de solubilidad en función del pH para las especies propuestas en el sistema de níquel y b) diagrama de Pourbaux potencial vs. ESC en función del pH para las especies propuestas en el sistema de níquel.

Se realizó el estudio de las especies en disolución y las posibles reacciones que suceden en la disolución compuesta por $NiCl_2$ 0.14 M, DMAB 5 g/L, KCl 2.8 M, H_3BO_3 0.32 M. La Figura 14a representa el diagrama de solubilidad para el sistema de níquel en un medio de cloruros que está en función del pH, específicamente para una concentración de pCl de -0.48. Este diagrama permite identificar los intervalos de pH en los que predomina y es soluble determinada especie de Ni. Bajo esta idea, se tiene predominio de la especie $NiCl^+$ en un intervalo de pH de 0 a 6.96. Con base en la información anterior se establece el diagrama de Pourbaux para este sistema de níquel,

representado en la Figura 14b, donde el potencial de reducción de la especie iónica de níquel depende del pH. La reacción propuesta para el proceso de electrodeposición se representa en la ecuación (4).



Las disoluciones electrolíticas se sometieron a un análisis espectrofotométrico para descartar la formación de complejos metálicos utilizando un precursor de boro como ligante (DMAB y H₃BO₃), ya que es común que el ácido bórico forme complejos con centros metálicos[40, 41]. La Figura 15 representa el espectro de absorción en el rango del UV-vis para dos tipos de disoluciones: la S_{Ni} que se compone por NiCl₂ 0.14 M, KCl 2.8 M a pH 5; y la disolución S_{NiB5} compuesta por NiCl₂ 0.14 M, KCl 2.8 M, H₃BO₃ 0.32 M, DMAB 5 g/L a pH 5). Entre ambos espectros de las disoluciones no hay diferencia alguna. Por lo tanto, es posible enunciar que los compuestos de boro no forman complejos con los iones metálicos de níquel y que el complejo formado entre níquel y ion cloruro. Esto se suma a la propuesta de la reacción de reducción en el sistema mostrado en la ecuación (4), donde predomina el complejo con el ion cloruro. En la Figura 15, donde se muestra el espectro de absorción dentro del UV-vis, se resaltan las señales 398 nm y 729 nm (con un hombro en 667 nm), mismas que son características para la transición electrónica del ion Ni en disolución.

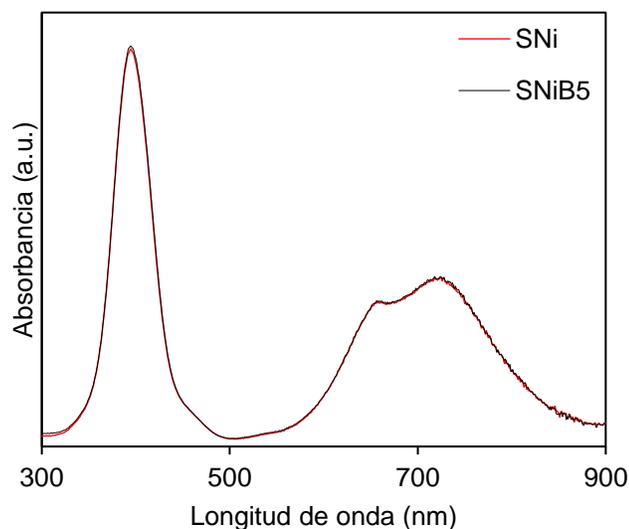


Figura 15. Espectro UV-vis de baños electrolíticos en presencia de compuestos con boro (S_{NiB5}) y en ausencia de boro (S_{Ni}).

2.2. Estudio electroquímico

El estudio electroquímico se realizó por medio de voltamperometría cíclica con ventana de inversión de potencial catódico (E_{λ}) creciente en intervalos de 0.05V vs. ESC. La velocidad de barrido utilizada fue de 20 mV/s. El potencial de inversión catódico (E_{λ}) creciente en intervalos de 0.05 V vs. ESC, partiendo del OCP hasta llegar a la ventana de -1.3V a 0.55 V vs. ESC. El sistema empleado, bajo la etiqueta de SNiB5 (NiCl_2 0.14 M, KCl 2.8 M, H_3BO_3 0.32 M, DMAB 5 g/L a pH 5) se describe en el voltamperograma obtenido.

En la Figura 16, que representa el análisis antes mencionado, sobresalen: un pico de reducción que comienza alrededor del calor 1.1 V vs. ESC, dos picos de oxidación en -0.33 y 0.2 V vs. ESC y un cruce de potencial en -0.85 V vs. ESC (E_c). El primero está relacionado con el depósito de los iones metálicos sobre el sustrato FTO. Los dos picos anódicos se relacionan con: el primer pico anódico a la oxidación de níquel ($E^\circ = -0.491$ V vs. ESC) y el segundo pico anódico a la oxidación al material compuesto de Ni-B[42]. La diferencia entre las señales resalta al comparar la Figura 17, con ambas señales del sistema SNiB5 y SNi donde sólo hay una señal atribuida a la oxidación del níquel metálico para este segundo sistema. El cruce de sobrepotencial involucra la formación de una nueva fase. Por otro lado, al mantenerse constante el E_c se considera que en el proceso de reducción interviene la misma especie y la electrocristalización está limitado por transferencia de carga[43].

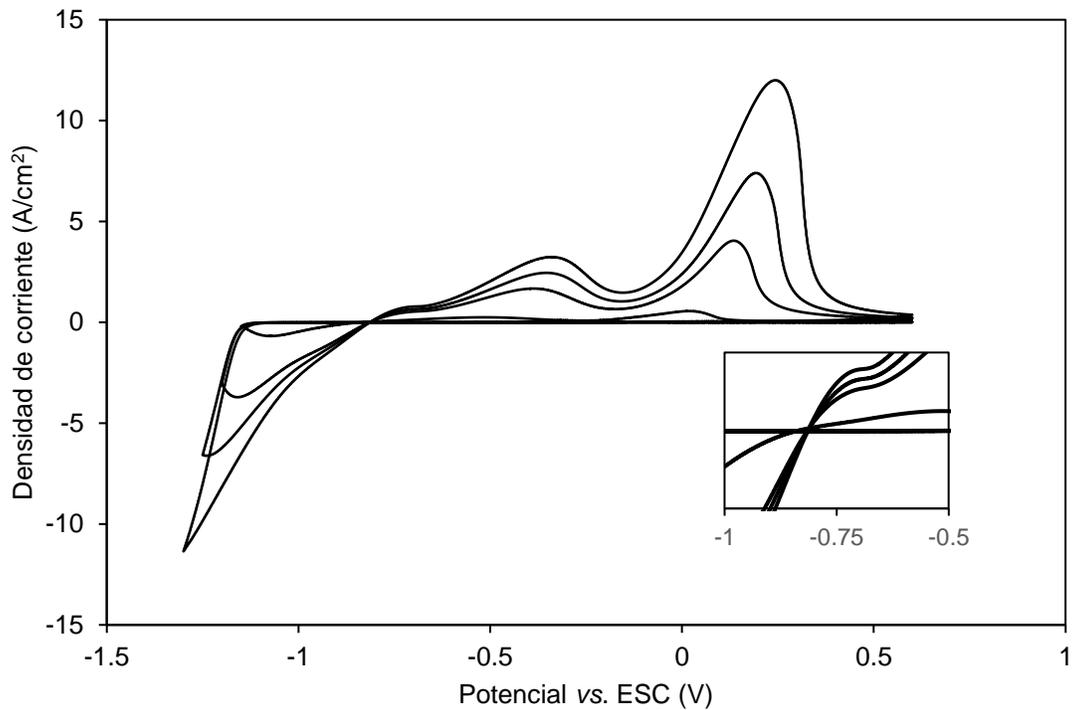


Figura 16. Voltamperograma cíclico para el sistema SNiB5 a diferentes ventanas de potencial de inversión catódico, partiendo de OCP hasta una ventana de -1.3 V a 0.55 V vs. ESC. El acercamiento corresponde al cruce de potencial en el sistema NiB5.

La comparación entre los dos voltamperogramas, mostrados en Figura 17, reflejan que la presencia de B favorece una especie estable que se puede oxidar en el barrido anódico. Por otro lado, la ausencia de boro en el baño no favorece el depósito de la fase metálica, ya que comparando la corriente anódica la cantidad de metal depositado fue menor a la corriente usada en el barrido catódico. Es importante recordar que el sistema SNi no cuenta con un sistema amortiguador y la variación de pH en la interfase puede interferir en la estabilidad del recubrimiento de Ni elemental en el FTO. Esto nos permite identificar y comprobar que los baños electroquímicos compuestos con la fuente de boro ayudan al codepósito de la fase compuesta NiB.

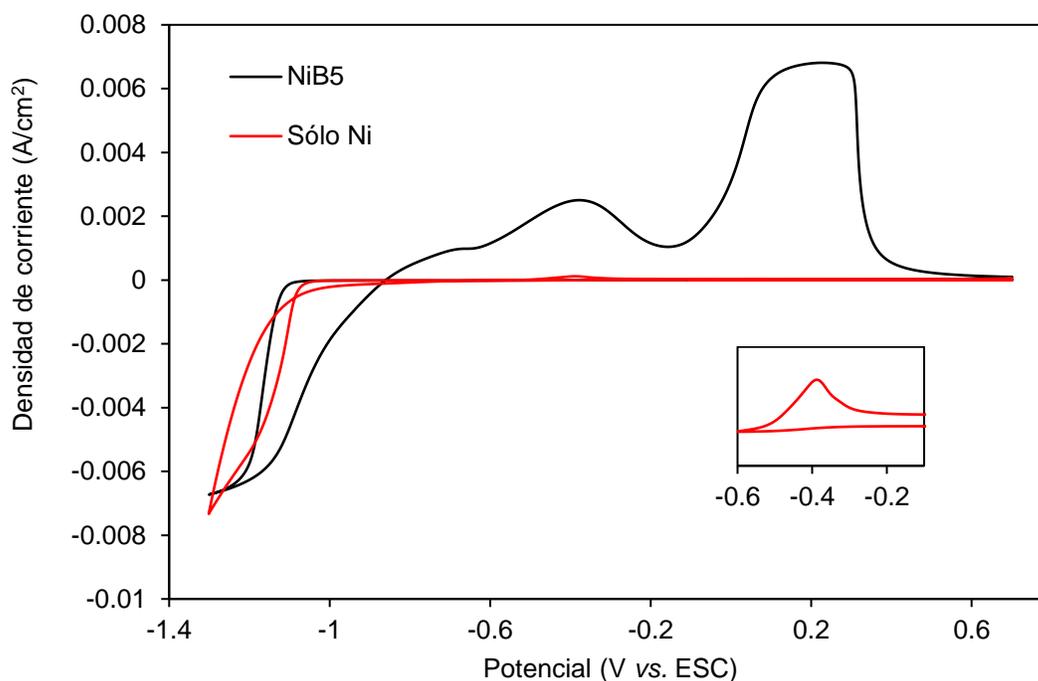


Figura 17. Voltamperograma cíclico para los sistemas SNiB5 y el mismo sistema sin boro SNi. El acercamiento corresponde a la curva para el sistema SNi5

2.3. Estabilidad térmica

Los recubrimientos se realizaron por electrodeposición, a potencial constante y en el medio electrolítico compuesto por NiCl_2 0.14 M, DMAB X g/L ($X = 0, 2.5, 5, 7.5, 10$), KCl 2.8 M, H_3BO_3 0.32 M y pH 5. En análisis térmico se realizó en una ventana de 25-950 °C, con una rampa de 10 °C/min y bajo atmósfera de aire (O_2/N_2). La cantidad de muestra analizada se encontró alrededor de 3 mg. Este estudio permitió identificar la estabilidad del recubrimiento, diferenciar procesos de recristalización y temperaturas donde comienza a descomponerse el material. Así, lograr determinar temperaturas de tratamiento térmico posterior.

Tabla 2. Condensado de señales importantes en análisis TGA y DSC de los analizados bajo atmósfera de aire.

Sistema	Cambio en masa (%)		DSC (°C)			
	1° cambio	2° cambio	1° pico	2°pico	3° pico	4° pico
NiB0	27.89		583.2		724.9	
NiB2_5	3.53	3.45	302.1	343.8	484.7	749.1
NiB5	3.86	3.68	299.5	340.9	509.5	735.7
NiB7_5	5.1	3.91	303.8	344.4	518.7	720.5
NiB10	5.53	3.64	303.9	347.9	500.5	730.9

La Figura 18 muestra los análisis de TGA realizados a los depósitos NiB0, NiB2_5, NiB5, NiB7_5 y NiB10 (el número indica la concentración de boro usada en el baño electrolítico) bajo atmósfera de aire. La Tabla 2 concentra los valores de las diferentes señales observadas en el TGA-DSC. De manera global, todas las muestras presentan un aumento en masa como respuesta a la formación de óxidos en los materiales. El sistema NiB0 presenta un cambio en masa de 28.1%, muy cercano al valor teórico esperado de 27.23% si se considera la oxidación total de Ni a NiO. Para el cálculo anterior se tomó como referencia la oxidación estequiométrica del Ni en exceso de oxígeno, este cálculo se describe en la Tabla 3 . Este cambio en masa está relacionado con la señal en DSC exotérmica en 724.9 °C, pero está separada del pico exotérmico mostrado en 583.2 °C (Figura 19). Por lo que esta señal se relaciona con un proceso de recristalización de la fase metálica, esto se discutirá en la sección de análisis estructural. En cambio, las muestras de NiB2_5 a NiB10 presentan cambios en masa de 3.5-5.5% (primer cambio) en una temperatura aproximada de 510 °C y 3.45-3.65% (segundo cambio) en una temperatura aproximada de 720 °C.

Tabla 3. Calculo teórico del cambio de masa en la oxidación del Ni.

Reactivos		Productos	
	2Ni	O ₂	→ 2NiO
Mol	2 mol	1 mol	2 mol
Masa	117.38 g	31.98 g	149.36 g

$$\text{Porcentaje} = \left(\frac{149.36 \text{ g} - 117.38 \text{ g}}{117.38 \text{ g}} \right) 100\% = 27.23\% \text{ de aumento en masa teórico}$$

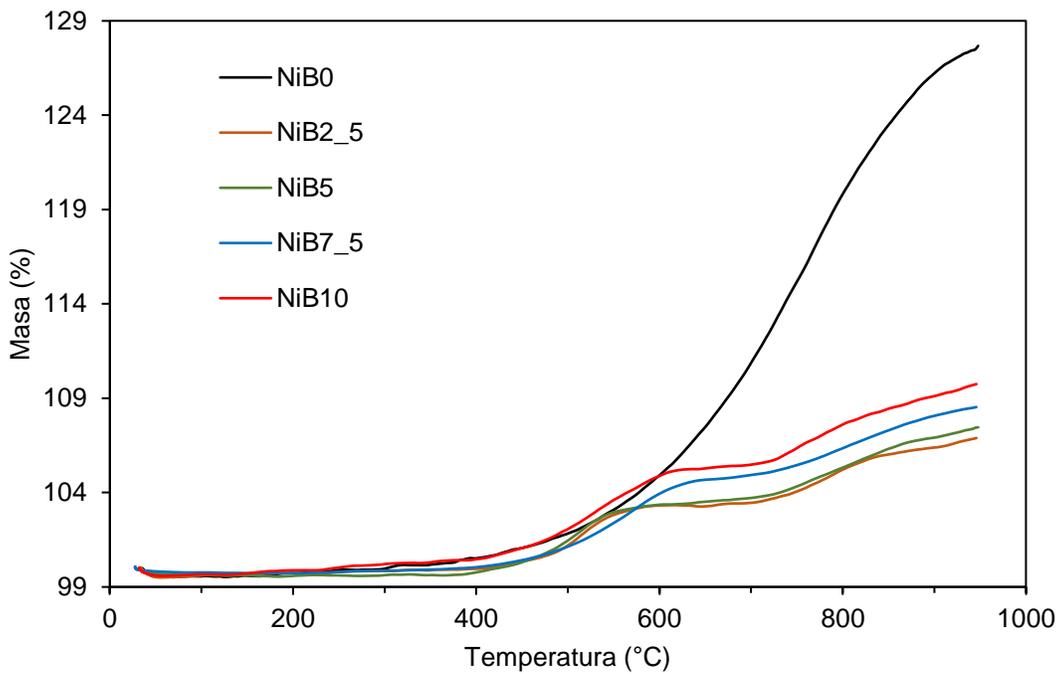


Figura 18. Análisis TGA en atmósfera de aire de los sistemas NiB0, NiB2_5, NiB5, NiB7_5 y NiB10.

Es evidente una inhibición en la oxidación del recubrimiento en función del porcentaje global de aumento en masa. En los recubrimientos con boro se llevan a cabo otros procesos que más adelante se discutirán con análisis complementarios de rayos X. Con base en la información anterior se establecieron las temperaturas de tratamiento en 520 °C por tener un primer cambio en masa e indicios de recristalización en la estructura

del material, y en 650 °C por mostrar otro cambio en masa asociado a la oxidación total del recubrimiento.

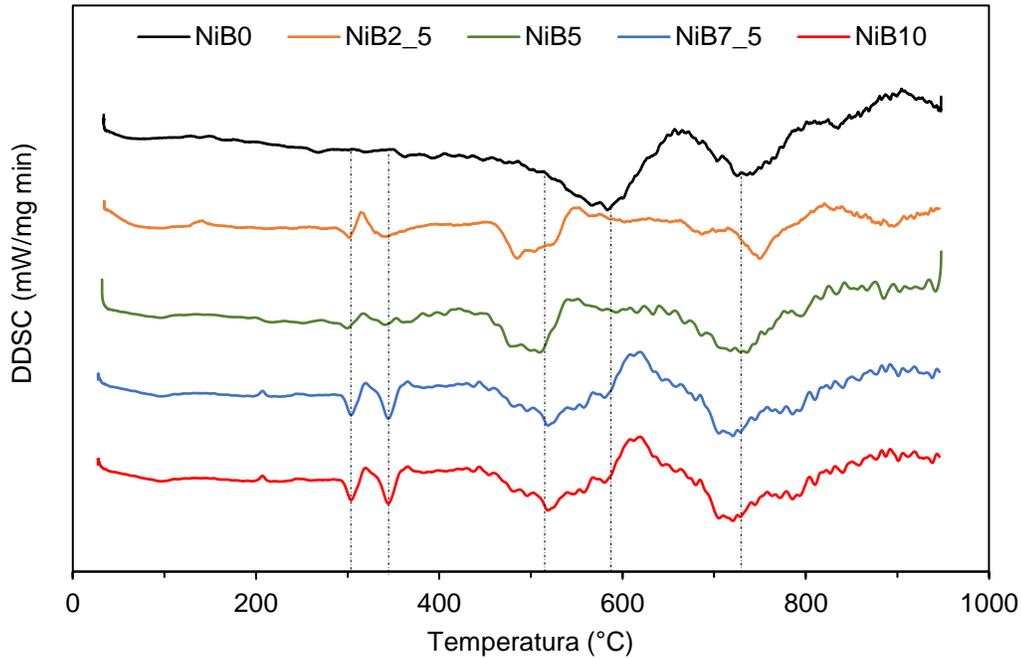


Figura 19. Análisis DSC de los sistemas en atmósfera de aire (—) NiB0, (—) NiB2_5, (—) NiB5, (—) NiB7_5 y (—) NiB10.

Con relación a los análisis DSC en las muestras con boro, presentan dos señales características exotérmicas que aparecen aproximadamente en 302 °C y 344 °C, ligadas al proceso de recristalización de la fase Ni_3B [44–49]. Adicionalmente, el pico exotérmico presente alrededor de 510 °C está relacionado con el primer cambio en masa efecto de la oxidación del recubrimiento. La fase Ni_3B muestra resistencia a la oxidación, teniendo dos señales en cambio en masa ligadas a las fases de níquel presentes: Ni metálico y Ni-B. Al igual que el sistema blanco, presenta un pequeño hombro en 580 °C afín a la recristalización del níquel, la cual es menor comparado con el sistema NiB0. En todas las muestras es constante la señal relacionada con la oxidación de Ni metálico en 735 °C.

Conclusiones parciales

En el proceso de electrodeposición está descrito por una sola especie electroactiva predominante en el medio y limitado por transferencia de carga. El boro, a pesar de tener propiedades para formar compuestos coordinantes (interacción entre centro metálico y un quelante), no interacciona con el centro metálico.

El sistema amortiguador de ácido bórico y la fuente de boro en el DMAB en el medio electrolítico permite una mayor eficiencia del electrodepósito el ion metálico, además de promover el codepósito de dos fases diferentes en el material: Ni metálico y compuesto Ni-B.

Los recubrimientos recristalizan a una fase estable de Ni_2B y Ni_3B con el tratamiento térmico por debajo de los $500\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, a estas temperaturas la fase del Ni metálico comienza a oxidarse. La fase estable con el boro se oxida a temperaturas mayores de $600\text{ }^\circ\text{C}$, lo que sustenta la protección térmica que el boro suma al recubrimiento metálico.

La cantidad de boro utilizada en el baño electrolítico de producción de los depósitos no muestra influencia en la concentración del elemento en el recubrimiento metálico. Su concentración permanece constante a lo largo del recubrimiento sin tratamiento térmico, resultado del proceso de electrodepósito limitado por la transferencia de carga y no el transporte de masa.

Capítulo 2
Efecto del tratamiento térmico sobre la morfología,
composición y propiedades electrocatalíticas de
recubrimientos de NiB para la reacción de evolución
de oxígeno

1. Introducción

Los recubrimientos producidos por técnicas electroquímicas en el capítulo anterior se modificaron por medio de tratamiento térmico a 520 °C y 650 °C bajo atmósfera de aire por un tiempo de 6 horas. La composición de los recubrimientos es afectada por la temperatura, mostrando un enriquecimiento de compuestos con abundancia de oxígeno cuando las temperaturas de tratamiento son mayores. Las propiedades electrocatalíticas también son modificadas y resaltan la importancia del predominio de las distintas fases de Ni entre los recubrimientos formados, así como los defectos en superficie formados en el electrodepósito.

2. Resultados

2.1. Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de los recubrimientos obtenidos fue analizada por análisis termogravimétrico. La Figura 20 muestra el comportamiento termogravimétrico y diferencial de calor obtenidas de 30 a 950 °C. En un inicio, de 30 a 400 °C, se registra una pérdida de masa, asociado a la pérdida de moléculas de agua. Posterior a esta temperatura, se registra la formación de las fases las fases de Ni₂B y Ni₃B entre 300 y 400 °C[50–52]. En temperaturas mayores dos procesos de oxidación son observados. El primero entre las temperaturas 400 y 570 °C muestra un cambio de masa asociado con la oxidación del metal Ni en NiO, con una ganancia del 3.12%. El segundo proceso localizado entre las temperaturas de entre 715 y 950 °C, un aumento en masa, alrededor del 4%, es asociado con la oxidación del Ni₂B y Ni₃B. Si se comparan los gráficos del análisis termogravimétrico del estudio preliminar en el capítulo anterior, la presencia de boro inhibe la formación de óxido. Estos resultados sugieren que la composición de los recubrimientos puede ser controlada por tratamiento térmico.

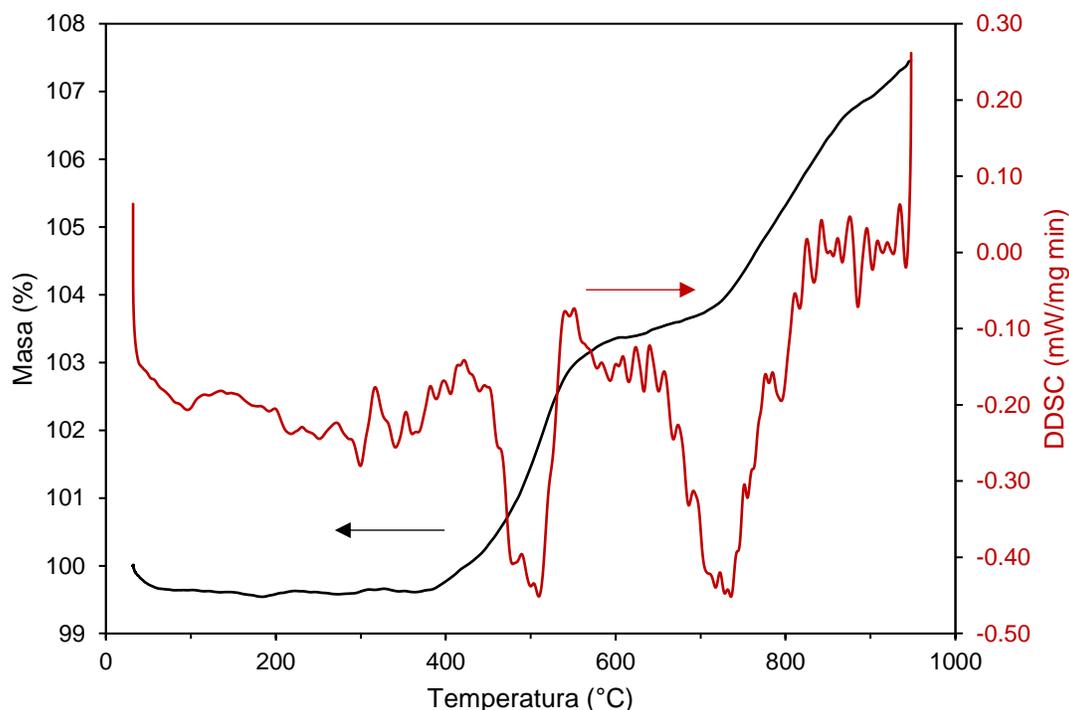


Figura 20. Análisis termogravimétrico y diferencial de calor para los recubrimientos obtenidos a partir del sistema NiB5.

2.2. Tratamiento térmico a diferentes temperaturas

Los recubrimientos de NiB se realizaron sobre las piezas de FTO y utilizando las técnicas voltamperometría lineal, seguido de una cronoamperometría. El área expuesta del electrodo fue de 1 cm^2 . La voltamperometría se realizó con una velocidad de 20 mV/s en una ventana partiendo de OCP a -1.2 V vs. ESC en dirección de barrido catódico. En el potencial catódico de -1.2 V vs. ESC se aplicó una cronoamperometría en una ventana de tiempo que permitiera una carga total de 0.7 C . El medio electrolítico se conformó por: NiCl_2 0.14 M , DMAB 5 g/L , KCl 2.8 M , H_3BO_3 0.32 M y pH 5. Una vez producidos los recubrimientos sobre los vidrios conductores FTO el tratamiento térmico se realizó fijando la temperatura de 520 y $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (determinadas por análisis termogravimétrico), en una mufla eléctrica con atmósfera de aire y en un periodo de 6 horas.

2.3. Análisis de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica

En la Figura 21 se muestran las imágenes SEM de los recubrimientos obtenidos a partir de la disolución SNiB5 compuesta por NiCl_2 0.14 M, DMAB 5 g/L, KCl 2.8 M, H_3BO_3 0.32 M y pH 5. Se muestran sin tratamiento (Figura 21a), con tratamiento térmico a 520 °C (Figura 21c) y tratamiento térmico a 650 °C (Figura 21e). Para los recubrimientos sin tratamiento térmico y tratados a 520 °C la morfología es muy similar, representada como clústeres semiesféricos que cubren la superficie del vidrio conductor FTO. El detalle de esta morfología se puede complementar con el análisis AFM. Al comparar ambos recubrimientos resalta una disminución en el tamaño de los clústeres de 380 nm (Figura 21b) a 320 nm (Figura 21d). Asimismo, la Figura 21 muestra que los clústeres están conformados de nanoestructuras individuales, de un tamaño aproximado de 100 nm. Esto puede asociarse al proceso de coalescencia inducida por el tratamiento térmico. Cuando son tratados a 650 °C comienza el crecimiento de las nanoestructuras antes mencionadas y la sinterización de las formaciones semiesféricas, lo que genera poros (Figura 21f). Estas modificaciones en la morfología se pueden relacionar con: el sinterizado que genera partículas de tamaño aproximado 230 nm, la formación de NiO a partir de la oxidación de Ni genera el cambio global en la morfología del material.

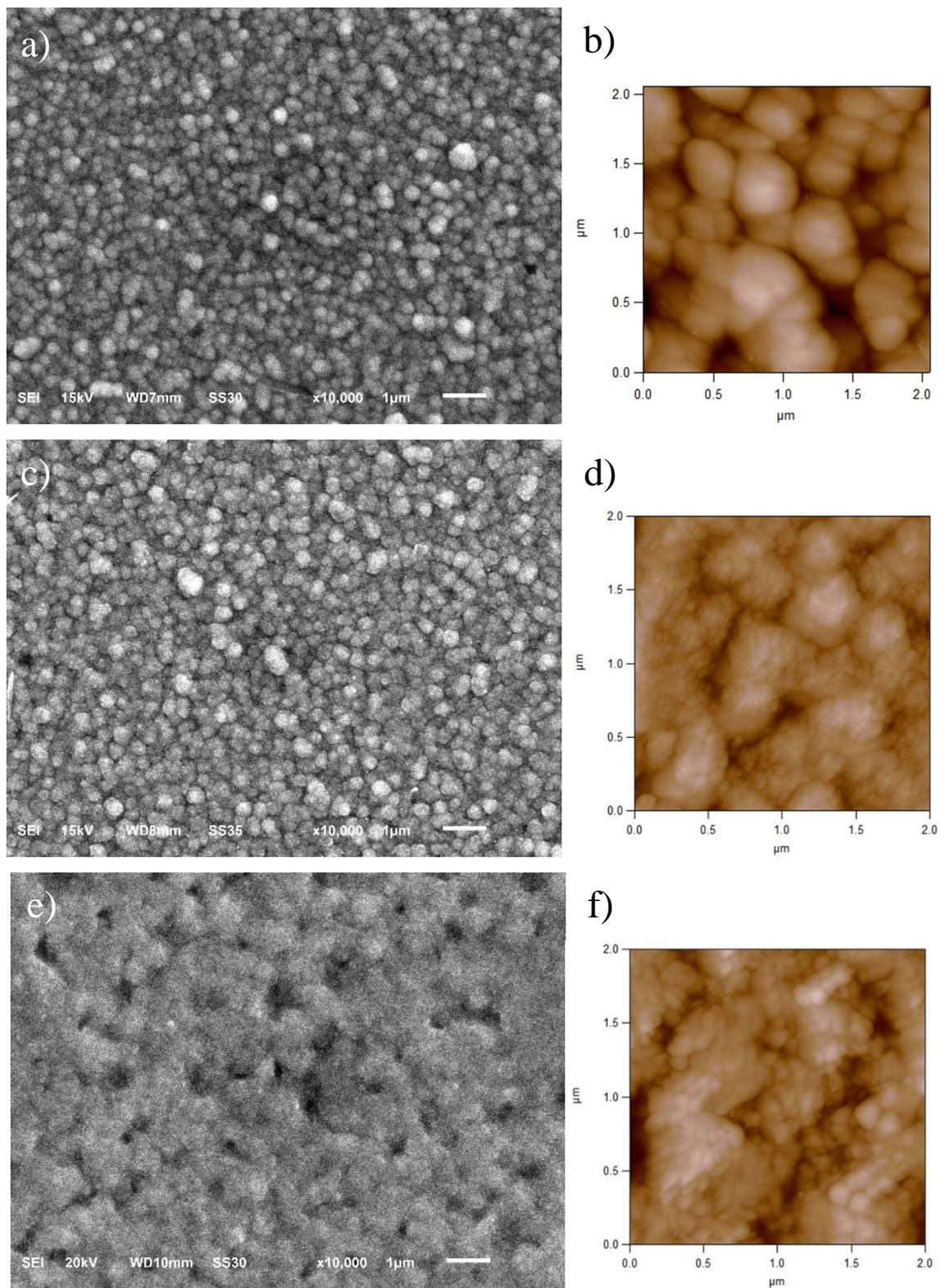


Figura 21. Imágenes por SEM y AFM de los recubrimientos sin tratamiento térmico a) NiB5sinTT, b) NiB5T520 y c) NiB5T650.

2.4. Análisis de distribución elemental por espectroscopía de descarga luminiscente

La influencia del tratamiento térmico en la composición relativa y su distribución de los elementos B, O y Ni en los recubrimientos fueron analizados por los perfiles de cada elemento en función de su profundidad. Estos perfiles se obtuvieron con el análisis de GDS.

La Figura 22 muestra un comportamiento típico en el perfil de la distribución de los elementos antes mencionados, siendo el gráfico específico para el NiB5sinTT (sin tratamiento térmico). Para una mejor claridad, la señal del boro se multiplicó por 10. Se pueden diferenciar tres regiones. La primera, en un intervalo de 0 a 0.04 micras, está relacionada con la superficie del recubrimiento. En esta zona se observa la presencia del níquel en un 92%, oxígeno 5% y boro en 3%. La cantidad de oxígeno presente está asociada con óxidos formados con la interacción del oxígeno en el aire. Después de la abrasión de la primera capa del recubrimiento, la segunda región se puede distinguir en un intervalo de 0.04 a 0.5 micras, donde la concentración de níquel aumenta a 96%. Por otro lado, el oxígeno y boro disminuyen a un 1% y 0.8% respectivamente. Estos valores permanecen constantes a lo largo del recubrimiento, lo que indica que el espesor de los depósitos es aproximadamente 0.5 micras. La tercera región se describe en profundidades mayores a 0.5 micras, en este punto las señales de boro y níquel disminuyen y la señal del estaño aumenta, indicando que inicia el sustrato del FTO.

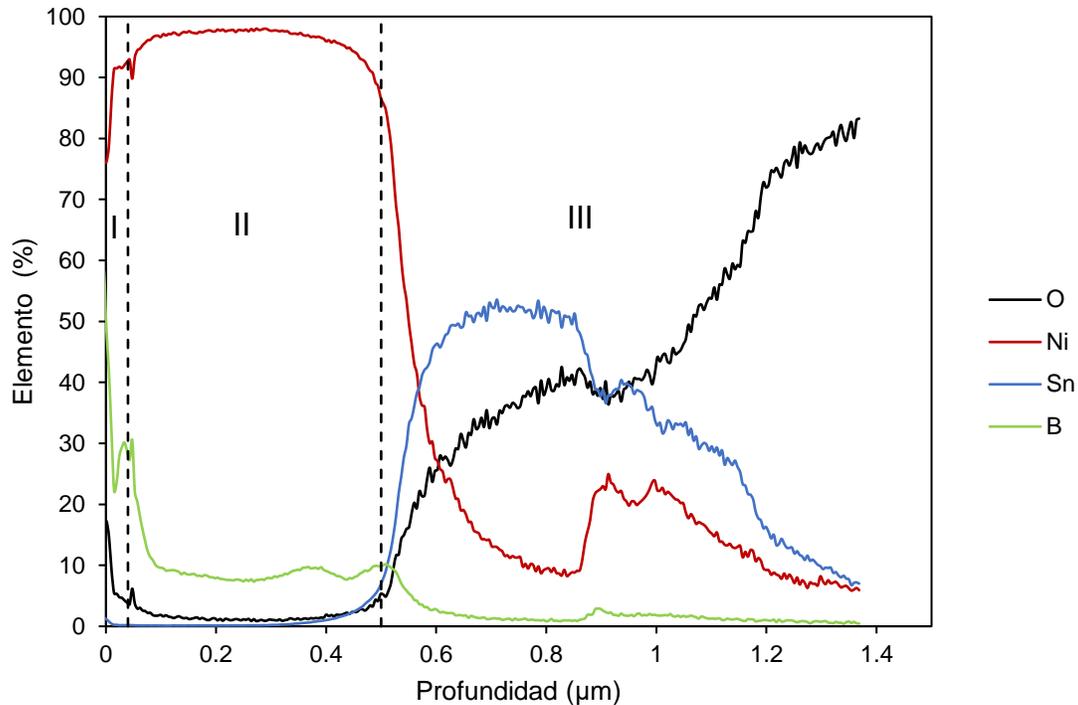


Figura 22. Perfil de la abundancia de los elementos B, O, Ni y Sn en la película de NiB5, en función de la profundidad del recubrimiento.

La Figura 23 muestra el perfil del elemento O en los tres distintos recubrimientos: NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650. Para el sistema sin tratamiento térmico una mayor cantidad de oxígeno es registrada en la superficie del material, aproximadamente en 0.04 micras. Después de esa profundidad la cantidad de oxígeno disminuye drásticamente a 1% y se mantiene constante hasta 0.5 micras de profundidad. Cuando los recubrimientos se modifican térmicamente la distribución de O cambia en función de la profundidad. En NiB5T520, la cantidad de O es 3% en el intervalo de 0.04-0.1 micras. Al aumentar la profundidad la cantidad de O disminuye a 0.8%. Este comportamiento es similar en NiB5T520 y NiB5T650 con la diferencia del rango en el que el oxígeno se mantiene constante. De esta forma, se manifiesta una migración de O hacia la superficie cuando se aumenta la temperatura (resultado de la oxidación del material).

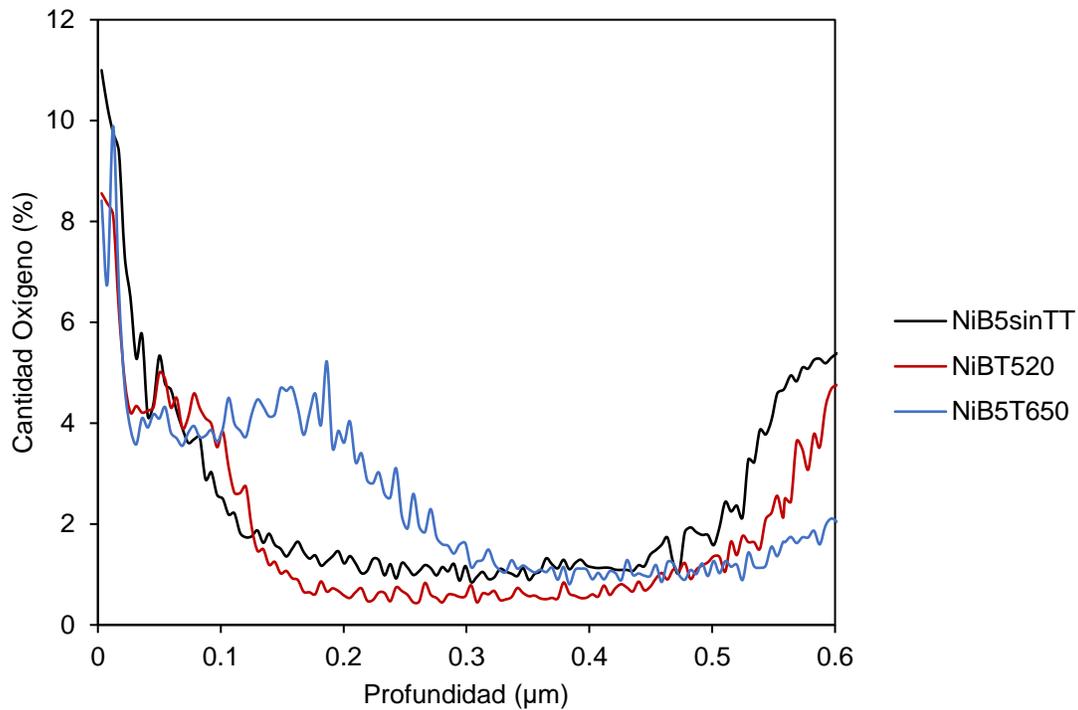


Figura 23. Perfil de contenido de oxígeno en función de la profundidad para los recubrimientos de NiB sin tratamiento térmico y tratados a 520 °C y 650 °C.

El comportamiento en la distribución del elemento B se muestra en la Figura 24. Los recubrimientos sin tratamiento térmico predominan en la superficie del material. Este comportamiento se remarca al tratar térmicamente los materiales a 520 °C y 650 °C. En el primer caso, el B se concentra en un rango de 0.04-0.1 micras. Cuando es tratado a 650 °C, la concentración de B predomina en el intervalo de 0.1-0.23 micras. Este comportamiento se relaciona con la descomposición térmica del NiB, formando NiO y B₂O₃. Por lo tanto, al incrementar la temperatura de tratamiento se favorece la formación de NiO, comparado con la recristalización de la fase NiB.

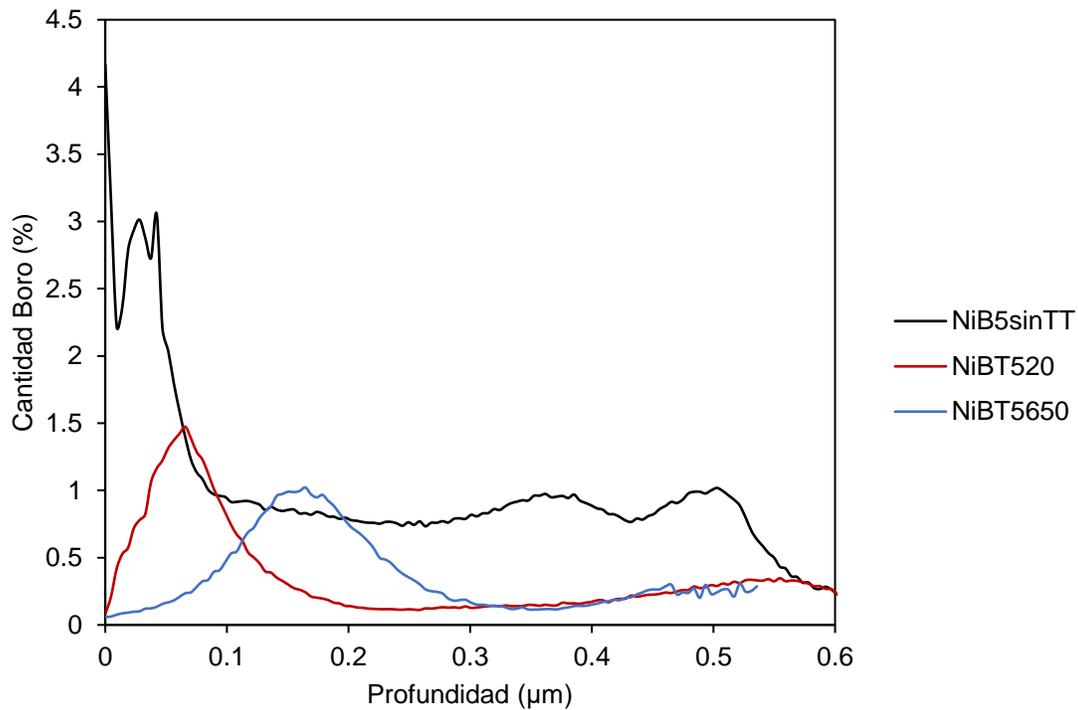


Figura 24. Perfil de profundidad para el boro en los recubrimientos sin tratamiento térmico y tratados a 520 °C y 650 °C.

El cambio en el contenido total de Boro (de 0.89% en masa a 0.15% en masa) y oxígeno (de 0.96% en masa a 2.92% en masa) en función de la temperatura se registra en la Figura 25. El contenido de oxígeno incrementa con la temperatura de tratamiento, caso contrario para la cantidad de Boro en el material que se mantiene constante en altas temperaturas. Este comportamiento complementario es asociado con la descomposición parcial y gradual del NiB por arriba de los 600 °C para formar especies NiO. Así mismo, como ya se mencionó la formación de B₂O₃ es inevitable a temperaturas superiores de 500 °C [11, 53, 54]. Estos resultados sustentan la complejidad de los materiales tratados en función de las fases y materiales en ellos.

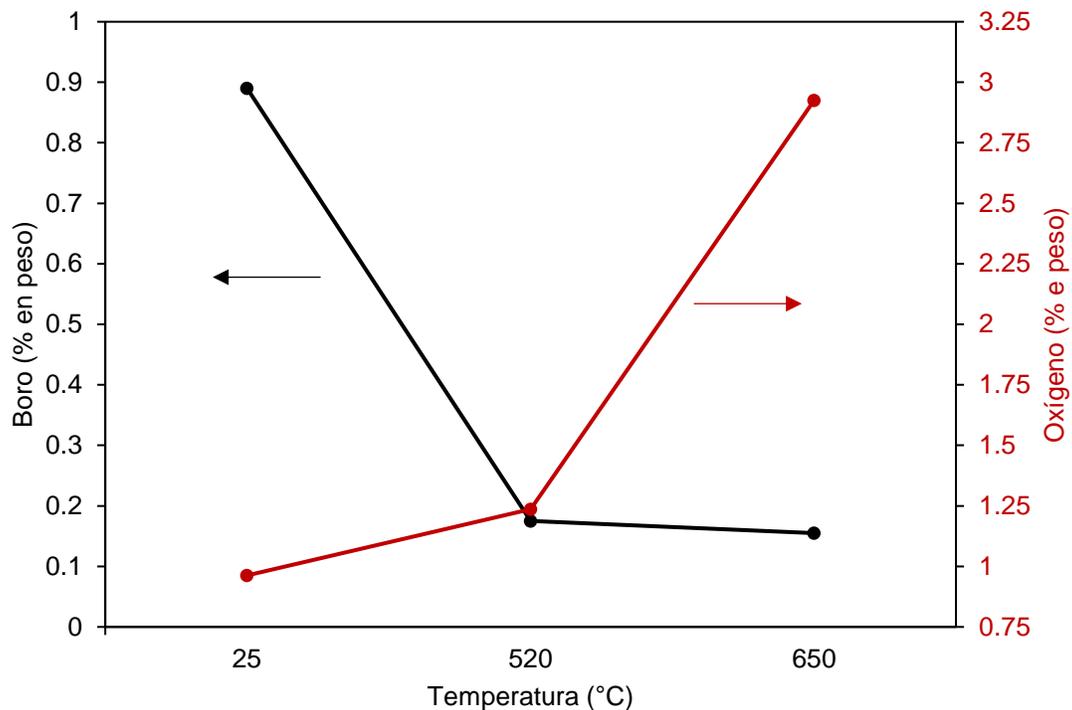


Figura 25. Porcentaje en masa de boro y oxígeno en función de la temperatura de tratamiento térmico.

2.5. Análisis por difracción de Rayos X

El perfil de estructuras cristalinas presentes en los recubrimientos sin tratamiento, a 520 °C y 650 °C fueron analizados por difracción de rayos X. Los diferentes difractogramas se muestran en la Figura 26, adicionando la respuesta para el sustrato vidrio conductor FTO. El recubrimiento que no tiene tratamiento térmico muestra señales características del Ni metálico en 44.56° y del compuesto NiB en 38.7° y 44.87° (ICDD 00-006-0567). Además, resaltan señales del hidróxido metálico como Ni(OH)₂, y NiOOH y Ni₂O₃ (ICDD 00-006-0075 y ICDD00-014-0481) en distintas señales marcadas en la Figura 26. Estas señales están relacionadas con la formación de óxidos en la superficie producto de la interacción con la atmósfera. Las señales del Ni metálico en 44.8° (ICDD 96-153-4893) también son observadas. Esto permite asociar la idea sobre la primera oxidación del componente metálico a 520 °C, seguido del compuesto Inter metálico. Así la identidad de los recubrimientos cambia de NiB, pasando por Ni₃B/Ni/NiO para alcanzar Ni₃B/NiO en función de la temperatura que se emplea.

Cuando los materiales se tratan a 520 °C, la estructura se recristaliza y aparecen nuevos picos relacionados con las fases Ni_3B y Ni_2B . Este proceso se promueve en temperaturas mayores a 500 °C. Por lo tanto, los recubrimientos están conformados de diferentes fases en el mismo sustrato como Ni_2B , Ni_3B y NiO .

Sin embargo, al tratar los recubrimientos con temperatura superior a 650 °C las señales del compuesto intermetálico desaparecen por la descomposición del Ni_2B , Ni_3B y formación de NiO .

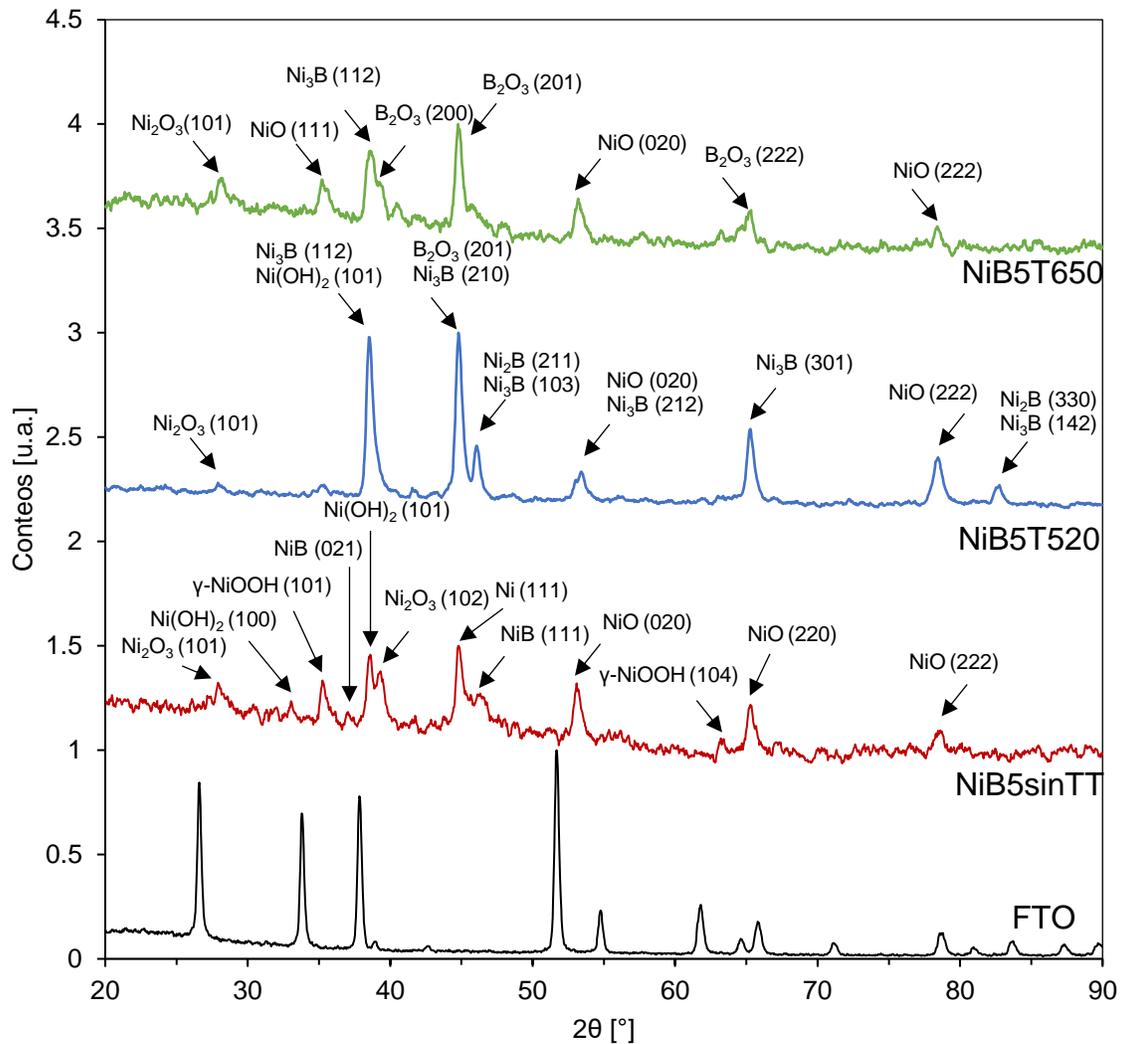


Figura 26. Difractogramas de los recubrimientos del sistema NiB5 sin tratamiento térmico y tratados a 520 °C y 650 °C.

2.6. Análisis por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La identificación de la naturaleza química de los elementos, así como su estructura electrónica se realizaron por XPS. El tratamiento previo de los recubrimientos fue realizado con una erosión por iones de argón para remover la capa de óxido formado con la interacción del medio. La Figura 27 muestra los espectros obtenidos para la señal de Ni 2p_{3/2} en los recubrimientos tratados a diferentes temperaturas. El espectro del recubrimiento NiB₅sinTT, representado en la Figura 27a) tiene un pico en 851.79 eV, la cual tiene un desplazamiento al valor de 852.5 eV que corresponde al Ni metálico. Esto se promueve por el aumento de la densidad electrónica del metal, como resultado entre la interacción de NiB. También se observa la aparición del pico en 852.86 eV, este valor es relacionado con el Ni°. Los demás picos presentes están relacionados con especies derivadas del OH y el metal. La superficie de los elementos no modificados con temperatura está compuesta de NiB, Ni° y derivados de hidróxidos de Níquel. Al dar tratamiento térmico a los recubrimientos en 520 y 650 °C es notable la desaparición de las señales asociadas al NiB, representado en la Figura 27b y Figura 27c, y la aparición de la señal relacionada con el NiO (853.37 y 855.24 eV). El incremento en la señal situada en 860.51 eV está ligada con las especies NiO y Ni(OH)₂. Por lo anterior, los recubrimientos se descomponen a temperaturas mayores a 520 °C para formar los óxidos correspondientes.

La Figura 28 muestra el análisis por XPS del boro, para la señal de B1s, en los recubrimientos a diferentes condiciones de tratamiento. El espectro sin tratamiento térmico presenta una banda situada en 187.34 eV que corresponden al boro en la aleación formada de NiB, y una segunda banda en 190.78 eV característica de los enlaces B-N. Esta última señal aporta evidencia sobre la adsorción en la superficie de la fuente de boro utilizada en el medio electrolítico, DMAB. Por otro lado, la señal relacionada con el B en 187.34 eV (que se encuentra ligeramente desplazada de la referencia 187.2 eV) se considera por la deficiencia de electrones en su entorno. Así, la transferencia de electrones en el compuesto NiB puede predominar en el material pasando de un elemento rico en electrones como el Ni a un elemento deficiente como el B. Así la señal asociada al NiB, situada en 187.34 eV desaparece cuando las muestras

son tratadas con ambas temperaturas y sólo prevalece la señal en 191.27 eV, respuesta del B_2O_3 .

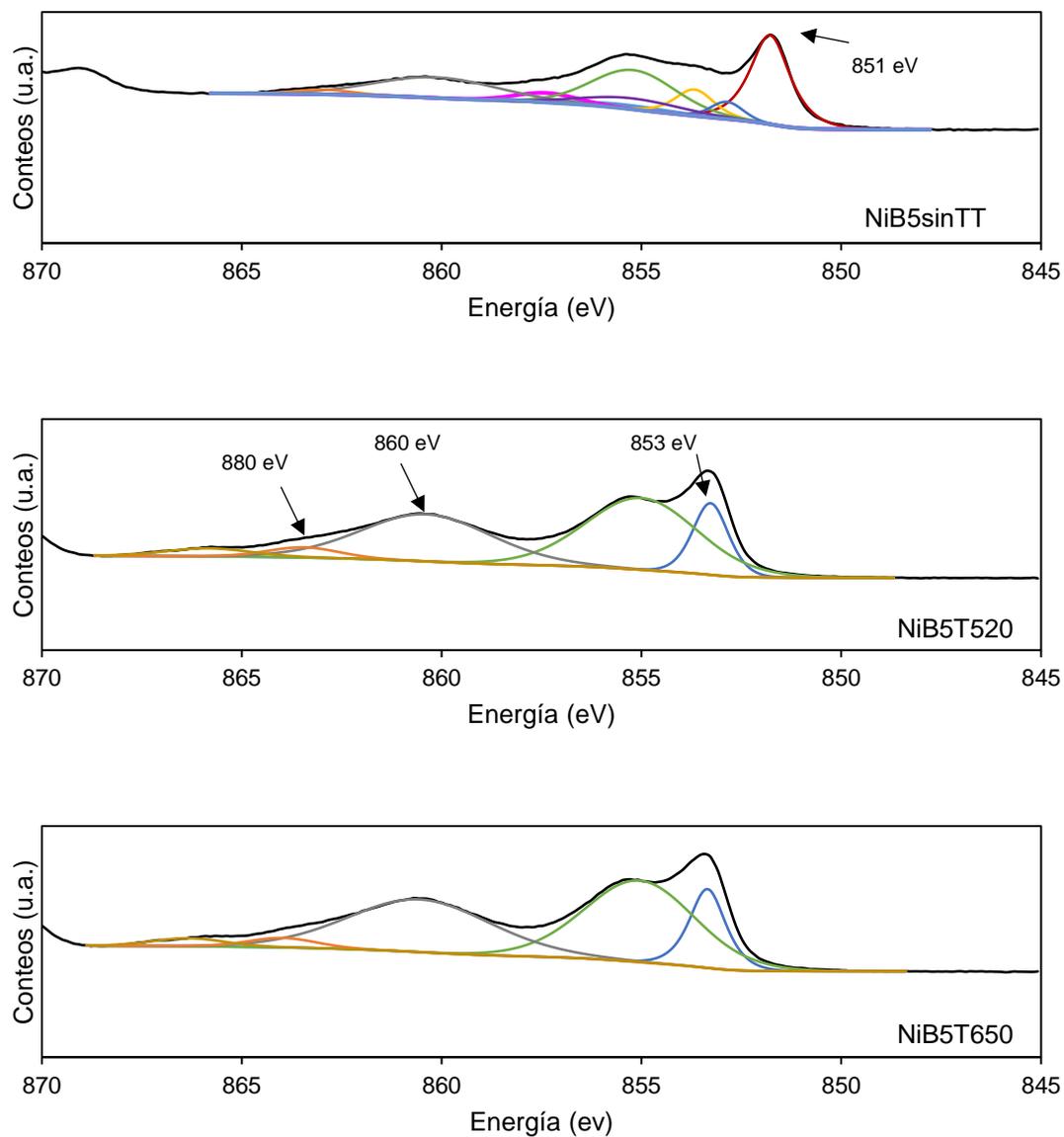


Figura 27. Análisis XPS de Ni 2p_{3/2} para los recubrimientos sin tratamiento térmico (NiB5sinTT) y tratados a 520 °C (NiB5T520) y 650 °C (NiB5T650).

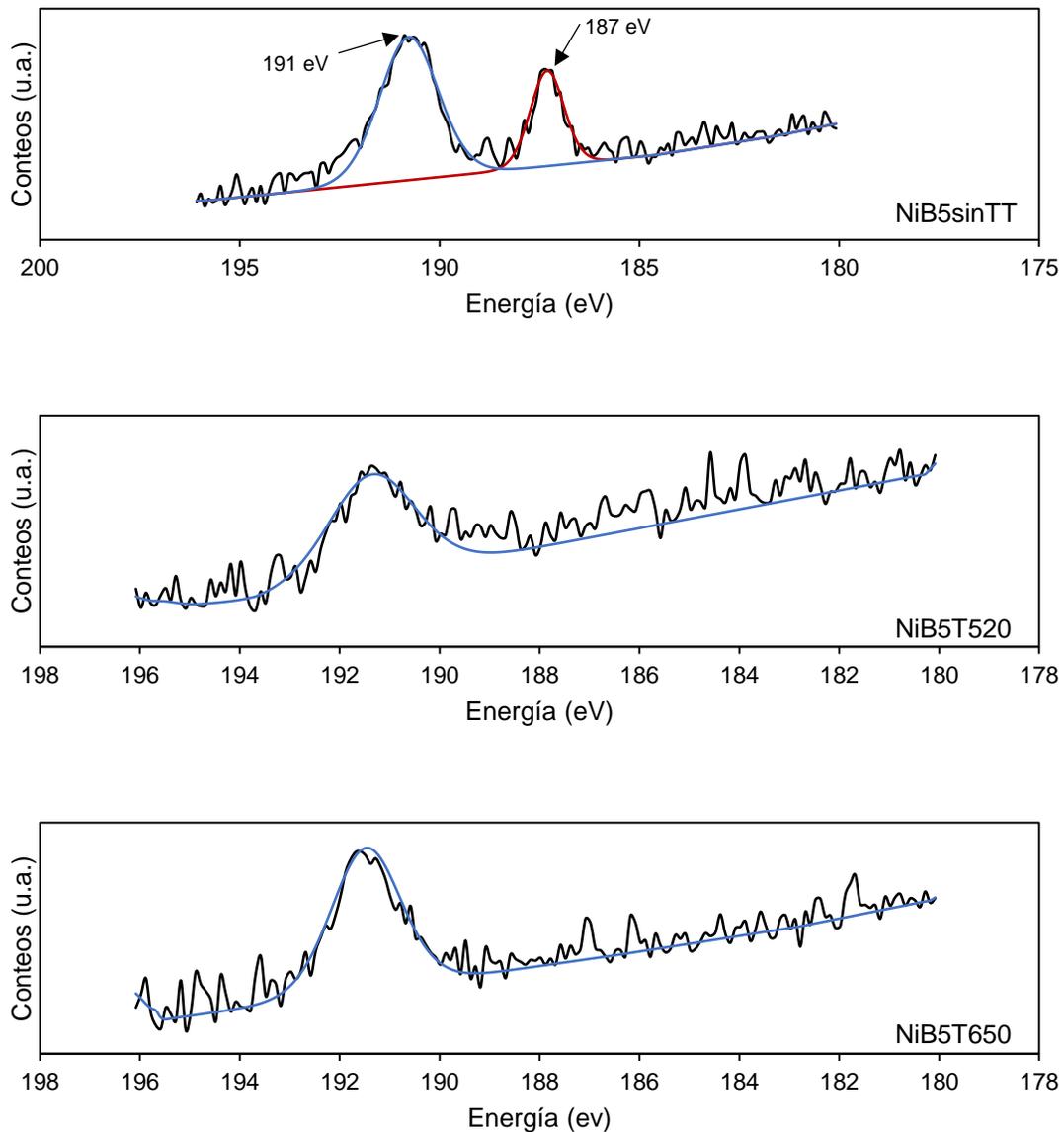


Figura 28. Análisis XPS de B 1s para los recubrimientos sin tratamiento térmico (NiB5SsinTT) y tratados a 520 °C (NiB5T520) y 650 °C (NiB5T650).

La Figura 29, muestra los análisis de XPS para el O1s para los distintos recubrimientos. Las señales obtenidas para NiB5sinTT en 528.79 eV, 530.90 eV y 532.84 eV. La señal en 528.79 eV es atribuida al O intersticial en la red cristalina de NiO. La pequeña desviación de la señal en 530.90 eV, se atribuye a la forma ion de grupo OH en el óxido superficial. Estos grupos, se caracterizan por tener una gran interacción entre los defectos de un material. Por lo tanto, esto podría indicar la formación de defectos en la superficie del recubrimiento[55]. La señal en 532.84 eV se relaciona con la adsorción de agua en el recubrimiento. Esto se comprobó con el análisis de estabilidad térmica en

el primer capítulo, dónde hay una pequeña pérdida de masa asociado a la desorción de agua en el material. Cuando se da tratamiento térmico a 520 °C y 650 °C no hay un cambio significativo en las señales observadas en el primer sustrato, pero sí en su intensidad. Lo que se traduce en un aumento en la señal de óxido de 14 a 64% y disminución de hidróxido de 78 a 21%. Caso específico de la señal a 532.84 eV, que al desorberse el agua prevalece la señal en 531.81 eV, la cual corresponde a la formación de B_2O_3 que se manifiesta en altas temperaturas[53, 54].

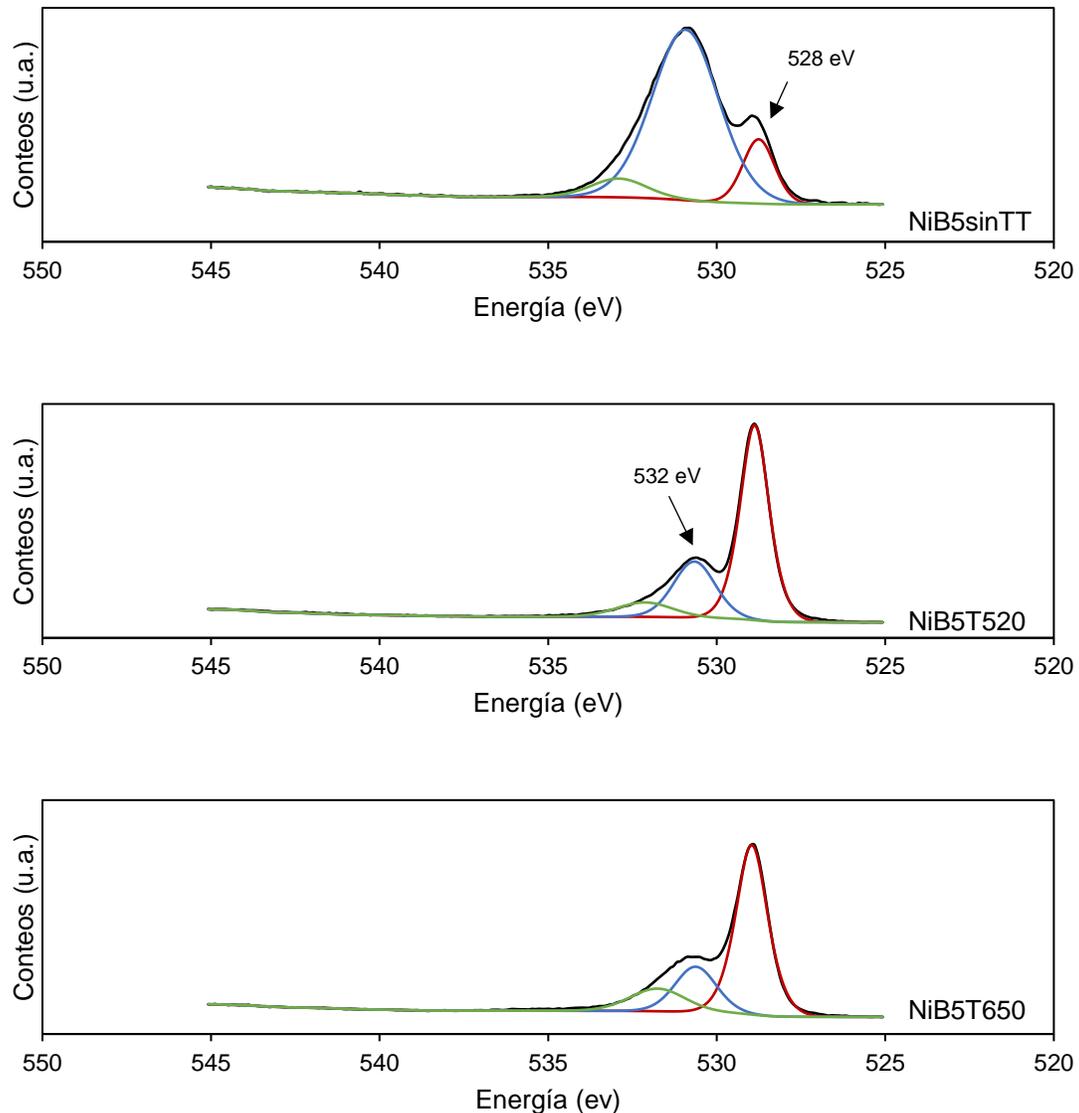


Figura 29. Análisis XPS de O1s para los recubrimientos sin tratamiento térmico (NiB5SsinTT) y tratados a 520 °C (NiB5T520) y 650 °C (NiB5T650).

2.7. Propiedades electrocatalíticas

2.7.1. Actividad electrocatalítica sobre la reacción de evolución de oxígeno

En estos análisis se empleó una disolución de 1 M de NaOH para determinar parámetros sobre la reacción de evolución de oxígeno sobre los depósitos formados de NiB. Estos recubrimientos se evaluaron con la voltamperometría lineal, a una velocidad de barrido de 2 mV/s. El barrido lento se empleó para mantener las condiciones del pseudo equilibrio y disminuir las contribuciones capacitivas en la interfase analizada, y evaluar parámetros cinéticos con el modelo de Tafel.

Previo a las evaluaciones realizadas, se determinó el área electroactiva (ECSA por sus siglas en inglés) de los recubrimientos sin tratamiento y con tratamiento térmico de acuerdo con la ecuación:

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (5)$$

Donde C_{dl} es la capacitancia electroquímica de la doble capa formada en la interfase, que fue calculada por voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido entre 10 y 100 mV/s. La Figura 30 muestra la relación entre la corriente capacitiva, determinada en una zona donde se evita procesos Faradaicos, en una disolución de 1.0 M de NaOH. El término C_s corresponde a la capacitancia de la doble capa eléctrica específica del material, para el níquel se empleará el valor de $40 \mu\text{Fcm}^{-1}$. El valor obtenido para cada recubrimiento se muestra en la en la Tabla 4.

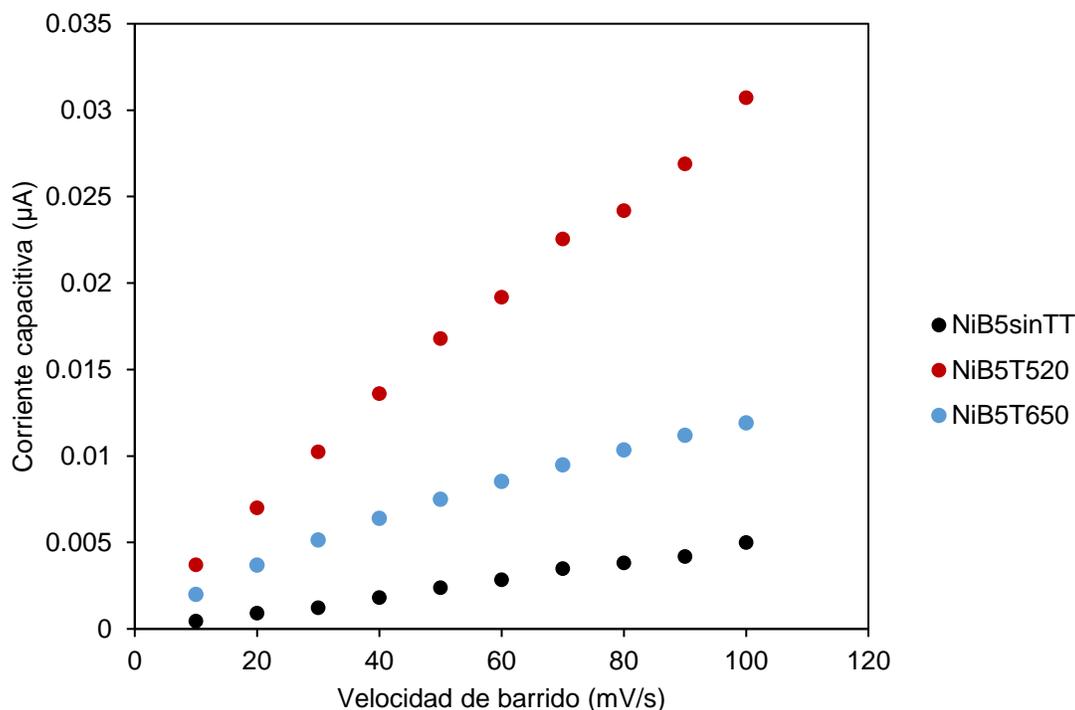


Figura 30. Corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido para los distintos recubrimientos sin tratamiento térmico.

Tabla 4. Valores de capacitancia para los diferentes depósitos de Ni y su relación con el ECSA.

Material	C _{dl} (µF)	ECSA (cm ²)	R ²
NiB5sinTT	24.95	0.624	0.995
NiB5T520	145.80	3.64	0.996
NiB5T650	54.04	1.35	0.984

La actividad catalítica con respecto a la reacción de evolución de oxígeno de los recubrimientos compuestos por NiB sin tratamiento y con tratamiento térmico fue estudiado utilizando la voltamperometría lineal de 0.6 a 2.3 RHE (electrodo reversible de hidrógeno por sus siglas en inglés). El potencial se determinó en función de la siguiente fórmula:

$$V(vs\ RHE) = V(vs\ ESC) + 0.244 + 0.059pH \quad (6)$$

Los análisis se realizaron por voltamperometría cíclica, barrido de potencial de 2 mV/s y en disolución de NaOH 1M con burbujeo de N₂. Los gráficos se muestran en la

Figura 31, los materiales sin tratamiento térmico presentan un pico de oxidación aproximadamente en 1.33 V vs. RHE asociado al cambio de Ni^{2+} a Ni^{3+} , muestran un valor de potencial menor de inicio para la REO en 1.47 V vs. RHE si se compara con los recubrimientos tratados a 520 °C y 650 °C que aparece en 1.50 y 1.53 V vs. RHE respectivamente. Partiendo de estos valores, es posible que los recubrimientos NiB sin tratamiento térmico tiene un desempeño mejor como catalizador para esta reacción, comparado con IrO_2 (1.70 eV vs. RHE), RuO_2 (1.64 eV vs. RHE), MnO/NC (1.68 eV vs. RHE) y películas de NiO (1.45 eV vs. RHE)[8, 56, 57]. Como se observa en la Figura 31, los recubrimientos NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650 requieren valores de sobrepotencial de 0.41, 0.87, y 1.10 V vs. RHE respectivamente para alcanzar una densidad de corriente cercana a 10 mA/cm². Estos resultados reflejan que los NiB5sinTT tiene la mayor actividad para la REO si se compara con NiB5T520 y NiB5T650. Esto es atribuido a la disminución del porcentaje de grupos hidroxilo adsorbidos en y a la posible descomposición de los compuestos intermetálicos Ni_2B y Ni_3B , que se descomponen a temperaturas mayores de 650 °C.

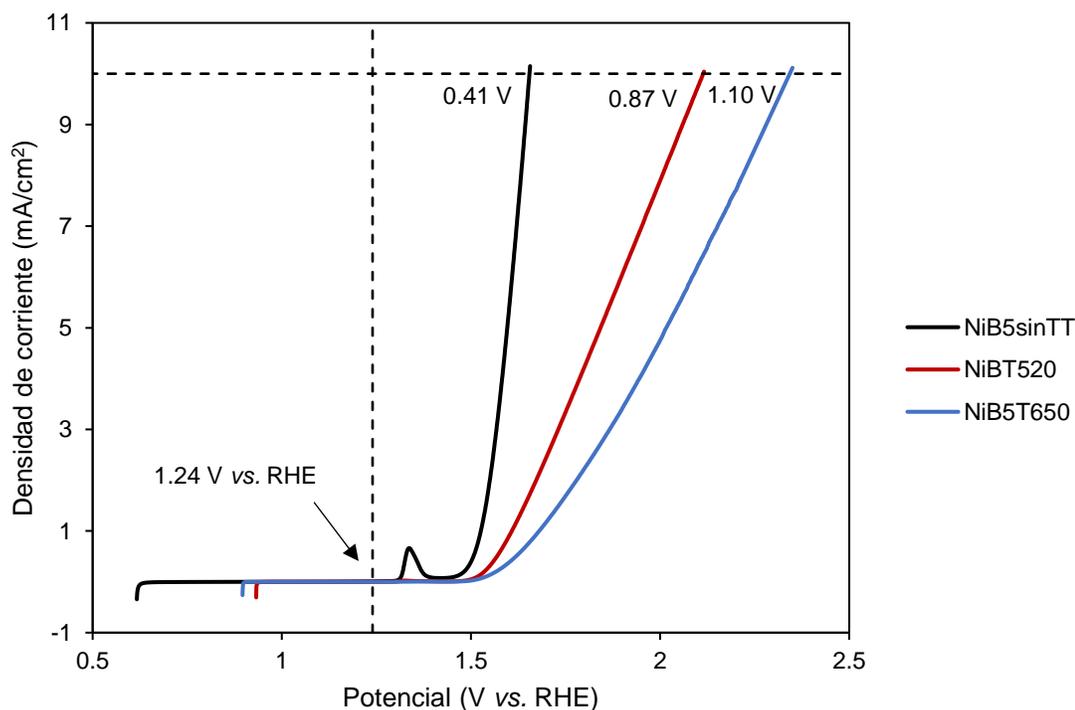


Figura 31. Voltamperometría lineal con velocidad de 2 mV/s en sentido anódico para los recubrimientos sin tratamiento térmico y modificados a 520 °C y 650 °C.

A partir de los voltamperogramas anteriores se calcularon las curvas de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno sobre los materiales, se muestran en la Figura 32, en una disolución de 1 M de NaOH. Las pendientes relacionadas con NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650 se determinaron 69, 102 y 125 mV/dec respectivamente. Los valores mencionados confirman que el paso determinante en el mecanismo de la evolución de oxígeno para cada recubrimiento y las especies generadas en etapas tempranas de la reacción (valores menores a 120 mV/dec); o si el adsorbato se produce antes del paso determinante de la reacción (valores mayores a 120 mV/dec)[58, 59]. En el caso de NiB5sinTT, con valor de 69 mV/dec, el paso determinante se relaciona con la transferencia de carga[60], como se ejemplifica en la reacción (8), propuesta por Krasil'shchikov[61]. El aumento registrado en los recubrimientos tratados térmicamente indica la limitación en el mecanismo basado en la adsorción de aniones hidroxilo (provenientes del medio de análisis y situados en los sitios activos), como se ejemplifica en la reacción (7). Esto puede indicar que la interacción entre los grupos aniones OH es más fuerte sobre los recubrimientos sin tratamiento comparado con los tratados con temperatura. Así, la reacción de evolución de oxígeno cinéticamente se favorece en los recubrimientos sin tratamiento térmico por formar un enlace más lábil entre los grupos OH para desempeñar la REO[62].



Los resultados previos pueden basarse en la modificación de los de la cantidad de defectos en la superficie del recubrimiento tratado térmicamente. Un valor de la pendiente para los recubrimientos sin tratamiento térmico, cercano a 69 mV/dec se puede relacionar con la adsorción de los radicales en los defectos de la superficie. Esto se basa en que los radicales hidroxilos son adsorbidos en los defectos de la superficie de NiB, por los valores cercanos a 60 mV/dec, y que corresponde al paso determinante propuesto en la reacción (5). En contraste con los recubrimientos tratados térmicamente, la cantidad de estos defectos en superficie son disminuidos y por lo tanto menor cantidad de radicales hidroxilos son adsorbidos. Estos cambios a nivel estructural en la red del níquel son inducidos por la presencia del boro y brinda electro actividad para la REO en los recubrimientos NiB[63].

Los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizaron en un medio de 1 M de NaOH, entre un rango de frecuencias de 1 Hz – 100 kHz en un sobrepotencial de 1.6 V vs. RHE para obtener información sobre la transferencia de carga en los materiales elaborados. La Figura 33, muestra los diagramas de Nyquist para los recubrimientos NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650 respectivamente. Con base en los resultados se puede modelar un circuito asociado a la respuesta, donde el componente R_1 corresponde a la resistencia a la transferencia de carga en la reacción de evolución de oxígeno. El cambio en este parámetro se hace notable al modificar la temperatura de tratamiento, pues a mayor temperatura hay más presencia de NiO. Para los recubrimientos se estimaron los siguientes valores 2.4, 4.42, 22.82 Ω para NiB5sinTT, NiBT520 y NiB5T650 respectivamente. Esto es congruente con los resultados de la sección anterior, donde los materiales sin tratamiento resultan ser más rápidos en la transferencia de carga, pero su estabilidad se ve limitada con el paso del tiempo.

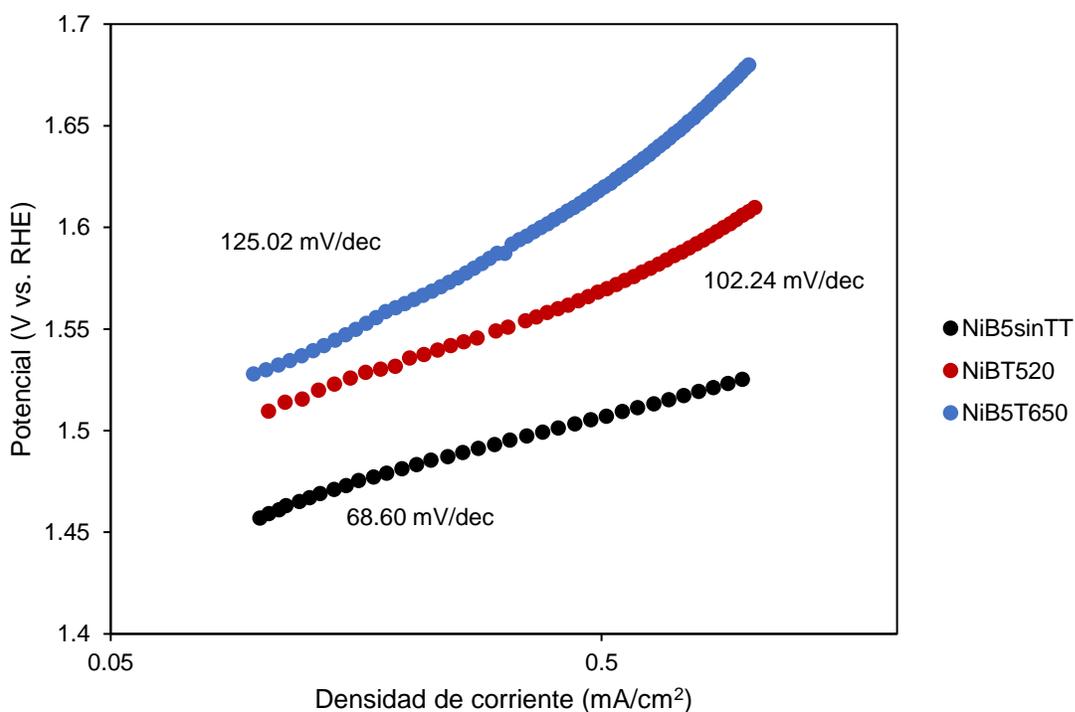


Figura 32. Gráfico de Tafel para los recubrimientos sin tratamiento térmico y modificados a 520 °C y 650 °C.

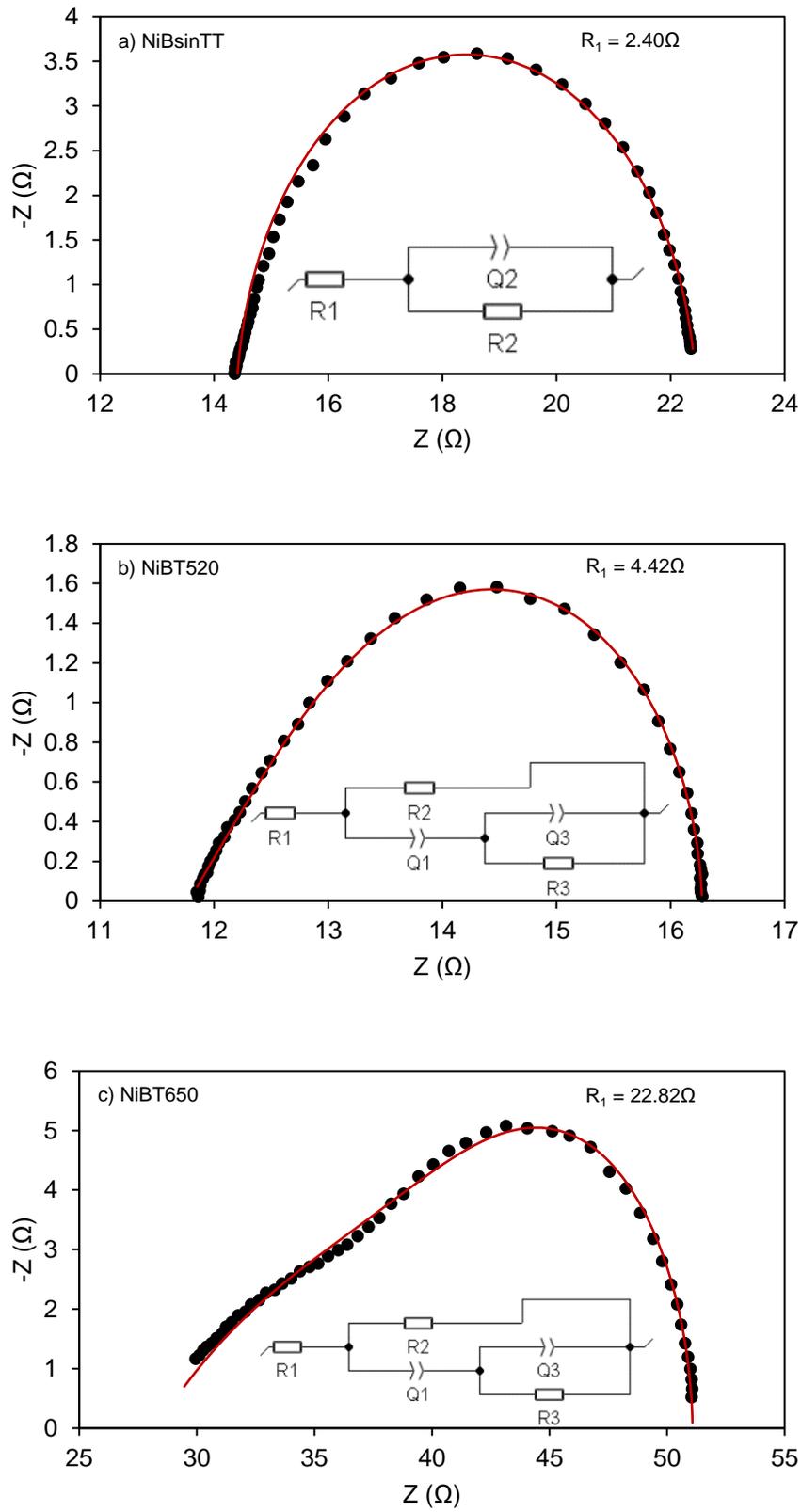


Figura 33. Diagrama de Nyquist para los recubrimientos a)NiB5sinTT, b)NiB5T520 y c)NiB5T650

Los parámetros representados como Q_3 y R_3 son asociados a los procesos de fisisorción de los grupos OH en la superficie del óxido formado por el tratamiento térmico. Referente a R_3 cuando es tratado térmicamente, la magnitud aumenta de 4.4 a 87.3 Ω , representa la disminución de los defectos en la superficie. Como se mencionó en la sección anterior, dichos defectos mejoran la conductividad y eficiencia en la reacción de evolución de oxígeno. Esto se traduce en una disminución en la adsorción de grupos OH en el material.

Los materiales fueron evaluados bajo una cronoamperometría para comparar su estabilidad bajo la reacción de evolución de oxígeno, aplicando potenciales distintos para cada recubrimiento donde se alcanzó una densidad de corriente de 10 mA/cm²: 1.62, 2.00 y 2.3 V vs. RHE para NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650 respectivamente. El gráfico de las cronoamperometrías se muestra en Figura 34, donde resalta el material NiB5T650 como el más estable bajo la ventana de tiempo evaluada, con una pérdida de corriente aproximada a 5%. En contraste con los recubrimientos NiB5sinTT y NiB5T520 que perdieron el 10 y 13% respectivamente. Lo que se mantiene congruente con los análisis de Tafel, donde los recubrimientos sin tratamiento térmico son eficientes a corto tiempo, pero cinéticamente presentan dificultades en ventanas amplias, como en este análisis de 4 horas, por la quimisorción de los grupos OH en el material.

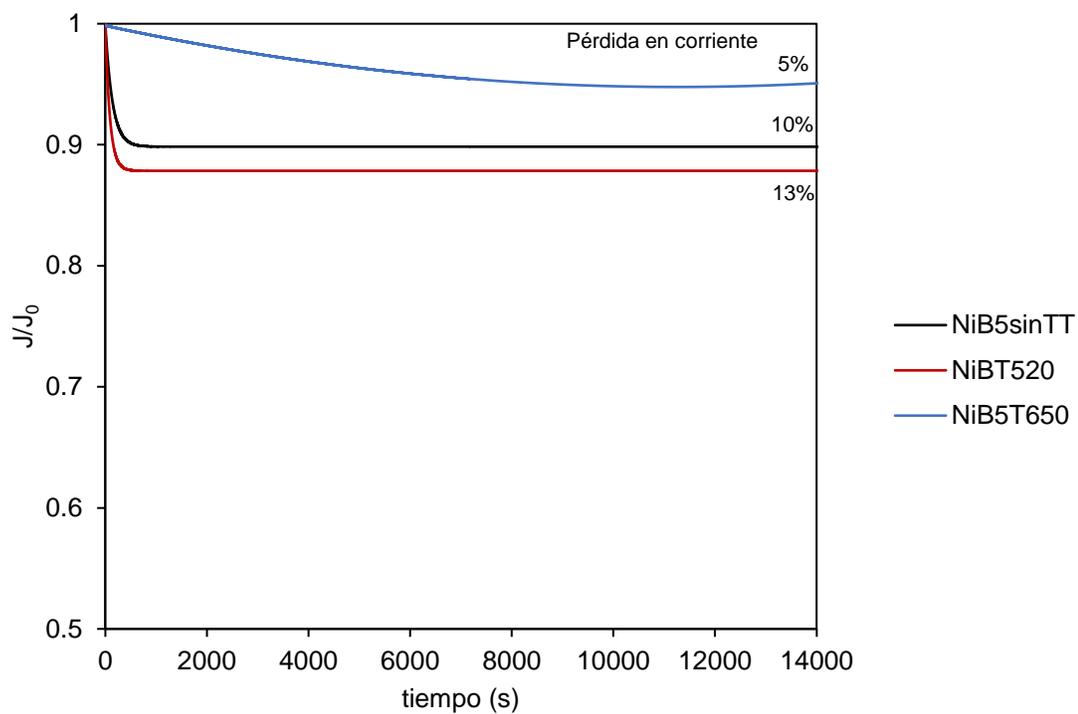


Figura 34. Corriente en función del tiempo para los distintos recubrimientos sin tratamiento térmico, modificados a 520 °C y 650 °C.

Conclusiones parciales

El efecto de la temperatura sobre la morfología, composición, y estructura del NiB sobre los recubrimientos mostró que este tratamiento a 520 °C y 650 °C modifica la composición, morfología y distribución de los elementos a lo largo del recubrimiento elaborado. Se favorece la presencia de diferentes fases en el material Ni, Ni₂B, Ni₃B y NiO. Así mismo la formación del óxido, derivado de la descomposición de las fases de NiB se favorece a temperaturas mayores de 500 °C. El porcentaje de los defectos es mayor sobre los recubrimientos tratados con temperatura.

Los resultados para el potencial de inicio en la reacción de evolución de oxígeno (1.47 V vs. RHE), el sobrepotencial para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA/cm² (0.41 V), la pendiente de Tafel (68 mV/dec), la transferencia de carga ($R_1 = 2.4 \Omega$) y estabilidad (pérdida de 10% en densidad de corriente sobre 4 horas de electrólisis) ha mostrado que los recubrimientos sin tratamiento térmico tienen un comportamiento mejor que otros materiales reportados como óxidos derivados de Ir y Ru. Este resultado se relaciona con la adsorción de OH en la superficie, inducido por los defectos sobre ella. Los defectos, se relacionan fuertemente con el proceso electroquímico de elaboración. Así la técnica electroquímica resalta por su facilidad de producción y costos asequibles para controlar el espesor de la película y su composición.

Por otro lado, cuando los recubrimientos se modifican a temperaturas de 520 °C y 650 °C, el comportamiento electrocatalítico disminuye por la descomposición parcial de Ni₂B y Ni₃, ligado con la disminución de los defectos en la interfase y la formación del NiO. Sin embargo, el material tratado a 650 °C muestra la mejor estabilidad bajo la reacción de hidrólisis, teniendo una caída de 5% en densidad de corriente.

Capítulo 3
Efecto del tratamiento térmico sobre las
propiedades ópticas de los recubrimientos de NiB

1. Introducción

La transformación de moléculas por medio de catalizadores fotosensibles marca un interés a nivel ambiental e industrial. La actividad fotocatalítica de los materiales se enfoca en aprovechar la energía en forma de luz, principalmente en el espectro de la luz visible solar, para promover reacciones químicas en diferentes medios de dispersión[15]. Adicionalmente, estos procesos se desean puedan desarrollarse en condiciones asequibles. Los procesos fotocatalíticos han demostrado la acumulación de energía en condiciones normales de presión y temperatura a partir de la luz solar. Los principales retos que cuenta esta área de investigación es la selectividad de sus materiales catalizadores y la eficiencia de los materiales al convertir la energía electromagnética. El uso de materiales fotocatalizadores ha llamado la atención en el área de remediación ambiental, conversión de energía, reducción de dióxido de carbono y electrólisis de agua[64].

En este capítulo se abordará la caracterización entre la interacción de los recubrimientos obtenidos de NiB sin tratamiento térmico y tratados a 520 °C y 650 °C con la radiación electromagnética para determinar parámetros energéticos en la generación de portadores de carga. En conjunto el análisis de respuesta fotoluminiscente para analizar la estabilidad de los portadores de carga y electroquímicos para describir mejor los recubrimientos propuestos ante su respuesta fotosensible.

1.1. Resultados

1.1.1. Análisis por espectroscopía UV-vis

Los espectros de UV-vis por reflectancia difusa de FTO, para los recubrimientos NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650 son mostrados en la Figura 35. En los espectros es posible diferenciar el comportamiento de los recubrimientos sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico comparado con el sustrato FTO. Los recubrimientos presentan una amplia absorción en la región del espectro visible entre 400 y 800 nm. Esta tendencia de

absorción tiene una tendencia inversa con el incremento de la temperatura de tratamiento.

Por otro lado, el recubrimiento NiB5sinTT muestra un desplazamiento hacia el azul cuando se da un tratamiento térmico, a mayor temperatura menor es la longitud de onda registrada en el cambio de absorción. Los recubrimientos NiB5sinTT y NiB5T520 absorben en la región del visible con un límite de absorción en 490 nm para el recubrimiento de NiB5T520, por lo que tiene potencial de desempeño como catalizador. En contraste con el límite de absorción del recubrimiento NiB5T650 fue localizada en la región del UV. Este comportamiento puede relacionarse con la descomposición de las fases Ni_2B y Ni_3B y la formación de la fase del óxido NiO. Ambos procesos están promovidos por el aumento en la temperatura de tratamiento.

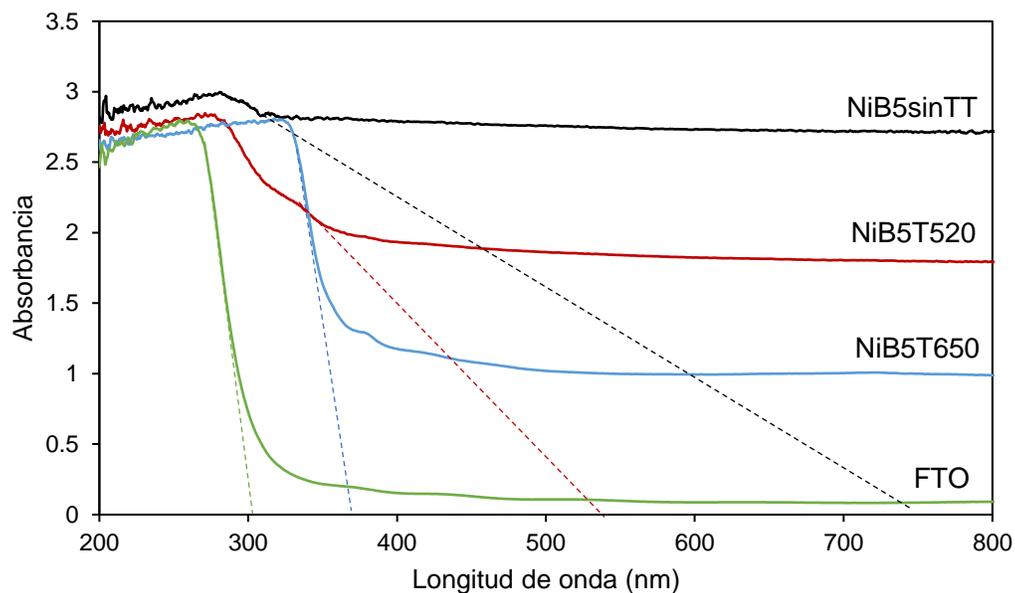


Figura 35. Absorbancia del sustrato FTO, de los depósitos sin tratamiento térmico (NiB5sinTT) con tratamiento térmico a 520 °C (NiB5T520) y a 650 °C (NiB5T650).

Los datos de absorción, reflectancia y transmitancia se trataron para determinar el valor del band gap que presenta el material.

La Tabla 5 contiene los datos de banda prohibida calculados para los recubrimientos con tratamiento a 520 °C a diferentes concentraciones de boro en el medio electrolítico de producción. Para el cálculo de este valor se empleó la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2 + [(1 - R)^4 + 4R^2T^2]^{\frac{1}{2}}}{2T} \right] \quad (9)$$

Donde R es reflectancia, T es transmitancia, d es el espesor de la película, B es una constante de energía independiente, E_g es el valor del band gap óptico del semiconductor, h es la constante de Plack, v es la frecuencia del fotón incidente y el valor de n, para el caso del Ni se utilizará el valor de 1/2 que corresponden a transiciones electrónicas permitidas directas. Con base en el ajuste lineal del gráfico de Tauc se determinan los valores energéticos de cada material mostrado en la Figura 36.

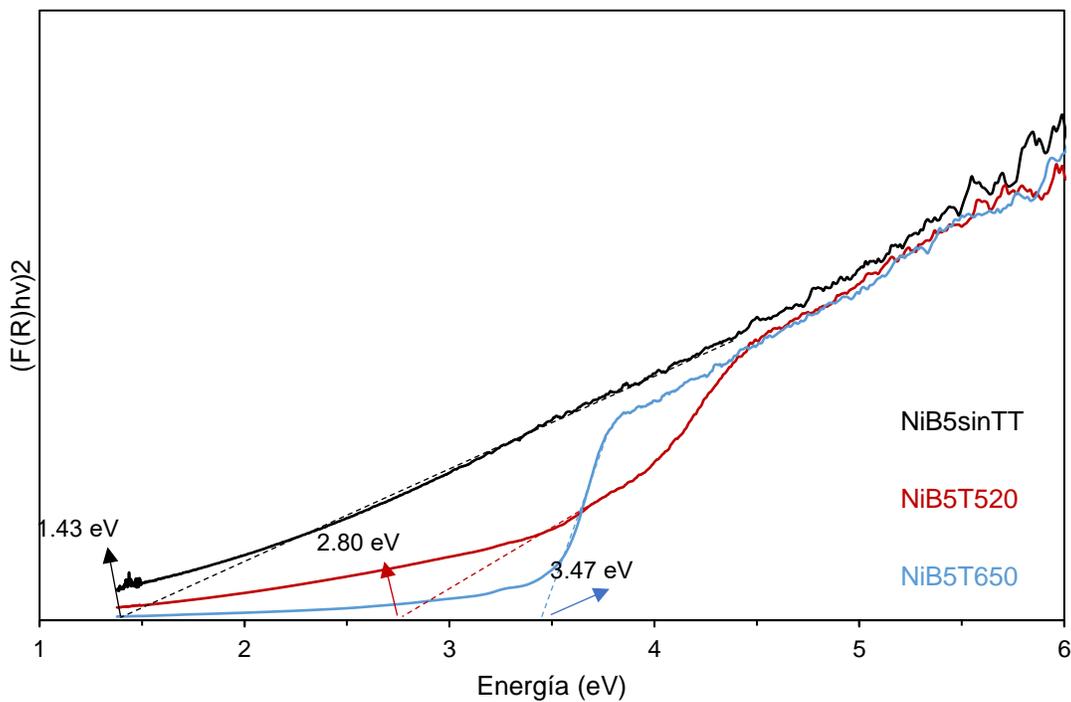


Figura 36. Gráfico de Tauc para estimar el band gap óptico de los recubrimientos NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650.

Tabla 5. Determinación del band gap de los depósitos sin tratamiento térmico y modificados térmicamente a 520 °C y 650 °C.

Muestra	E_g (eV)
NiB5sinTT	1.43
NiB5T520	2.80
NiB5T650	3.47

Con base en la Tabla 5 que contiene tiene los dos E_g , calculados a partir de los gráficos $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, para los sustratos NiB5sinTT de 1.43 eV, NiB5T520 de 2.80 eV y NiB5T650 de 3.47 eV. Es evidente que los valores de energía prohibida incrementan con forme la temperatura de tratamiento térmico aumenta. Esto es asociado con la descomposición del Ni_2B y Ni_3B para formar el NiO.

En el recubrimiento NiB5T520 se determinó un valor de energía prohibida por debajo del esperado, reportado en 3.5 eV en la literatura para el óxido de níquel, donde la proporción de la fase Ni_xB es mayor en el material. Cabe recordar que la cantidad de boro que se determinó en los recubrimientos se encuentra NiB5T520 en 0.20% de B y para NiB5T650 en 0.23% de B. La temperatura de tratamiento tiene influencia en la proporción de las distintas fases encontradas en el recubrimiento. Es decir, a mayor temperatura mayor cantidad de óxido se encuentra en el recubrimiento. Esta es la principal razón por la que el material NiB5T650 presenta un valor de E_g cercano al reportado para el NiO.

1.1.2. Análisis por Mott-Schottky

Los recubrimientos fueron analizados bajo el modelo de Mott-Schottky que se describe como:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (10)$$

Donde C y A son la capacitancia en la interfase y área respectivamente, ϵ es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, E_{fb} el potencial de banda plana, k_B la constante de Boltzman, T la temperatura, e la carga del electrón y N_D el número de especies dopantes portadoras de carga. El interés de este modelo radica en la estimación del potencial de banda plana (E_{fb}) y el tipo de semiconductor formado. Como lo muestra la Figura 37, las pendientes negativas de las curvas de Mott-Schottky, indican que los recubrimientos son semiconductores tipo p. Los valores de los potenciales de banda plana para los recubrimientos NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650 fueron 0.035, -0.25 y 0.018 V vs. ESC respectivamente.

Los resultados del análisis de Mott-Schottky, para los tres tipos de recubrimientos se consensan en la Tabla 6. El sistema modificado a 520 °C presenta el menor E_{fb} , indicando un posible traslape entre los niveles energéticos intermedios creados por el boro y vacancias de oxígeno con la banda de valencia del semiconductor. Debido a que también presenta un número alto de especies dopantes de carácter aceptor como pueden ser el boro. En contraste, se encuentra NiB5T650 donde el potencial de banda plana es desplazado a un valor positivo. Respuesta que puede asociarse a enlaces con grupos con mayor grado de oxidación como los grupos funcionales con oxígeno u formación de óxidos. Lo que apoya la premisa de que a 650 °C se logra un mayor rango de oxidación de Ni. De la misma forma, el N_{Da} se ve reducido seis veces, lo que de acuerdo con los análisis de espectroscopía y fluorescencia es coherente con el aumento en el E_g por la creación de estados intermedios de energía en los defectos de naturaleza aceptora de densidad electrónica.

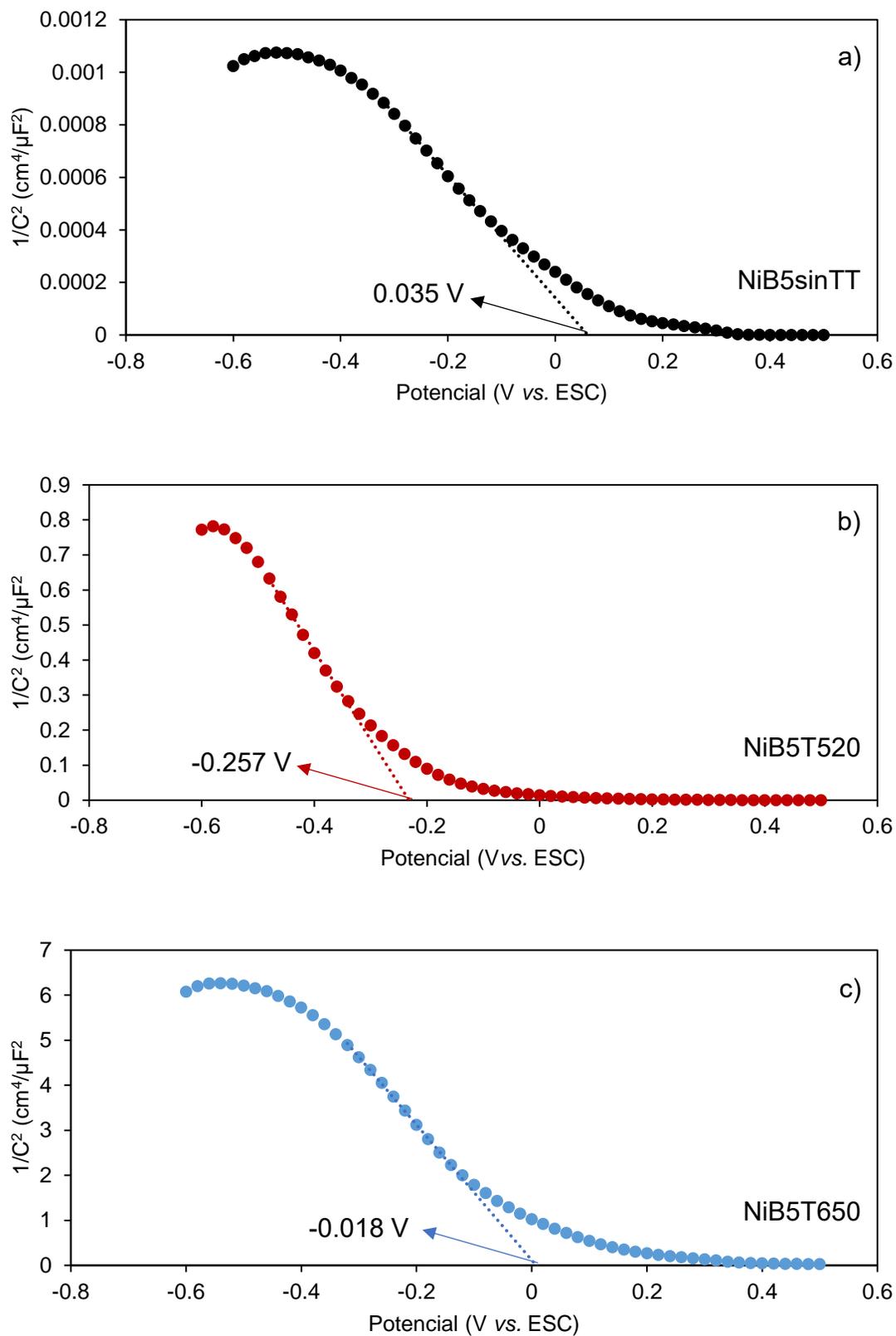


Figura 37. Gráficos de Mott-Schottky para los recubrimientos NiB5sinTT, NiB5T520 y NiB5T650.

Tabla 6. Potencial de banda plana y densidad de número de especies dopantes de naturaleza aceptor obtenidos a partir del análisis Mott-Schottky para los diferentes recubrimientos.

Material	E_{fb} (V vs. ESC)	N_{Da} ($10^{18}cm^{-3}$)
NiB5sinTT	0.035	0.001
NiB5T520	-0.257	4.455
NiB5T650	-0.018	0.757

1.1.3. Análisis por fotoluminiscencia

Los resultados de fotoluminiscencia respaldan los resultados mostrados anteriormente. Adicionalmente, con el propósito de evaluar la velocidad de recombinación en los pares electrón-hueco fotogenerados, se empleó la espectroscopía de fotoluminiscencia. La respuesta fotoluminiscente para los recubrimientos modificados a dos temperaturas NiB5T520 (0.20% de B) y NiB10T520 (0.63% de B), se muestra en la Figura 38, disminuye cuando se utiliza la temperatura menor de 520 °C. Los principales picos de emisión se encuentran en 368 nm y 430 nm. Se ha reportado que existe una relación directa entre la intensidad de emisión y la velocidad de recombinación de los pares fotogenerados, por lo que una fuerte señal de emisión en fotoluminiscencia sugiere una alta velocidad de recombinación en la estructura. Mientras que una señal débil indica una baja velocidad de recombinación y un proceso de separación más rápido de los portadores de carga. De la Figura 38 se observa que el recubrimiento de NiB5T520 presenta la menor intensidad, lo que implica una menor tasa de recombinación, atribuido a la formación de heterouniones entre NiO y Ni_xB, donde los fotoelectrones generados pueden transferirse rápidamente a la Fase Ni_xB dado el Ni metálico y el boro con niveles energéticos disponibles. Así mismo, el aumento en la temperatura de tratamiento provocó un incremento en la intensidad de los picos registrados. Esto implica una mayor tasa de recombinación en los pares fotogenerados, debido a la descomposición de las fases Ni₂B y Ni₃B para formar NiO (disminuyendo el predominio de las heterouniones antes mencionadas). Así, se puede sustentar la idea de la descomposición del boro que se ha

discutido en el capítulo anterior. Cuando la temperatura de tratamiento es mayor, la descomposición y eliminación del boro en la interfase en el material es inevitable.

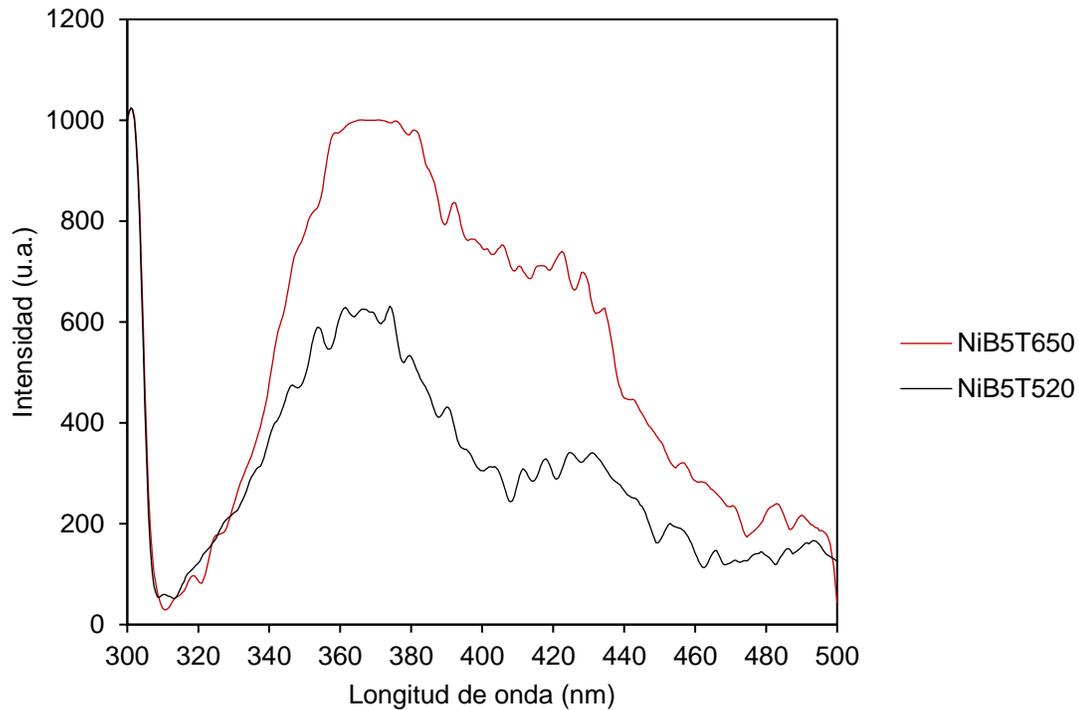


Figura 38. Espectro de fotoluminiscencia para los sistemas NiB5T650 y NiB5T520.

1.1.1. Diagrama de bandas

Los recubrimientos caracterizados en las secciones anteriores se representaron por el modelo de bandas, mostrado en la Figura 39. La evaluación de parámetros energéticos como el potencial de banda plana, el potencial de banda de conducción y banda de valencia se estimaron con la metodología del trabajo de Firat y colaboradores[65]. El valor de potencial de banda plana, obtenida por Mott-Schotky, se asignó al valor de fermi en los materiales semiconductores. Para el potencial de la banda de valencia se empleó el modelo para semiconductor con niveles degenerados:

$$E_{VB} = E_F + kT \ln \left(\frac{N_{VB}}{N_A} \right) \quad (11)$$

El modelo para semiconductor con niveles no degenerados:

$$E_{VB} = E_F - kT \left[\ln \left(\frac{N_A}{N_{VB}} \right) + 2^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{N_A}{N_{VB}} \right) \right] \quad (12)$$

Donde E_F es el potencial de nivel de Fermi, k la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta 298.15 K, N_A es el número de especies dopantes de carácter aceptores y N_{VB} es la densidad de huecos generados en la banda de valencia para estas determinaciones se utilizó el valor de $2.14 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Para determinar el modelo a emplear según el recubrimiento se utilizó el criterio del factor N_A/N_{VB} : si es mayor a 0.05 es un semiconductor con niveles de energía no degenerados y si es menor a 0.05 es un semiconductor con niveles de energía degenerados. Donde N_A es la densidad de dopantes de carácter aceptor y N_{VB} es la densidad de huecos en la banda de valencia del semiconductor. Los valores estimados con los modelos antes mencionados se condensan en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros energéticos calculados para los recubrimientos de NiB sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 520°C y 650°C.

Recubrimiento	N_A/N_{VB}	E_F (V vs. ESC)	E_{VB} (V vs. ESC)	E_{CB} (V vs. ESC)
NiB5sinTT	4.67×10^{-5}	0.035	0.291	-1.14
NiB5T520	0.208	-0.257	-0.220	-3.02
NiB5T650	0.035	-0.018	0.068	-3.40

Con base en los resultados obtenidos en este capítulo y su tratamiento con los modelos planteados anteriormente, los diagramas de bandas se proponen en la Figura 39. Es importante resaltar que todos los materiales tienen potencial para desempeñar la reacción de evolución de hidrógeno por ruta fotocatalítica en medio básico de pH 14. Sin embargo, no es el mismo escenario para la reacción de oxidación. A pesar de que todos los recubrimientos son aptos para la REO por ruta electroquímica, sólo el recubrimiento NiB5sinTT tiene potencial para oxidar el agua por ruta fotocatalítica en medio básico. Este recubrimiento cuenta con el menor valor de energía prohibida que se presume puede activarse en la región del espectro visible de la radiación solar. Este recubrimiento cuenta con características superficiales que permiten la mejor fijación entre los iones

hidroxilos y el material, lo que se reflejó en la pendiente de Tafel analizada en el capítulo anterior.

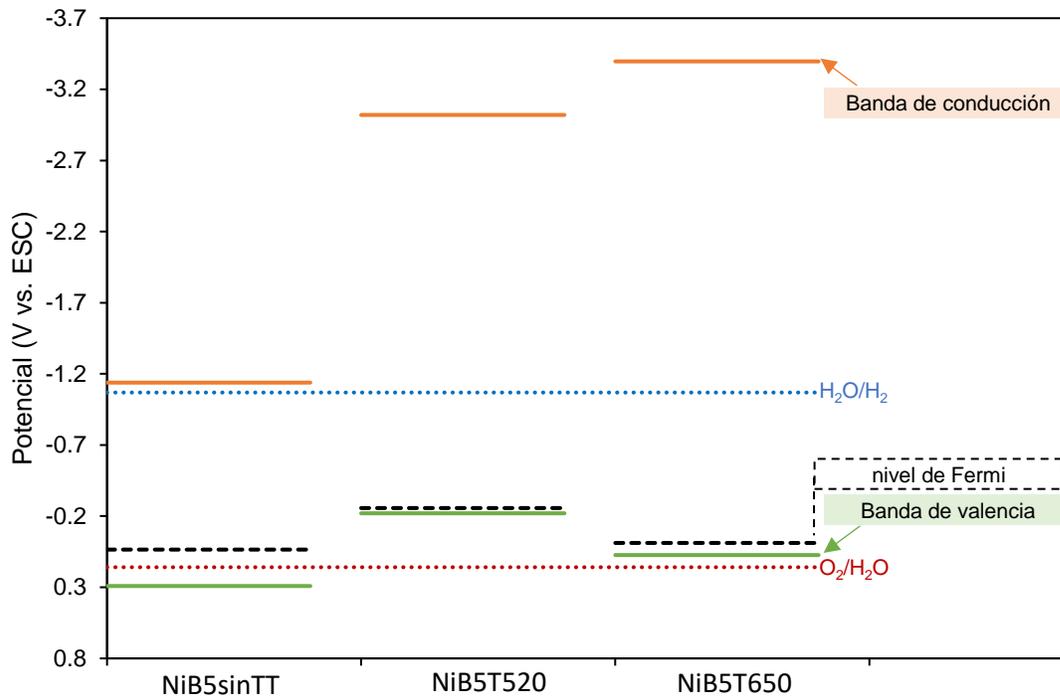


Figura 39. Diagrama de bandas de energía para los recubrimientos de NiB sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 520 °C y 650 °C, con referencia a los procesos oxido-reducción del agua a pH 14.

El recubrimiento de NiB5sinTT, mostró la mejor actividad electroquímica por los defectos superficiales generados por el codepósito del B. Además, este elemento le brindó mayor número de agentes dopantes de carácter aceptor al material. Esto se ve reflejado en el nivel de Fermi que está por arriba del potencial de oxidación de agua, es decir la densidad de estados intermedios entre las bandas de energía son más estables en este recubrimiento. Esta situación es contraria cuando se trata por temperatura, donde la presencia de B es menor y los defectos puntuales se ha modificado por el cambio de composición de los recubrimientos.

Conclusiones parciales

Los recubrimientos tratados a baja temperatura son potenciales materiales fotosensibles a longitudes de onda cercanas a 490 nm, cercano al espectro visible de la radiación solar. En contraste, al tratar a la temperatura mayor su comportamiento es similar al NiO.

La tendencia del valor de energía prohibida es proporcional al aumento de temperatura, logrando un valor de 2.80 eV que se encuentra por debajo de lo conocido para el NiO y está relacionado con la presencia de la fase Ni_xB .

Los recubrimientos tienen comportamiento de un semiconductor tipo p, donde predomina la presencia de especies dopantes de carácter aceptor asociadas a la presencia de boro en los recubrimientos. Esto se traduce en un menor valor de energía prohibida del material semiconductor. Así, los electrones fotogenerados tienen mayor tiempo de residencia en los niveles inducidos por el boro.

Los niveles energéticos para todos los recubrimientos son potencialmente favorables para la reducción de hidrógeno por vía fotocatalítica. Sólo para el recubrimiento NiB5sinTT la REO es potencialmente viable por la misma ruta, además de contar con el menor valor de energía prohibida entre los recubrimientos estudiados.

Conclusiones Generales

La composición elemental del Boro y Oxígeno, en las películas de NiB producidas por electrodeposición, puede modificarse de manera específica al tratarlas a determinada temperatura, logrando estructuras recristalizadas a 520 °C y predominando la oxidación a 650 °C.

Las características electrocatalíticas están influenciadas por los compuestos en la interfase y los defectos presentes en la superficie. Así el tratamiento térmico influye sobre la cinética y una mayor estabilidad electroquímica ante la reacción de evolución de oxígeno. Los recubrimientos sin tratamiento térmico tienen una mejor cinética en los pasos intermedarios, pero los recubrimientos tratados a 650 °C tienen una mayor estabilidad de corriente ligada a la REO.

Los recubrimientos mostraron una mejor actividad ante la interacción con la radiación electromagnética y un potencial sobre su aplicación en procesos de hidrólisis de agua vía fotocatalisis. La temperatura de tratamiento influye directamente en la separación de portadores de carga y la densidad de dopantes de carácter aceptor, logrando una tendencia directa entre la temperatura de tratamiento y el valor de energía prohibida en los semiconductores.

La técnica electroquímica resalta la accesibilidad de producción de recubrimientos electrocatalíticos con potencial fotoelectroquímico, controlando la composición por medio del tratamiento térmico.

Perspectivas

Los resultados obtenidos en este trabajo son la base para el estudio de los recubrimientos de NiB como fotocatalizadores. El campo de investigación es profundo para comprender los procesos fisicoquímicos y fotoelectroquímicos en los recubrimientos sintetizados. Por lo tanto, se enlistan una serie de perspectivas que pueden satisfacer las dudas persistentes en el trabajo.

1. Evaluar el fotopotencial generado por los recubrimientos NiB sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico.
2. Realizar un estudio más específico para determinar la naturaleza de los defectos en la superficie de los electrodos tratados térmicamente.
3. Realizar una caracterización fotoelectroquímica de los recubrimientos sintetizados sin tratamiento y con tratamiento térmico.
4. Explorar temperaturas de tratamiento inferiores y evaluar su actividad fotoelectroquímica para explorar el material NiB.
5. Evaluar el desempeño de los recubrimientos en procesos de fotoelectroquímicos de oxidación/reducción de moléculas en medios acuosos.
6. Realizar estudios teóricos para estimar el efecto de las diferentes fases sobre los niveles intermedios en el material semiconductor.

Referencias

1. Tang C, Wang H-F, Zhang Q (2018) Multiscale Principles To Boost Reactivity in Gas-Involving Energy Electrocatalysis. *Acc Chem Res* 51:881–889. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00616>
2. Zhao S (2021) Thermochemical processes for biohydrogen production. In: Quanguo Zhang, Chao He, Jingzheng Ren MG (ed) *Waste to Renewable Biohydrogen*. Elsevier, pp 139–177. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821659-0.00011-3>
3. Suen N-T, Hung S-F, Quan Q, et al (2017) Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem Soc Rev* 46:337–365. <https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>
4. Kötz R, Lewerenz HJ, Stucki S (1983) XPS Studies of Oxygen Evolution on Ru and RuO₂ Anodes. *J Electrochem Soc* 130:825–829. <https://doi.org/10.1149/1.2119829>
5. Antolini E (2014) Iridium As Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells. *ACS Catal* 4:1426–1440. <https://doi.org/10.1021/cs4011875>
6. Li M, Xiong Y, Liu X, et al (2015) Facile synthesis of electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. *Nanoscale* 7:8920–8930. <https://doi.org/10.1039/C4NR07243J>
7. Vojvodic A, Nørskov JK (2011) Optimizing Perovskites for the Water-Splitting Reaction. *Science* (80-) 334:1355–1356. <https://doi.org/10.1126/science.1215081>
8. Gao M, Sheng W, Zhuang Z, et al (2014) Efficient Water Oxidation Using Nanostructured α -Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst. *J Am Chem Soc* 136:7077–7084. <https://doi.org/10.1021/ja502128j>
9. Sun K, Park N, Sun Z, et al (2012) Nickel oxide functionalized silicon for efficient photo-oxidation of water. *Energy Environ Sci* 5:7872. <https://doi.org/10.1039/c2ee21708b>

10. Arciga-Duran E, Meas Y, Pérez-Bueno JJ, et al (2018) Effect of oxygen vacancies in electrodeposited NiO towards the oxygen evolution reaction: Role of Ni-Glycine complexes. *Electrochim Acta* 268:49–58. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.099>
11. Jiang W, Niu S, Tang T, et al (2017) Crystallinity-Modulated Electrocatalytic Activity of a Nickel(II) Borate Thin Layer on Ni₃B for Efficient Water Oxidation. *Angew Chemie Int Ed* 56:6572–6577. <https://doi.org/10.1002/anie.201703183>
12. Dang K, Wang T, Li C, et al (2017) Improved Oxygen Evolution Kinetics and Surface States Passivation of Ni-B i Co-Catalyst for a Hematite Photoanode. *Engineering* 3:285–289. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.005>
13. Zhang P, Wang M, Yang Y, et al (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>
14. Song L, Zhang S, Liu D, et al (2020) High-performance hydrogen evolution of NiB/ZnCdS under visible light irradiation. *Int J Hydrogen Energy* 45:8234–8242. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.029>
15. He J, Lyu P, Jiang B, et al (2021) A novel amorphous alloy photocatalyst (NiB/In₂O₃) composite for sunlight-induced CO₂ hydrogenation to HCOOH. *Appl Catal B Environ* 298:120603. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120603>
16. Hamdy Makhoulf AS, Gajarla Y (2020) Advances in smart coatings for magnesium alloys and their applications in industry. In: Abdel Salam Hamdy Makhoulf NYA-T (ed) *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications*. Elsevier, pp 245–261. <https://10.1016/B978-0-12-849870-5.00016-1>
17. Zhu Y, Liu X, Jin S, et al (2019) Anionic defect engineering of transition metal oxides for oxygen reduction and evolution reactions. *J Mater Chem A* 7:5875–5897. <https://doi.org/10.1039/C8TA12477A>
18. Onishi T (2012) Quantum Chemistry in Functional Inorganic Materials. In: *Advances in Quantum Chemistry*, 1st ed. Elsevier Inc., pp 31–81. <https://10.1016/B978-0-12-396498-4.00002-8>

19. Jiang H, Stewart DA (2017) Using Dopants to Tune Oxygen Vacancy Formation in Transition Metal Oxide Resistive Memory. *ACS Appl Mater Interfaces* 9:16296–16304. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00139>
20. Huang Y, Wang W, Zhang Y, et al (2019) Synthesis and Applications of Nanomaterials With High Photocatalytic Activity on Air Purification. In: *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*. Elsevier, pp 299–325. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814497-8.00010-2>
21. Lv Y, Zhu Y, Zhu Y (2013) Enhanced Photocatalytic Performance for the BiPO₄-x Nanorod Induced by Surface Oxygen Vacancy. *J Phys Chem C* 117:18520–18528. <https://doi.org/10.1021/jp405596e>
22. Wu Q, van de Krol R (2012) Selective Photoreduction of Nitric Oxide to Nitrogen by Nanostructured TiO₂ Photocatalysts: Role of Oxygen Vacancies and Iron Dopant. *J Am Chem Soc* 134:9369–9375. <https://doi.org/10.1021/ja302246b>
23. Ganduglia-Pirovano MV, Hofmann A, Sauer J (2007) Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surf Sci Rep* 62:219–270. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.03.002>
24. He J, Zou Y, Wang S (2019) Defect engineering on electrocatalysts for gas-evolving reactions. *Dalt Trans* 48:15–20. <https://doi.org/10.1039/C8DT04026E>
25. Sadik OA, Xu H, Sargent A (2005) Multi-electron transfer mechanism of dimethylamine borane in electroless gold deposition. *J Electroanal Chem* 583:167–175. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.05.013>
26. Wang S, Zhang B, Yan L, Deng W (2011) Microstructure and optical absorption properties of Au-dispersed CoO thin films. *J Alloys Compd* 509:5731–5735. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.154>
27. Farhadi S, Javanmard M, Nadri G (2016) Characterization of Cobalt Oxide Nanoparticles Prepared by the Thermal Decomposition. *Acta Chim Slov* 335–343. <https://doi.org/10.17344/acsi.2016.2305>

28. Arciga-Duran E, Meas Y, Pérez-Bueno JJ, et al (2018) Effect of oxygen vacancies in electrodeposited NiO towards the oxygen evolution reaction: Role of Ni-Glycine complexes. *Electrochim Acta* 268:49–58. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.099>
29. Patil RA, Devan RS, Lin J-H, et al (2013) Efficient electrochromic properties of high-density and large-area arrays of one-dimensional NiO nanorods. *Sol Energy Mater Sol Cells* 112:91–96. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.003>
30. Drasovean R, Condurache-Bota S (2009) Structural characterization and optical properties of Co₃O₄ and CoO films. *J Optoelectron Adv Mater* 11:2141–2144
31. Ku Y, Lin C-N, Hou W-M (2011) Characterization of coupled NiO/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution. *J Mol Catal A Chem* 349:20–27. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.006>
32. Zheng H (1993) Self-consistent cluster-embedding calculation method and the calculated electronic structure of NiO. *Phys Rev B* 48:14868–14883. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.14868>
33. Zheng H (1995) Electronic structure of CoO. *Phys B Condens Matter* 212:125–138. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)01100-F](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)01100-F)
34. Di Quarto F, Sunseri C, Piazza S, Romano MC (1997) Semiempirical Correlation between Optical Band Gap Values of Oxides and the Difference of Electronegativity of the Elements. Its Importance for a Quantitative Use of Photocurrent Spectroscopy in Corrosion Studies. *J Phys Chem B* 101:2519–2525. <https://doi.org/10.1021/jp970046n>
35. Wu X, Zhang K, Zhang G, Yin S (2017) Facile preparation of BiOX (X = Cl, Br, I) nanoparticles and up-conversion phosphors/BiOBr composites for efficient degradation of NO gas: Oxygen vacancy effect and near infrared light responsive mechanism. *Chem Eng J* 325:59–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.044>
36. Kong XY, Choo YY, Chai S-P, et al (2016) Oxygen vacancy induced Bi₂WO₆ for the realization of photocatalytic CO₂ reduction over the full solar spectrum: from the UV to the NIR region. *Chem Commun* 52:14242–14245. <https://doi.org/10.1039/C6CC07750A>

37. Vahalov R, Tich L, Višek M, Tich H (2000) Far Infrared Spectra and Bonding Arrangement in Some Ge-Sb-S Glasses. *Phys status solidi* 181:199–209. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200009\)181:1<199::AID-PSSA199>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200009)181:1<199::AID-PSSA199>3.0.CO;2-X)
38. Hassanien AS, Akl AA (2016) Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices Microstruct* 89:153–169. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.10.044>
39. Dongol M, El-Nahass MM, El-Denglawey A, et al (2012) Optical Properties of Nano 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Prophyrin Nickel (II) Thin Films. *Curr Appl Phys* 12:1178–1184. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.051>
40. Graham LM, Cho S, Kim SK, et al (2014) Role of boric acid in nickel nanotube electrodeposition: a surface-directed growth mechanism. *Chem Commun* 50:527–529. <https://doi.org/10.1039/C3CC47183G>
41. Ji J, Cooper WC, Dreisinger DB, Peters E (1995) Surface pH measurements during nickel electrodeposition. *J Appl Electrochem* 25:642–650. <https://doi.org/10.1007/BF00241925>
42. Sakita AMP, Della Noce R, Magnani M, et al (2014) Electrodeposition of Ni-B and Ni-Co-B Alloys by Using Boric Acid as Boron Source. *ECS Electrochem Lett* 3:D10–D12. <https://doi.org/10.1149/2.011405eel>
43. Fletcher S (1983) Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision. *Electrochim Acta* 28:917–923. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85167-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85167-6)
44. Wu Z-J, Ge S-H, Zhang M-H, et al (2007) Controlled Synthesis of Supported Nickel Boride Catalyst Using Electroless Plating. *J Phys Chem C* 111:8587–8593. <https://doi.org/10.1021/jp070096k>
45. Chiang S-J, Liaw B-J, Chen Y-Z (2007) Preparation of NiB nanoparticles in water-in-oil microemulsions and their catalysis during hydrogenation of carbonyl and olefinic groups. *Appl Catal A Gen* 319:144–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.11.028>

46. Wang L, Li W, Zhang M, Tao K (2004) The interactions between the NiB amorphous alloy and TiO₂ support in the NiB/TiO₂ amorphous catalysts. *Appl Catal A Gen* 259:185–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.09.037>
47. Wang M, Li H, Wu Y, Zhang J (2003) Comparative studies on the catalytic behaviors between the Ni–B amorphous alloy and other Ni-based catalysts during liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine. *Mater Lett* 57:2954–2964. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01404-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01404-0)
48. Kapfenberger C, Hofmann K, Albert B (2003) Room-temperature synthesis of metal borides. *Solid State Sci* 5:925–930. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00117-1)
49. Chen J, Cai T, Jing X, et al (2016) Surface chemistry and catalytic performance of amorphous NiB/H β catalyst for n-hexane isomerization. *Appl Surf Sci* 390:157–166. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.030>
50. SCHREIFELS J (1980) X-Ray photoelectron spectroscopy of nickel boride catalysts: Correlation of surface states with reaction products in the hydrogenation of acrylonitrile. *J Catal* 65:195–206. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90294-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90294-8)
51. Pal S, Jayaram V (2018) Effect of microstructure on the hardness and dry sliding behavior of electroless Ni–B coating. *Materialia* 4:47–64. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.09.004>
52. Liang Y, Li Y-S, Yu Q-Y, et al (2015) Structure and wear resistance of high hardness Ni-B coatings as alternative for Cr coatings. *Surf Coatings Technol* 264:80–86. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.016>
53. Schuch J, Klemenz S, Schuldt P, et al (2021) Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst by Incorporation of Nickel into Nanoscale Dicobalt Boride. *ChemCatChem* 13:1772–1780. <https://doi.org/10.1002/cctc.202002030>
54. Ong CW, Huang H, Zheng B, et al (2004) X-ray photoemission spectroscopy of nonmetallic materials: Electronic structures of boron and BxOy. *J Appl Phys* 95:3527–3534. <https://doi.org/10.1063/1.1651321>

55. Zhang X, Qin J, Xue Y, et al (2014) Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Sci Rep* 4:4596. <https://doi.org/10.1038/srep04596>
56. Elizabeth I, Nair AK, Singh BP, Gopukumar S (2017) Multifunctional Ni-NiO-CNT Composite as High Performing Free Standing Anode for Li Ion Batteries and Advanced Electro Catalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Electrochim Acta* 230:98–105. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.189>
57. Masa J, Xia W, Sinev I, et al (2014) Mn_xO_y/NC and Co_xO_y/NC Nanoparticles Embedded in a Nitrogen-Doped Carbon Matrix for High-Performance Bifunctional Oxygen Electrodes. *Angew Chemie Int Ed* 53:8508–8512. <https://doi.org/10.1002/anie.201402710>
58. García-Osorio DA, Jaimes R, Vazquez-Arenas J, et al (2017) The Kinetic Parameters of the Oxygen Evolution Reaction (OER) Calculated on Inactive Anodes via EIS Transfer Functions: • OH Formation. *J Electrochem Soc* 164:E3321–E3328. <https://doi.org/10.1149/2.0321711jes>
59. Shinagawa T, Garcia-Esparza AT, Takanabe K (2015) Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci Rep* 5:13801. <https://doi.org/10.1038/srep13801>
60. Giménez S, Bisquert J (2016) Photoelectrochemical Solar Fuel Production. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29641-8>
61. Krasil'schikov AI (1963) On the intermediate stages of anodic oxygen evolution. *Zh Fiz Khim* 37:531–537
62. Jaimes R, Vazquez-Arenas J, González I, Galván M (2017) Theoretical evidence of the relationship established between the HO radicals and H₂O adsorptions and the electroactivity of typical catalysts used to oxidize organic compounds. *Electrochim Acta* 229:345–351. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.120>
63. Masa J, Andronesco C, Antoni H, et al (2019) Role of Boron and Phosphorus in Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution by Nickel Borides and Nickel Phosphides. *ChemElectroChem* 6:235–240. <https://doi.org/10.1002/celec.201800669>

64. Zhang L, Ran J, Qiao S-Z, Jaroniec M (2019) Characterization of semiconductor photocatalysts. *Chem Soc Rev* 48:5184–5206. <https://doi.org/10.1039/C9CS00172G>
65. Firat YE, Peksoz A (2019) Efficiency enhancement of electrochromic performance in NiO thin film via Cu doping for energy-saving potential. *Electrochim Acta* 295:645–654. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.166>



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.journals.elsevier.com/electrochimica-acta

Effects of heat treatment temperature on the morphology, composition, and electrocatalytic properties of electrodeposited NiB thin films towards OER

V. Becerril-Estrada^a, L. González-Gutiérrez^a, J.I. Valdez-Nava^a, Jorge Vazquez-Arenas^b, René H. Lara^c, Luis Lartundo-Rojas^d, J. Manríquez^a, S. Sepúlveda-Guzmán^e, R. Ortega^a, A. Méndez-Albores^f, G. Trejo^{a,*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico Sanfandilla, Pedro Escobedo, A.P. 064, C.P. 76703, Querétaro, México

^b Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto s/n, Col. La Laguna Ticomán, Ciudad de México 07340, México

^c Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango (UJED), Av. Veterinaria S/N, Circuito Universitario, 34120 Durango, DGO, México

^d Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional, UPALM Zacatenco, Ixtaparita, Ciudad de México 07738, México

^e Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT)- Universidad Autónoma de Nuevo León, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIT), Apodaca, 66600 Nuevo León, México

^f Instituto de Ciencias-ICUAP Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria Puebla, 72530 Puebla, México

ARTICLE INFO

Keywords:
NiB films
Electrocatalyst
Oxygen evolution reaction

ABSTRACT

In this study, we evaluate the textural properties, elemental composition, and electrocatalytic properties of NiB films formed by electrodeposition and thermal treatment at 520 and 650°C. The NiB films were characterized by 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 morphology and composition of the NiB films were affected by the applied thermal treatment, showing an increase and decrease in oxygen and boron concentrations in the coatings, respectively. This behavior is associated with the decomposition of the NiB intermetallic compounds, as well as the formation of NiO with increasing temperature. In addition, the XPS analysis showed that the percentage of surface defects formed during the electrodeposition of the NiB films decreased after the thermal treatment of the samples. Linear voltammetry, chronoamperometry, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to evaluate the electrocatalytic activity of the NiB films towards the oxygen evolution reaction (OER). NiB films without thermal treatment showed the lowest onset potential for the OER (1.47 V vs. RHE), overpotential to reach 10 mAcm⁻² (400 mV), Tafel slope (68 mV dec⁻¹), and charge transfer resistance (2.4 Ω). This finding reveals that the NiB electrocatalyst without thermal treatment presents similar or superior performance to other electrocatalysts reported in the literature, while the OER kinetics of the NiB electrocatalyst decreases after heat treating at 520 or 650°C, due to the NiB decomposition, decrease in the percentage of surface defects and NiO formation.

1. Introduction

Oxygen reduction reaction (ORR), hydrogen evolution reaction (HER), and oxygen evolution reaction (OER) are crucial reactions in many electrochemical energy storage and production devices, such as fuel cells, metal-air batteries, and water electrolysis [1]. Water-splitting devices can produce hydrogen in the cathode through the HER; simultaneously, they produce oxygen in the anode by the OER, thus, converting electrical energy into chemical energy. However, the reaction

rates of these renewable technologies are limited by the OER. During the electrocatalytic division of water, the OER is kinetically slower than the HER; in addition, the OER is a coupled reaction that requires the transfer of 4 e⁻, while the HER is a reaction demanding the consumption of only 2e⁻, whence the OER requires a greater overpotential to overcome the kinetic barriers [2]. Accordingly, electrocatalytic materials significantly decreasing the energy barrier of the OER must be developed, to increase the yield and reduce energy consumptions in these energy devices.

For decades, the OER has been widely studied, and different

* Corresponding author.

E-mail address: gtrejo@cideteq.mx (G. Trejo).

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

Received 12 October 2022; Received in revised form 19 December 2022; Accepted 28 January 2023

Available online 11 February 2023

0013-4686/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.



August 2022

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Victor Manuel Becerril Estrada, Gabriel Trejo Córdova, Raúl Ortega Borges, José de Jesús Pérez Bueno, Linda Victoria González Gutiérrez, Selene Sepúlveda Guzmán* presented the contribution: **ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NIB/NIO SEMICONDUCTOR CATALYSTS FOR OXYGEN EVOLUTION REACTION** as Oral modality, in the *D4. Advances In Functional Semiconducting Materials Symposium* at the **XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,

Patricia del Carmen Zambrano Robledo
President



