

SEP

SES

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Tijuana

Centro de Graduados e Investigación en Química

Trabajo de Tesis

**“Síntesis de electrocatalizadores basados en NiMo para la reacción de
evolución de hidrógeno”**

Presentado por

Ing. Luis Fernando Cabanillas Esparza

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Directora de Tesis

Dra. Rosa María Félix Navarro

TIJUANA, B.C.

AGOSTO 2024

Carta de liberación de tesis



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 10/septiembre/2024
Oficio No. 383/CG/2024
Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado **"Síntesis de electrocatalizadores basados en NiMo para la reacción de evolución de hidrógeno"**, presentado por el **C. Luis Fernando Cabanillas Esparza**, (con número de control M22210054), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Maestría en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

DRA. ROSA MARIA FELIX NAVARRO
Presidente

DR. EDGAR ALONSO REYNOSO SOTO
Secretario del Jurado

Dra. CAROLINA SILVA CARRILLO
Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación
C.p. Expediente



Calzada del Tecnológico 12950 esquina Castillo de Chapultepec y calle
Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
dir.tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



Carta de autorización de impresión emitida por la DEPI



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 13/septiembre/2024

Oficio No. 137/DEPI/2024

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

MARÍA MAGDALENA SERRANO ORTEGA
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Síntesis de electrocatalizadores basados en NiMo para la reacción de evolución de hidrógeno".
Presentado por C. **Luis Fernando Cabanillas Esparza**, alumno de la Maestría en Ciencias en Química con número de control
M22210054; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la Impresión de Tesis**, atendiendo las
disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica-
Por una Juventud Integrada al Desarrollo de México-*

GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
GHE/lap



Calzada del Tecnológico 12950 esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



Carta de cesión de derechos



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 10/septiembre/2024

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, B.C. del 10 de septiembre del 2024, el Ing. Luis Fernando Cabanillas Esparza alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Química con número de control M22210054, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de la Dra. Rosa María Félix Navarro y ceden los derechos del trabajo titulado "**Síntesis de electrocatalizadores basados en NiMo para la reacción de evolución del hidrógeno**" al Tecnológico Nacional de México / IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico: rmfelix@tectijuana.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ATENTAMENTE

Ing. Luis Fernando Cabanillas Esparza



Calzada del Tecnológico 12950 esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



Dedicatorias

A mis padres, Ramon Cabanillas y Bedelia Esparza, quienes forjaron la persona que soy. Por las lecciones de vida, apoyo, amor y cariño que siempre me han impartido, no existe forma de agradecer todo lo que han hecho por mí en todas las etapas de mi vida. Por lo que este trabajo les pertenece a ustedes.

A mis hermanos, Eduardo Cabanillas y Carlos Cabanillas que siempre me impulsan a sacar una mejor versión de mí.

A Gabriela Cebreros, alguien muy especial para mí, quien logró convencerme de creer en su mítica frase “Atraes lo que piensas”, gracias por todo tu apoyo y cariño en esta etapa de mi vida.

Contenido

Carta de liberación de tesis.....	ii
Carta de autorización de impresión emitida por la DEPI.....	iii
Carta de cesión de derechos	iv
Dedicatorias.....	v
Contenido	vi
Lista de siglas y acrónimos	ix
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tablas	xiii
Agradecimientos	xiv
Reconocimientos institucionales	xv
Vita.....	xvi
Resumen	xvii
I. Introducción.....	1
II. Justificación y objetivos.....	3
2.1 Justificación.....	3
2.2 Objetivo general	3
2.3 Objetivos específicos	3
III. Antecedentes	5
3.1 Nanomateriales	6
3.2 Nanopartículas metálicas	6
3.2.1 Nanopartículas bimetálicas	7
3.3 Catálisis.....	8

3.4 Electrocatalisis	8
3.5 Reacción de evolución de hidrógeno (REH)	8
3.5.1 mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno.....	10
3.5.2 Efecto del soporte para la REH	13
3.6 Electrocatalizadores basados en NiMo para la REH.....	13
3.7 Hipótesis	24
IV. Experimental	25
4.1 Equipos	25
4.2 Materiales y reactivos.....	26
4.3 Síntesis de soportes carbonáceos	27
4.3.1 Síntesis de CMK-3	27
4.3.2 Síntesis de MSUF-C.....	28
4.4 Incorporación de nanopartículas metálicas en soportes carbonáceos	29
4.4.1 Incorporación de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}$ a soportes de C	29
4.4.1.1 Determinación de la relación atómica óptima de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$	29
4.4.1.2 Síntesis de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}/\text{C}$ (C= CV, NTC y grafeno).....	30
4.4.2 Incorporación de nanopartículas de Pt en CK.....	31
4.4.3 Incorporación de nanopartículas de Pt en $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$ óptimo	32
4.5 Caracterización fisicoquímica.....	32
4.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	32
4.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	32
4.5.3 Difracción de rayos X (XRD)	32
4.6 Caracterización electroquímica	33
4.6.1 Celda electroquímica.....	33
4.6.2 Tinta catalítica para modificación de electrodo.....	33
4.6.3 Estudios de actividad catalítica para la REH	34

4.6.4 Reducción catódica de β -NiOOH	34
4.6.5 Redisolución anódica de CO	35
V. Resultados y discusión	36
5.1 Caracterización fisicoquímica de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$	36
5.1.1 Difracción de rayos X	36
5.1.2 Microscopía electrónica de barrido	39
5.2 Caracterización electroquímica de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$	41
5.2.1 Reducción catódica de β -NiOOH para $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$	41
5.3 Estudio de actividad electrocatalítica para la REH de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$	43
5.4 Caracterización fisicoquímica de $\text{Pt/Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$	48
5.4.1 Análisis termogravimétrico	48
5.4.2 Difracción de rayos X	49
5.4.3 Microscopía electrónica de barrido	52
5.5 Caracterización electroquímica de $\text{Pt/Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$	54
5.5.1 Reducción catódica de β -NiOOH	54
5.5.2 Redisolución anódica de CO	56
5.6 Estudios de actividad de la REH para $\text{Pt/Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$	59
5.7 Comparación del desempeño de los catalizadores sintetizados en este trabajo vs catalizadores reportados en la literatura	61
5.8 Resumen general de resultados	63
VI. Conclusiones	64
VII. Referencias	65
VIII. Anexos	77

Lista de siglas y acrónimos

REH	Reacción de evolución de hidrógeno
REO	Reacción de evolución de oxígeno
ROH	Reacción de oxidación de hidrógeno
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
SEM	Microscopia electrónica de barrido
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BHJ	Barrett-Joyner-Halenda
EDS	Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva
XRD	Difracción de rayos X
PEM	Membrana de intercambio de protones
AEM	Membrana de intercambio de aniones
VC	Voltamperometría cíclica
VBL	Voltamperometría de barrido lineal
PGM	Metales del grupo del platino
NTC	Nanotubo de carbono
CK	Carbón Ketjenblack EC-300J
CV	Carbón vulcan
ECSA	Área electroquímicamente activa
RHE	Electrodo de hidrógeno reversible

Lista de Figuras

Figura 1. Estructuras de nanopartículas bimetálicas	7
Figura 2. Gráfico tipo volcán de metales para la REH en términos de energía de enlace M-H y logaritmo de la densidad de corriente de intercambio.....	10
Figura 3. Mecanismos de reacción en la REH.....	12
Figura 4. Gráfico tipo volcán para REH catalizada por varios metales puros y capas superpuestas de metal	14
Figura 5. Esquema de síntesis de $\text{MoS}_2\text{:MoNi}_4\text{/MoO}_2$	15
Figura 6. Micrografías de FESEM de a-b) MoNi_4 , c-d) $\text{MoS}_2\text{:MoNi}_4\text{/MoO}_2$ y e) patrones de XRD	16
Figura 7. a) Evaluación del desempeño de los materiales en la REH en KOH 1.0 M y b) pendientes Tafel.....	17
Figura 8. Análisis fisicoquímico de la aleación PtNiMo. a) Micrografia TEM a baja resolución, b) patrón de XRD, c) micrografía TEM a alta resolución y d) histograma de distribución de tamaño promedio de partícula.....	18
Figura 9. Espectros XPS del material PtNiMo. a) Estudio elemental, b) Pt 4f, c) Ni 2p y d) Mo 3d	19
Figura 10. Rendimiento electrocatalítico en la REH de PtNiMo, PtNi, PtMo y Pt/C comercial en medio alcalino. a) Curvas de polarización y b) gráficas de Tafel	20
Figura 11. Representación esquemática de la síntesis de NiMo/N-MSUF-C	21
Figura 12. Micrografías TEM de a) NiMo/N-MSUF-C y b) NiMo/N-CMK-3; c) patrón de XRD de NiMo/N-MSUF-C y NiMo/N-CMK-3.....	22
Figura 13. Isotermas de adsorción-desorción de a) N-MSUF-C y NiMo/ N-MSUF-C, b) N-CMK-3, NiMo/N-CMK-3; y c) distribución de tamaño de poro del método BJH	22

Figura 14. a) Cronoamperometría de NiMo/MSUF-C y NiMo/N-MSUF-C en KOH 0.1 M saturado con H ₂ , b) ROH de NiMo/N-MSUF-C a diferentes velocidades de rotación y c) cronoamperometría de NiMo/N-CMK-3 y NiMo/N-MSUF-C	23
Figura 15. Esquema general de síntesis de Ni-CK, Mo-CK y Ni _x Mo _{100-x} -CK.	30
Figura 16. Esquema general de síntesis de Pt-CK.....	31
Figura 17. Patrones de difracción de los materiales Ni-CK, Mo-CK y Ni _x Mo _{100-x} -CK.	37
Figura 18. a) Micrografía SEM de Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK y b-d) mapeo elemental de EDS.	40
Figura 19. EDS de Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK.	40
Figura 20. Reducción catódica de β-NiOOH para Ni _x Mo _{100-x} -C	42
Figura 21. Curvas de polarización de la serie Ni _x Mo _{100-x} -CK para la REH en KOH 1.0 M saturada con saturada de N ₂	44
Figura 22. Curvas de polarización de a) Ni ₈₅ Mo ₁₅ -CK, Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK y Ni ₉₅ Mo ₅ -CK, b) Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK a diferentes temperaturas de reducción, c) distintas cargas metálicas de Ni ₉₀ Mo ₁₀ en CK y d) Ni ₉₀ Mo ₁₀ incorporado en distintos soportes carbonáceos.	46
Figura 23. a) Curvas de polarización de Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK para la REH vs Pt-C e Ir-C comercial y b) Pendientes Tafel.	47
Figura 24. TGA de CK, 1% Pt-CK, 3% Pt-CK, 5% Pt-CK y 10% Pt-CK.....	49
Figura 25. Patrones de difracción de XRD de Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK con diferentes cargas de Pt (1, 3, 5 y 10%)......	50
Figura 26. Patrones de difracción de XRD de Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK después de tratamiento térmico a 180°C, 3% Pt/Ni-CK y 3% Pt/Mo-CK.	51
Figura 27. Micrografías SEM de a) Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK, b) 1% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK, c) 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK y d) 5% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK.....	52
Figura 28. Mapeo EDS de Ni, Mo y Pt en a-d) 1% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK, e-h) 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK y i-l) 5% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK.	53

Figura 29. Espectros de EDS de a) Ni ₉₀ Mo ₁₀ /CK, b) 1% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ /CK, c) 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ /CK y d) 5% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ /CK.	54
Figura 30. Reducción catódica de β -NiOOH para Ni _x Mo _{100-x} -CK. Ciclo 100 de voltamperometrías cíclicas en KOH 0.1 M a 100 mV s ⁻¹ con saturación de Ar.	55
Figura 31. Voltamperometría cíclica de redisolución anódica de CO de a) 1% Pt-CK, b) 3% Pt-CK, c) 1% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK y d) 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK.	56
Figura 32. Voltamperometría cíclica de redisolución anódica de CO de a) 5% Pt-CK, b) 10% Pt-CK, c) 5% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK y d) 10% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	57
Figura 33. Curvas de polarización de la REH en KOH 1.0 M saturado con N ₂ de a) materiales Pt-CK, b) materiales Pt/NiMo-CK, c) efecto de soporte, material bimetalico, bimetalico y trimetalicos, y d) pendientes Tafel.	59
Figura A1. Micrografías SEM de Ni _x Mo _{100-x} -CK. a) CK, b) Mo-CK, c) Ni-CK, d) Ni ₁₀ Mo ₉₀ -CK, e) Ni ₃₀ Mo ₇₀ -CK, f) Ni ₅₀ Mo ₅₀ -CK, g) Ni ₇₀ Mo ₃₀ -CK, h) Ni ₈₀ Mo ₂₀ -CK, i) Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK, y j) Ni ₉₅ Mo ₅ -CK.	77
Figura A2. Micrografías SEM de Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK. a) 1% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK, b) 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK, c) 5% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK y d) 10% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK.	77
Figura A3. Micrografías SEM de MSUF-C.	78
Figura A4. Curvas de polarización de 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK vs 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -MSUF-C y 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CMK-3 la REH en KOH 1.0 M saturado con N ₂	78
Figura A5. Curvas de polarización de 3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK vs 3% Pt/Ni-CK y 3% Pt/Mo-CK la REH en KOH 1.0 M saturado con N ₂	79
Figura A6. Reducción catódica de β -NiOOH para Mo-CK, Ni-CK y Ni ₁₀ Mo ₉₀ -CK.	79
Figura A7. Curvas de polarización de 1% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK y 20% Pt-C comercial para la ROH saturado con H ₂ a 1 mV s ⁻¹ en KOH 0.1 M a 1600 rpm.	80

Lista de Tablas

Tabla 1. Principales características de las tecnologías de electrólisis del agua.	5
Tabla 2. Reacciones de REH en medios ácidos y pendientes de Tafel.....	11
Tabla 3. Reacciones de REH en medios alcalinos y pendientes de Tafel.	11
Tabla 4. Proporciones metálicas y cantidades de precursor de Ni y Mo.....	30
Tabla 5. Cantidades del precursor de Pt para materiales Pt-CK.....	31
Tabla 6. Atribución de señales en los patrones de XRD.....	38
Tabla 7. Tamaño de cristal de los materiales Ni-CK, Mo-CK y serie de proporciones Ni_xMo_{100-x} -CK respecto al pico principal de Ni y Mo.	39
Tabla 8. Determinación de área electroquímicamente activa de Ni de la serie de materiales Ni_xMo_{100-x} -CK.	43
Tabla 9. Sobrevoltajes de CK, Mo-CK, Ni-CK y Ni_xMo_{100-x} -CK a -10 mA cm^{-2}	44
Tabla 10. Sobrevoltajes y pendientes de Tafel para $Ni_{90}Mo_{10}$ -C.....	46
Tabla 11. Parámetros electroquímicos de $Ni_{90}Mo_{10}$ -CK, 20% Ir-C y 20% Pt-C.....	47
Tabla 12. Resumen de resultados de análisis termogravimétrico.....	49
Tabla 13. Tamaño de cristal de Pt en los materiales Pt/NiMo-CK.	51
Tabla 14. Determinación de área electroquímicamente activa de Ni en los materiales de la serie Pt/ $Ni_{90}Mo_{10}$ -CK.....	56
Tabla 15. Determinación del área electroquímicamente activa de Pt de materiales Pt-CK y Pt/ $Ni_{90}Mo_{10}$ -CK.	58
Tabla 16. Parámetros electroquímicos de materiales a base de CK, Mo-CK, $Ni_{90}Mo_{10}$ -CK, Pt-CK y Pt/ $Ni_{90}Mo_{10}$ -CK.....	60
Tabla 17. Comparación de electrocatalizadores para en medio alcalino.	62

Agradecimientos

Mi más profundo agradecimiento a mi directora de Tesis, la Dra. Rosa María Félix Navarro. Por permitirme trabajar en el grupo de electroquímica, por su constante apoyo y disposición en las actividades, por compartirme de sus conocimientos a lo largo de este proyecto y por darme la confianza de trabajar libremente en este proceso de maestría. Muchas gracias.

También me gustaría agradecer a mi comité de Tesis que siempre estuvo pendiente en la marcha de este proyecto. Al Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto, por todas sus enseñanzas, consejos, paciencia y tiempo compartido. A la Dra. Carolina Silva Carrillo, quien hizo una gran labor como integrante del comité con aportaciones y/o sugerencias en los avances de proyecto.

Al Dr. Balter Trujillo, por su tiempo y apoyo en la caracterización de algunos materiales en análisis de SEM.

A todos los compañeros que tuve a lo largo de mi estancia de laboratorio, en especial al Dr. Ivan Cruz, por su gran disposición durante todos estos meses.

Reconocimientos institucionales

Este trabajo fue realizado en el Instituto Tecnológico de Tijuana, en los laboratorios de Electroquímica y Síntesis de materiales pertenecientes al de Centro de Graduados e Investigación en Química, bajo la dirección de la Dra. Rosa María Félix Navarro.

De la manera más atenta se agrade a CONAHCyT por la beca otorgada para los estudios de posgrado en la Maestría de Ciencias en Química.

Del mismo modo se agradece al Instituto Tecnológico de Tijuana por la oportunidad de realizar los estudios de maestría en la entidad educativa.

Vita

5 de marzo de 1998	Guasave, Sinaloa.
2016 - 2021	Licenciatura en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Sonora.
2022 - 2024	Becario CONAHCyT.
2022 - 2024	Maestría en Ciencias en Química. Instituto Tecnológico de Tijuana.

Áreas de estudio

Especialidad: Electroquímica

Síntesis y caracterización de nanomateriales para la reacción de evolución de hidrógeno.

Resumen

“Síntesis de electrocatalizadores basados en NiMo para la reacción de evolución de hidrógeno”

Por

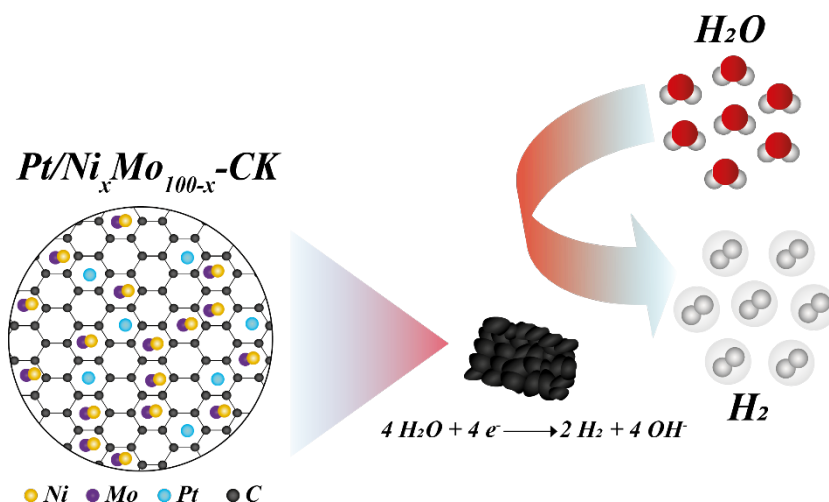
I.Q. Luis Fernando Cabanillas Esparza

Maestría en Ciencias en Química

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2024

Dra. Rosa María Félix Navarro

Directora de Tesis



El desarrollo de electrocatalizadores libres de metales del grupo del platino (PGM, por sus siglas en inglés) para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) en medio alcalino son un gran reto. El desafío en cuanto al estudio de esta reacción (REH) es lograr una alta eficiencia con los electrocatalizadores para poder obtener sobrepotenciales bajos para producir hidrógeno mediante la electrólisis del agua.

En este proyecto se desarrollaron nanomateriales a base de Ni, Mo y C donde se estudiaron distintas relaciones atómicas entre Ni y Mo, destacando la relación 90:10. Además, se evaluó el efecto de la temperatura de reducción del tratamiento térmico, donde la temperatura de 550 °C presento mejor desempeño. Posteriormente se

determinó que la carga metálica óptima es de 40% en el soporte de carbono. Y finalmente se hicieron variaciones del soporte de carbono, entre ellos el carbón ketjenblack (CK), carbón vulcan (CV), nanotubo de carbono (NTC) y grafeno, en donde el CK presentó mejor desempeño en la REH y se obtuvo un electrocatalizador bimetalico base ($\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$) con metales libres del grupo de Pt.

Al material base se le incorporaron bajas cargas de Pt para tener un electrocatalizador eficiente en la REH en medio alcalino, en donde el material 3% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ proporciono una actividad catalítica prometedora en estudios de media celda para la REH ($\eta_{10} = 65.2 \text{ mV}$ y pendiente Tafel de 41.6 mV dec^{-1}).

I. Introducción

Abordar el cambio climático y la sostenibilidad ambiental y al mismo tiempo satisfacer la creciente demanda energética es uno de los mayores desafíos que la sociedad enfrenta. El hidrógeno ha sido reconocido como uno de los combustibles verdes debido a su alta densidad de energía gravimétrica con cero emisiones de CO₂. La electrólisis del agua se ha caracterizado por ser una de las opciones más limpias y sostenibles para producir hidrógeno de alta calidad. La reacción de evolución de hidrógeno (REH) es la media reacción catódica de la electrólisis del agua, que reduce los protones (en electrolitos ácidos) o las moléculas de agua (en electrolitos alcalinos) para generar hidrógeno gaseoso.^{1,2}

Los metales de transición abundantes en la tierra se pueden utilizar como electrocatalizadores, lo que puede reducir aún más el costo de fabricación.³ El mecanismo de la REH en electrolito alcalino se describe generalmente como se presenta en las ecuaciones (1) - (3).



La REH en medio alcalino se ve obstaculizada por una cinética lenta como resultado de la acumulación de barreras de energía de múltiples reacciones elementales.³⁻⁵

El platino (Pt) es conocido como el estándar de oro de los electrocatalizadores para la REH con un rendimiento de reacción satisfactorio. Sin embargo, las amplias aplicaciones comerciales están limitadas por el costo prohibitivo y las escasas reservas de Pt en la Tierra.⁶ Por ello, han surgido una amplia gama de materiales a base de metales de transición como por ejemplo el Fe, Co, Mo y Ni los cuales presentan actividades catalíticas favorables para la REH en condiciones ácidas y alcalinas.³

El níquel puro (Ni) se ha considerado como una alternativa al Pt debido a su bajo costo. Sin embargo, el Ni exhibe una actividad electrocatalítica insuficiente y una desactivación progresiva hacia la REH, causada por la débil capacidad de desorber especies OH^- de la superficie y la formación de especies de hidruro de níquel.^{7,8} Para mejorar aún más el rendimiento en la REH, se han investigado ampliamente varias aleaciones basadas en Ni, como por ejemplo níquel-molibdeno (NiMo), la cual ha presentado resultados destacables para la REH, además de una resistencia a la corrosión alta en electrolitos alcalinos, conductividad eléctrica y estabilidad térmica excelentes.^{9,10} Con base a esto, en el presente trabajo se planteó sintetizar nanomateriales basados en NiMo soportados en distintos alótropos de carbón y decorarlos con Pt en una proporción baja, esto con la finalidad de incrementar la actividad catalítica para la REH, y para su potencial aplicación en un electrolizador alcalino.

II. Justificación y objetivos

2.1 Justificación

Los electrocatalizadores basados en metales de costo prohibitivo limitan la aplicación a gran escala de los electrolizadores, por lo que en este proyecto se propone desarrollar electrocatalizadores basados en Ni y Mo, y depositarle nanopartículas de Pt en una proporción baja para aumentar la actividad electrocatalítica para la REH en medio alcalino.

2.2 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanomateriales basados en NiMo, estudiar su actividad electrocatalítica para la REH en medio alcalino para tener un electrocatalizador NiMo libre de PGM. Además, incorporar Pt en proporciones menores al 10% para obtener un electrocatalizador trimetálico más eficiente y que compita con el electrocatalizador 20% Pt/C comercial.

2.3 Objetivos específicos

1. Sintetizar materiales basados en $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ y obtener la relación atómica óptima para la REH.
2. Evaluar el efecto de carga metálica y de temperatura de reducción para $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ con relación atómica óptima.
3. Sintetizar $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$ con la relación atómica óptima con distintos materiales carbonáceos (C= CV, NTC y grafeno).
4. Depositar distintas cargas de Pt ($\leq 10\%$) sobre $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$ con relación atómica óptima.
5. Caracterizar los nanomateriales sintetizados por medio de análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y/o microscopia electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD).
6. Evaluar desempeño de los materiales $\text{Pt/Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$ en media celda para la REH en medio alcalino.

7. Obtener el electrocatalizador Pt/Ni_xMo_{100-x}-C más eficiente para probarlo en un electrolizador alcalino.

III. Antecedentes

El hidrógeno (H_2) se ha distinguido como un portador de energía alternativo para generar energía para fines industriales, domésticos y automotrices.¹¹ El H_2 tiene un gran potencial para cambiar el sector energético del mundo, debido a su alta densidad energética (120 MJ/kg) en comparación con la gasolina (44 MJ/kg) y el gas natural licuado (49.4 MJ/kg).¹² Además, el uso de H_2 puede mitigar los problemas asociados con el uso de combustibles fósiles: CO_2 y otros gases de efecto invernadero.^{13,14}

El H_2 se puede producir a partir del agua mediante varios métodos, en donde destaca la electrólisis. La electrólisis del agua es una tecnología bien desarrollada para la conversión de agua en hidrógeno y oxígeno a bajas temperaturas.¹⁵ La electrólisis se puede distinguir de acuerdo con el tipo de electrolito utilizado en el electrolizador. Las principales tecnologías de electrólisis de agua para producir hidrógeno son en el medio alcalino: la electrólisis alcalina¹⁶ y la electrólisis de la membrana de intercambio de aniones (AEM)¹⁷. En medio ácido: la electrólisis de la membrana de intercambio de protones (PEM).¹⁸

Tabla 1. Principales características de las tecnologías de electrólisis del agua.¹⁹

	Electrólisis a bajas temperaturas		
	Electrólisis alcalina		Electrólisis de intercambio de protones
	Líquido	Membrana de electrolito polimérico	
	Convencional	Sólido alcalino	H^+ PEM
Ion móvil	OH^-	OH^-	H^+
Temperatura ($^{\circ}C$)	20-80	20-200	20-200
Electrolito	Líquido	Sólido (polimérico)	Sólido (polimérico)
Ánodos	Ni, Co, Fe	Basados en Ni	IrO_2 , RuO_2 , $Ir_xRu_{x-1}O_2$
Cátodos	Aleaciones de Ni	Ni, Ni-Fe, $NiFe_2O_4$	Pt/C, MoS_2
Eficiencia (%)	59-70	~80	65-82
Aplicabilidad	Comercial	Laboratorio	Próximo a comercialización

En la **Tabla 1** se ilustran algunas características esenciales de las tecnologías para la generación de hidrógeno. Se puede destacar que en la electrólisis en medio alcalino los electrolizadores catódicos (donde se lleva a cabo la reacción de evolución

de hidrógeno) no necesariamente requieren de PGM para obtener resultados destacables. Por otro lado, la electrólisis en medio ácido sí requiere de cátodos de metal noble para obtener buen desempeño, por ejemplo; electrocatalizadores con contenido de Pt, Ir, Ru, Pd, etc. Esto es una gran desventaja al ser metales escasos en la naturaleza. En este proyecto surge el reto de sintetizar nanomateriales con gran actividad catalítica en la REH en medio alcalino con nula carga de PGM (metales del grupo del platino, por sus siglas en inglés), o bien, con cargas muy bajas de PGM.

3.1 Nanomateriales

Los nanomateriales han surgido como una clase interesante de materiales que tienen una gran demanda para una variedad de aplicaciones prácticas. La longitud de un nanómetro se puede entender con el ejemplo de cinco átomos de silicio o 10 átomos de hidrógeno alineados, lo que equivale a un nanómetro. Los materiales se definen como nanomateriales si su tamaño o una de sus dimensiones está en el intervalo de 1 a 100 nm. Actualmente, dichos materiales se usan en dispositivos electrónicos, revestimientos de superficies, pinturas resistentes, cosméticos, remediación de contaminantes, equipos deportivos, sensores, dispositivos de almacenamiento y generación de energía.²⁰

3.2 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas se han estudiado exhaustivamente para muchas aplicaciones, como lo es en el área de catálisis, porque las nanopartículas metálicas muestran propiedades únicas que son diferentes del estado ordinario.²¹ El tamaño de las nanopartículas es un parámetro crucial para las estructuras y al ajustar este parámetro se controlan una variedad de propiedades que influyen directamente en la actividad catalítica, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno y la conductividad iónica.^{22,23}

Además, es importante mencionar que el tamaño de las partículas afecta el comportamiento de fase de los metales; por ejemplo, las temperaturas de transición

de fase, como el punto de fusión, se alteran significativamente al disminuir el tamaño del material.^{24,25}

3.2.1 Nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas bimetálicas están compuestas por dos metales diferentes, y han detonado mayor interés que las estructuras monometálicas tanto desde el punto de vista científico como tecnológico.²⁶ Los metales que los constituyen y su tamaño nanométrico determinan las propiedades de las nanopartículas bimetálicas, estas se sintetizan mediante la combinación de diferentes arquitecturas de nanopartículas metálicas. Las propiedades de estos nanomateriales pueden diferir de las de las partículas elementales puras e integran efectos ópticos, electrónicos, térmicos y catalíticos únicos que dependen del tamaño.²⁷

Por medio de la bimetalización, las propiedades catalíticas de las nanopartículas resultantes se pueden optimizar en gran medida, lo que puede no lograrse mediante el uso de catalizadores monometálicos. En la gama de catalizadores bimetálicos, el efecto electrónico asume un papel importante que describe la transferencia de carga. La aleación de los elementos constituyentes puede dar lugar a cambios estructurales de las nanopartículas bimetálicas. En **la Figura 1** se muestra algunos de los posibles arreglos estructurales que pueden obtenerse con nanopartículas bimetálicas.

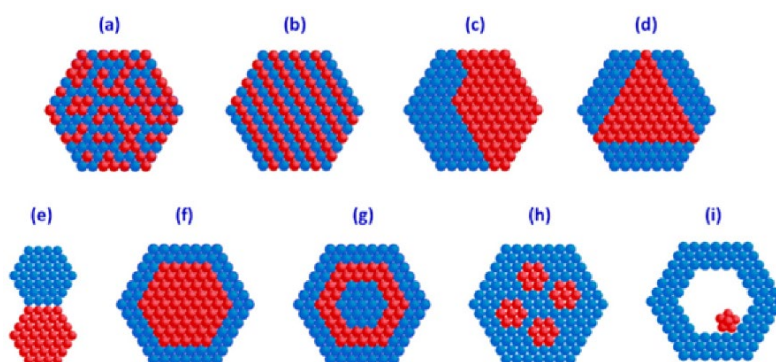


Figura 1. Estructuras de nanopartículas bimetálicas: a) aleaciones mixtas; b) aleaciones; c) subclústeres con dos interfaces; d) subgrupos con tres interfaces; e) subgrupos con pequeños enlaces; f) nanopartículas núcleo cubierto; g) nanopartículas de núcleo cubierto de múltiples capas; h) material de núcleo pequeño múltiple recubierto por un material de cubierta única, i) núcleo móvil dentro de un material de cubierta hueca.²⁸

3.3 Catálisis

La catálisis es un proceso que reduce la energía de activación, lo que lleva a una reacción que puede completarse sin el aporte de energía externa, lo cual es un aspecto que cada vez toma mayor importancia. En particular, para ser más eficientes, las reacciones deben ocurrir en condiciones en las que predominen temperaturas y presiones más bajas. Esto no sólo aumenta la eficiencia, sino también disminuye ampliamente los costos a gran escala en sus respectivos procesos. Entre una amplia gama de catalizadores, los nanocatalizadores derivados de nanopartículas aparecen como excelentes alternativas a los catalizadores convencionales debido a su excelente superficie, robustez y estabilidad.²⁹

3.4 Electrocatalisis

La electrocatalisis es un proceso catalítico que implica la oxidación o la reducción de especies mediante la transferencia directa de electrones.³⁰ Los electrocatalizadores son aquellos materiales que aceleran las reacciones electroquímicas que suceden en la superficie de los electrodos o en las interfaces sólido/líquido. Para uso experimental, la actividad, el costo, la durabilidad y la estabilidad de los electrocatalizadores son de suma importancia. A su vez, también es necesario un soporte del catalizador que pueda poseer alta superficie para la dispersión catalítica, gran estabilidad química en diversos electrolitos y buena conductividad electrónica.³¹ Actualmente, existe una amplia gama de aplicaciones de los electrocatalizadores, donde la reacción de evolución de hidrógeno (REH), la reacción de evolución de oxígeno (REO), la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), dan lugar a distintas reacciones electroquímicas tecnológicas en áreas como: electrosíntesis orgánica, sensores, celdas de combustible, preparación de baterías, electrolizadores, entre otros.^{32,33}

3.5 Reacción de evolución de hidrógeno (REH)

La reacción de evolución de hidrógeno (REH), es uno de los procesos electrocatalíticos más estudiados. Es la reacción catódica en la división electroquímica

del agua. La REH implica la adsorción de hidrógeno en la superficie del electrodo y como la energía de adsorción depende de la naturaleza de los materiales de los electrodos utilizados, también lo hace la cinética de REH.³⁴ Sin embargo, aún existen tres aspectos catalíticos que han limitado la producción electroquímica de hidrógeno durante los últimos años, como lo son:

- a) la eficiencia en la operación está por debajo de los límites termodinámicos para la reacción de división del agua (1.223 V);
- b) el tiempo de vida útil de los materiales de los electrodos es demasiado corta;
- c) la falta de materiales que puedan sustituir a los metales del grupo del platino.

En la actualidad, se disponen de diversas combinaciones de metales (Pt, Pd, Ir, Ru, Ni), aleaciones metálicas, sustratos con metales de transición (Ni, Co, Fe, Mn), hidróxidos, fosfuros, carburos y sulfuros de metales de transición que se utilizan para catalizar la conversión de H_3O^+ (medio ácido) y H_2O (medio alcalino) en H_2 .³⁵

En la **Figura 2** se muestra el gráfico tipo volcán Sabatier, el cual representa la energía de enlace M-H vs. sus densidades de corriente de intercambio para la adsorción y desorción de H en distintos metales. Se puede ver que los metales nobles, o bien, metales del grupo del platino (PGM) se encuentran en la posición más alta en el gráfico, lo que indica la energía de enlace óptima M-H y altas densidades de corriente de intercambio (J_0). Por otro lado, los catalizadores a base de metales que se encuentran en la izquierda del gráfico como Ni, Co, Fe, y Cu tienen una energía de enlace baja con el hidrógeno, mientras que los metales que están a la derecha del gráfico como Mo, W, Ti y Nb tienen una energía de enlace con el hidrógeno mayor lo cual dificulta el desprendimiento de hidrógeno.³⁶

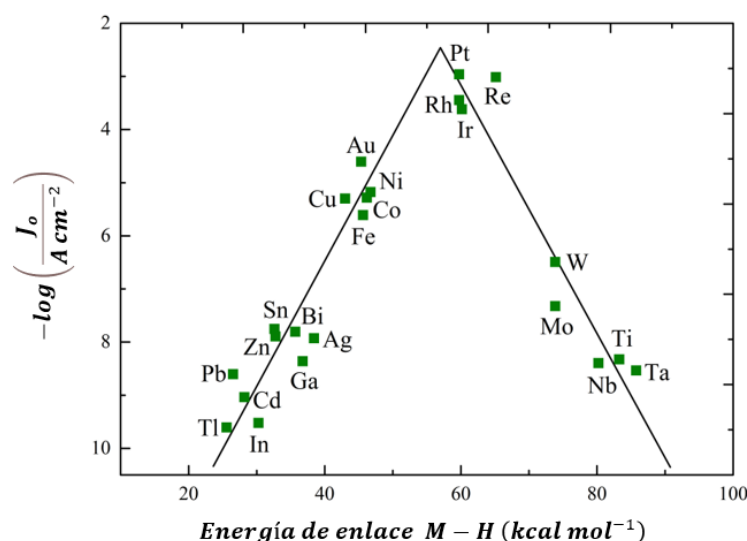


Figura 2. Gráfico tipo volcán de metales para la REH en términos de energía de enlace M-H y logaritmo de la densidad de corriente de intercambio.³⁷

3.5.1 Mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno

Hay una gran cantidad de propuestas teóricas y experimentales que se han centrado en el mecanismo de la REH en medios ácidos y alcalinos. A continuación, se describirá las reacciones que conlleva cada etapa de la REH.

Para la REH en medio ácido hay tres etapas (**Tabla 2**). En la primera etapa (Volmer) el hidrógeno se adsorbe en la superficie del electrodo debido a la reacción entre el electrón y el protón, llamada adsorción electroquímica de hidrógeno. En la segunda etapa (Heyrovsky) se produce una reacción de desorción, es decir, se obtiene hidrógeno molecular mediante la reacción entre el electrón, el protón y el hidrógeno adsorbido. Por último (etapa Tafel) el H_2 se genera mediante una combinación de dos hidrógenos adsorbidos (H^*) en la superficie del material.

En medio alcalino el proceso parte con la reducción del agua en H^* y OH^- (etapa Volmer). En el segundo paso, otra molécula de agua se disocia en H^* y OH^- ; simultáneamente, dos H^* atómicos se combinan para formar H_2 (etapa Heyrovsky), mientras que la etapa Tafel no mantiene cambios en comparación con el medio ácido.³⁸ La cinética de la reacción puede seguir el mecanismo Volmer-Tafel o Volmer-Heyrovsky como se muestra en la **Tabla 3**.

Tabla 2. Reacciones de REH en medios ácidos y pendientes de Tafel.

Reacción	Medio ácido	Pendiente Tafel
Etapa Volmer	$H^+ + e^- \rightarrow H^*$	120 mV dec ⁻¹
Etapa Heyrovsky	$H^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2$	40 mV dec ⁻¹
Etapa Tafel	$2H^* \rightarrow H_2$	30 mV dec ⁻¹

Tabla 3. Reacciones de REH en medios alcalinos y pendientes de Tafel.

Reacción	Medio alcalino	Pendiente Tafel
Etapa Volmer	$H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^-$	120 mV dec ⁻¹
Etapa Heyrovsky	$H^* + H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H_2$	40 mV dec ⁻¹
Etapa Tafel	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$	30 mV dec ⁻¹

Los mecanismos Volmer-Tafel y Volmer-Heyrovsky se presentan en la **Figura 3** ya sea en un medio ácido o en medio alcalino. La **Figura 3 a y b** representan los mecanismos Volmer-Tafel y Volmer-Heyrovsky en medio ácido. El mecanismo Volmer-Tafel (**Figura 3 a**) se lleva a cabo bajo la reducción de un protón en el sitio activo de la superficie del electrocatalizador, seguida de otra reducción en la superficie del material para recombinar los dos protones previamente adsorbidos para formar H₂. En cuanto al mecanismo Volmer-Heyrovsky (**Figura 3 b**), también se reduce un protón en la superficie del electrocatalizador y posteriormente se reduce otro protón para atacar el hidrógeno previamente adsorbido para formar una molécula de H₂. Por otro lado, los mecanismos previamente mencionados también actúan en medio alcalino. El mecanismo Volmer-Tafel (**Figura 3 c**) parte de la disociación de la molécula del agua y se adsorbe un átomo de hidrógeno en la superficie del material, seguida de otra disociación de la molécula de agua para adsorber otro átomo de hidrógeno y formar la molécula de H₂. Para el mecanismo Volmer-Heyrovsky (**Figura 3 d**) se reduce el H₂O en la superficie activa del catalizador y se adsorbe un átomo de hidrógeno, posteriormente se vuelve a reducir la molécula de H₂O y el nuevo hidrógeno atómico ataca al hidrógeno previamente adsorbido para formar una molécula de H₂.³⁹

Cuando las reacciones de Volmer, Heyrovsky o Tafel dominan el proceso de la reacción de evolución de hidrogeno (REH), el valor correspondiente a la pendiente de Tafel es 116, 38 y 29 mV dec⁻¹, respectivamente. Además, los valores de pendientes Tafel más pequeños (cercano a 30 mV dec⁻¹) están asociados con una cinética de reacción más rápida (bajo el mecanismo Tafel-Volmer), y para pendientes Tafel altas (valores alejados de 30 mV dec⁻¹) se sigue un mecanismo Volmer-Heyrovsky asociado a una cinética más lenta. Otro parámetro importante es la densidad de corriente de intercambio (J_0), el cual indica el sobrevoltaje necesario para alcanzar una determinada corriente (entre mayor sea J_0 se requerirá menos sobre voltaje) .⁴⁰

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

Donde η es el sobrevoltaje, a es el logaritmo de la densidad de corriente de intercambio ($\log J_0$) y b es la pendiente Tafel (parámetro que determina el mecanismo de reacción).

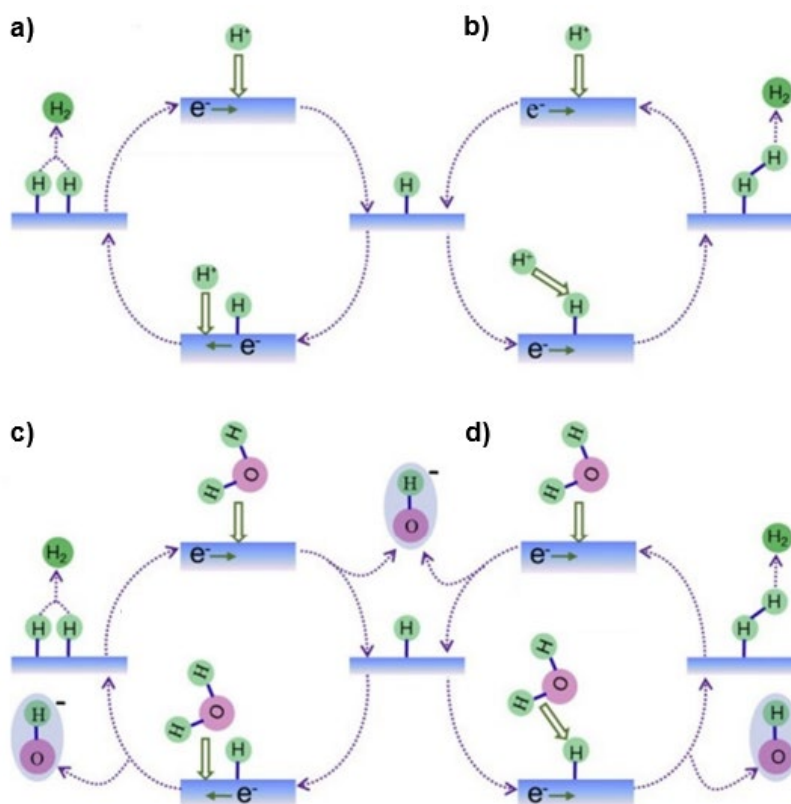


Figura 3. Mecanismos de reacción en la REH. En medio ácido a) Volmer-Tafel y b) Volmer-Heyrovsky; en medio alcalino c) Volmer-Tafel y d) Volmer-Heyrovsky. ³⁸

3.5.2 Efecto del soporte para la REH

La cinética de la REH también está influenciada por el material que soporta las nanopartículas metálicas del catalizador. Los soportes para electrocatalizadores ejercen un papel estratégico para la mejora de la actividad catalítica de la REH. El material que funge como soporte ayuda a la distribución uniforme de las nanopartículas, para mejorar el área electroquímicamente activa (ECSA, por sus siglas en inglés) de las nanopartículas.⁴¹ El soporte del catalizador se muestra como un intermediario en la ruta de transporte de electrones hacia el catalizador y desde el catalizador. Para que cualquier material sea considerado como soporte de catalizador, debe cumplir con características esenciales como por ejemplo: (i) una superficie apta para la dispersión de nanopartículas, (ii) buena conductividad electrónica, (iii) estabilidad electroquímica (resistente a la corrosión), (iv) buena integración entre el metal y el soporte, y (v) porosidad del nanomaterial.³⁶

3.6 Electrocatalizadores basados en NiMo para la REH

En estudios de la electrólisis del agua en medio alcalino, el Ni metálico es aplicado en distintos materiales como electrocatalizador para la REH debido a su alta actividad catalítica, rentabilidad y formidable estabilidad.^{42,43} Los avances de la investigación han determinado cuestiones del mecanismo de la REH en los años recientes. Al describir correlaciones lineales entre las energías de enlace de los intermedios, el diagrama tipo volcán que se ilustra en la **Figura 4** el cual muestra la $|\Delta GH^*|$ para diferentes metales. Parson⁴³ sugirió que para alcanzar una j_0 máxima el valor óptimo de la energía libre de adsorción de hidrógeno ($|\Delta GH^*|$) debe ser alrededor de cero. Entre los metales de transición, el valor de $|\Delta GH^*|$ del Ni es el más cercano a cero, lo que demuestra que el Ni es un metal prometedor para ser implementado en síntesis de nanomateriales para aplicarlos como electrocatalizadores en la REH.⁴⁴

Por lo regular, el máximo del gráfico tipo volcán corresponde a la velocidad de reacción más alta para la REH. Por lo tanto, es factible que la energía de unión de los intermedios se ubique cerca del pico del volcán mediante el diseño racional de

catalizadores para maximizar la adsorción de hidrógeno en la REH. El conglomerado de nanomateriales a base de Ni se consideran como uno de los más eficientes para optimizar la interacción con los sitios activos, debido al aprovechamiento de sus propiedades estructurales y sinergia. En el tiempo actual, se utilizan diversas estrategias, como el método de plantilla de reducción de sal de níquel y deposición electroquímica sobre diferentes sustratos, para fabricar Ni metálico a nano escala con un alta área superficial, numerosos sitios activos y buena conductividad, mejorando así el rendimiento catalítico. Por ejemplo, cargar nanopartículas de Ni sobre carbono poroso puede mejorar la conversión y desorción de hidrógeno en la superficie del catalizador, lo que no sólo previene la acumulación de partículas, sino que también favorece a la sinergia de la actividad catalítica.⁴⁵

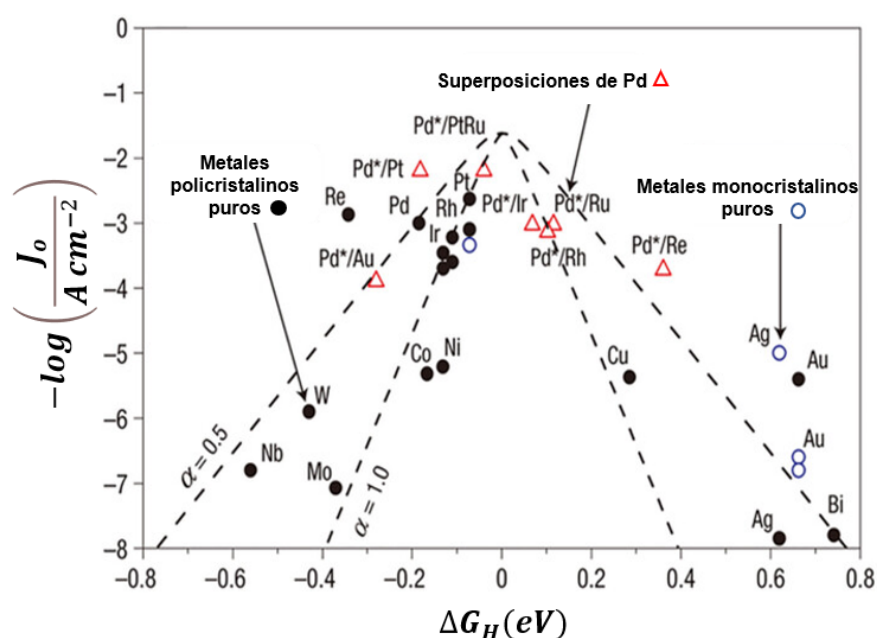


Figura 4. Gráfico tipo volcán para REH catalizada por varios metales puros y capas superpuestas de metal.⁴⁶

Das y colaboradores, sintetizaron nanobarras a base de Ni y Mo mediante el método de hidrotermal, tal y como se ilustra en la **Figura 5**. Partiendo de una relación atómica 4:1 de Ni y Mo, respectivamente; los precursores metálicos fueron disueltos en cierto volumen de agua y dispersados para después depositarlos en un reactor de hidrotermal y enseguida dar tratamiento térmico en un horno a una temperatura de

150 °C durante 6 horas para obtener un precipitado de un óxido mixto (NiMoO_4) con morfología de barras, el precipitado que obtuvieron fue recuperado y secado para dar tratamiento térmico en un horno tubular con atmósfera reductora de una mezcla gaseosa de N_2/H_2 (95:5) a 500 °C durante 2 horas para obtener MoNi_4 soportado en MoO_2 .⁴⁷

Posteriormente sulfuraron el material $\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2$ con molibdato de amonio tetrahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ y tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). El material y los precursores fueron disueltos nuevamente previo a introducirlos en un reactor hidrotermal y tratarlos a 180 °C durante 24 horas en un horno. El producto que obtuvieron lo recuperaron y lo secaron para obtener un polvo nanohíbrido de $\text{MoS}_2:\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2$. Finalmente, lo analizaron en microscopia electrónica de barrido de emisión de campo y difracción de rayos X, tal y como se presenta en la **Figura 6 a-d** y **Figura 6 e**, respectivamente.

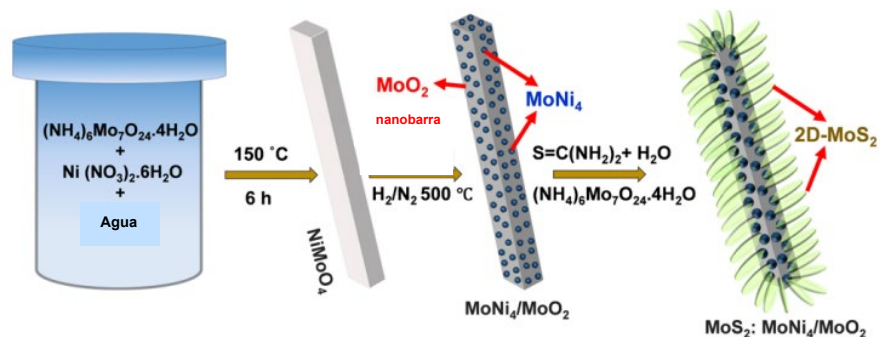


Figura 5. Esquema de síntesis de $\text{MoS}_2:\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2$.⁴⁷

Las **Figuras 6 a** y **b** ilustran que los nanocristales formados de MoNi_4 quedan sobre la barra de MoO_2 , y una vez que sulfuraron el material obtuvieron la nanoestructura híbrida $\text{MoS}_2:\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2$ donde MoS_2 termina haciendo una especie de recubrimiento con apariencia de hoja sobre la barra de $\text{MoNi}_4/\text{MoO}_2$ (**Figura c** y **d**).

Por otra parte, se llevaron a cabo análisis de XRD como se muestra en la **Figura 6 e**, donde examinaron MoS_2 y determinaron los siguientes planos cristalinos (002), (004), (110), (013), y (008) que corresponden a los picos 14.04, 28.76, 33.42, 39.66, y

59.02°, respectivamente. Los picos de MoS₂ y sus posiciones sugieren la formación de 2H-MoS₂ (JCPDS No. 98-001-8125). De igual manera examinaron las nanobarras de MoNi₄/MoO₂ y obtuvieron señales a valores de 31.0, 43.92, 51.16, 54.40, 56.24, y 75.32° que corresponden a los planos cristalinos de (020), (121), (002), (031), (112), y (512) de MoNi₄, respectivamente. También lograron observar algunos picos de XRD en 26.22, 36.72, 49.98, 53.17, y 63.42°, que concordaron con los planos cristalinos (110), (112), (221), (121) y (223) del MoO₂ metálico (JCPDS No. 98-001-7724). El patrón de difracción de la nanoestructura híbrida de MoS₂:MoNi₄/MoO₂ concordó con las señales de 2H-MoS₂ y MoNi₄/MoO₂.

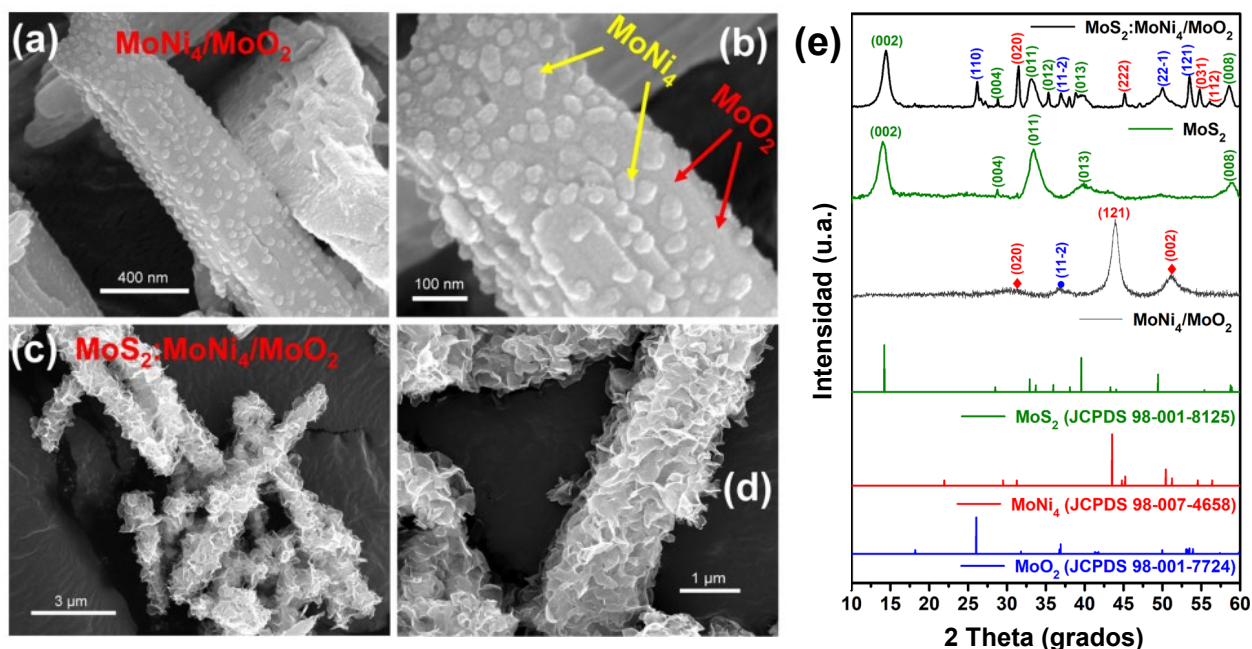


Figura 6. Micrografías de FESEM de: a-b) MoNi₄, c-d) MoS₂:MoNi₄/MoO₂ y e) patrones de XRD. ⁴⁷

Los rendimientos electrocatalíticos en la REH de todos los catalizadores se evaluaron a partir de los gráficos de polarización que se muestran en la **Figura 7 a** para estimar el sobrevoltaje requerido para alcanzar una corriente de -10 mA cm⁻², donde los valores para papel de grafito, carbón vulcan, MoS₂, MoNi₄/MoO₂,

MoS₂:MoNi₄/MoO₂ y Pt (electrodo de metal de Pt) fueron de 610, 501.6, 226.7, 147.0, 155.6, y 19.2 mV respectivamente, indicando una tendencia (menor sobrevoltaje) desde el carbón solo hasta la incorporación de los metales en la REH. La **Figura 7 b** muestra las gráficas de Tafel donde se presenta que el Pt tuvo una pendiente Tafel de 34 mV dec⁻¹ siendo el material que tuvo una cinética más rápida. Para el papel grafito, carbón vulcan, MoS₂, MoNi₄/MoO₂, y MoS₂:MoNi₄/MoO₂ obtuvieron valores de 253, 215, 106, 130, and 67 mV dec⁻¹, respectivamente. De todos los materiales MoS₂:MoNi₄/MoO₂ exhibió una pendiente más pequeña, lo cual sugiere el mecanismo de reacción Volmer-Heyrovsky.

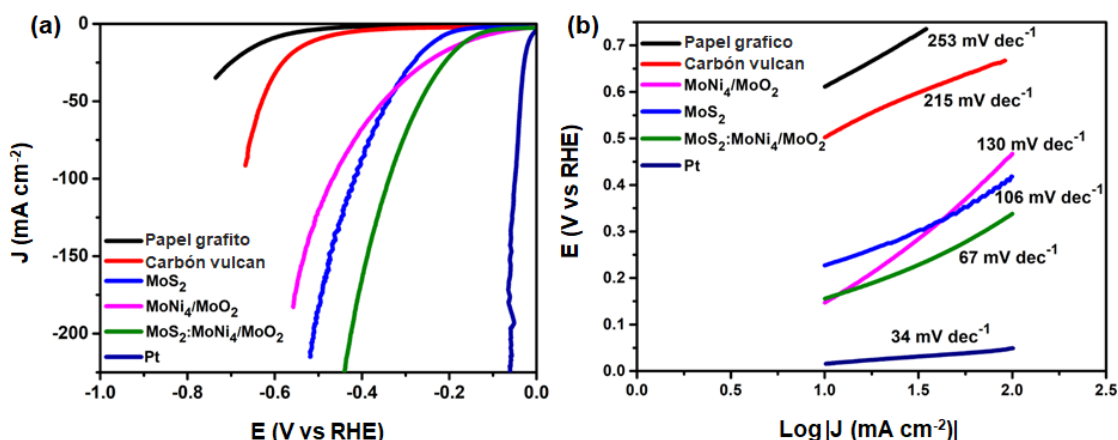


Figura 7. a) Evaluación del desempeño de los materiales en la REH en KOH 1.0 M y b) pendientes Tafel.⁴⁷

Lo destacable de este trabajo es la influencia que tiene MoS₂ sobre la nanobarra de MoNi₄/MoO₂ en cuanto a la reducción de la pendiente de Tafel (favorecimiento a la cinética de reacción), desde 130 mV (sin MoS₂ en MoNi₄/MoO₂) hasta 67 mV dec⁻¹.

En otro estudio, He y colaboradores sintetizaron un nanocatalizador trimetálico basado en PtNiMo-C en donde modificaron la estructura electrónica y la estructura de la aleación mediante la introducción de una solución saturada de KCl, esto mediante un tratamiento térmico de un solo paso. Primeramente, los precursores metálicos (acetilacetato de platino, acetilacetato de níquel y acetilacetato de molibdeno) y fuente de carbono fueron disueltos en una solución acuosa de KCl, seguido

ultrasonificación y agitación magnética hasta que lograron una mezcla homogénea. Luego, incorporaron la solución en un barquillo de porcelana para dar tratamiento térmico en un horno a 280 °C durante 2 horas con un flujo constante de N₂.

En las **Figuras 8 a y c** se ilustran micrografías TEM a baja y alta resolución donde claramente se ven depositadas las nanopartículas de PtNiMo en la fuente de carbono con un tamaño de partícula promedio de 1.3 ± 0.3 nm según lo reportado en el histograma (**Figura 8 d**). De acuerdo con los patrones de XRD (**Figura 8 b**) se muestra que la aleación PtNiMo exhibe 3 señales intensas que indexan perfectamente a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) del Pt (PDF# 65–2868).

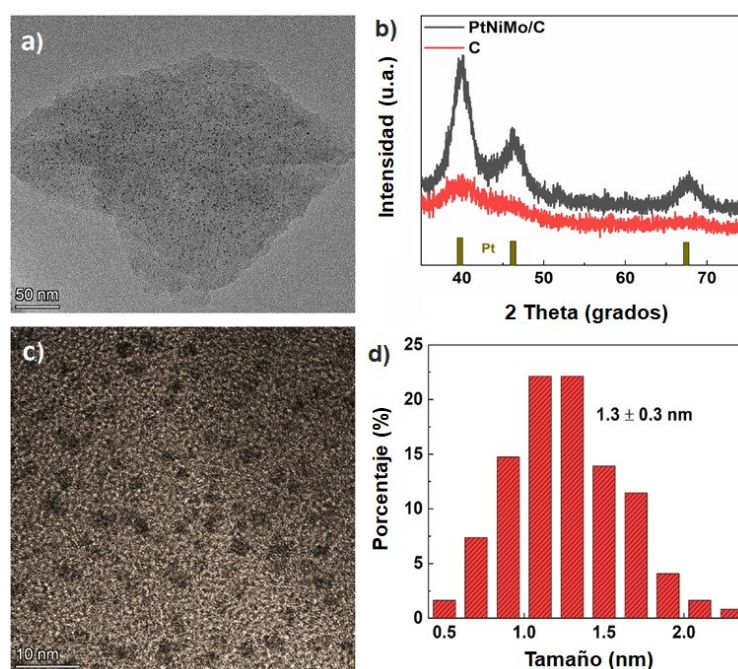


Figura 8. Análisis fisicoquímico de la aleación PtNiMo. a) Micrografía TEM a baja resolución, b) patrón de XRD, c) micrografía TEM a alta resolución y d) histograma de distribución de tamaño promedio de partícula.⁴⁸

Para identificar el ambiente químico del electrocatalizador PtNiMo utilizaron espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estos He y colaboradores lograron confirmar la presencia de Pt, Ni y Mo en la aleación (**Figura 9 a**). En la **Figura 9 b**

presentan la deconvolución de dos conjuntos de los estados del Pt, donde un conjunto ubicado en 71.4 y 74.6 eV se lo asignan a Pt^0 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, y el otro conjunto en 72.6 y 75.9 eV los relacionan con Pt^{2+} 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, respectivamente. Los espectros de XPS Ni 2p_{3/2} (**Figura 9 c**) fueron ajustados a tres señales que se ubicaron en 860.8, 855.6 y 852.9 eV, las concordaron con el pico del satélite, Ni^{2+} y Ni^0 , respectivamente. Concluyen que hay coexistencia de especies de Ni metálico y bivalente en la aleación PtNiMo. Por último, la **Figura 9 d** muestra los espectros XPS de Mo 3d_{3/2} y 3d_{5/2} del nanomaterial PtNiMo, donde detectaron que los dos picos situados en 235.3 y 232.2 eV corresponden a Mo^{6+} 3d_{3/2} y Mo^{6+} 3d_{5/2}, respectivamente, en la cual detectaron presencia de Mo en la aleación PtNiMo.⁴⁸

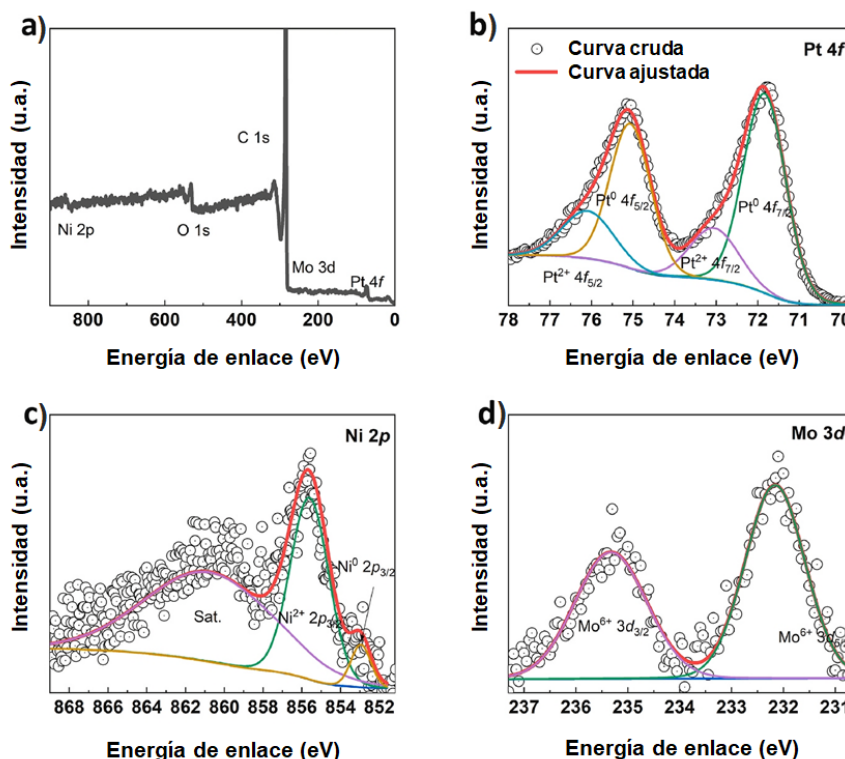


Figura 9. Espectros XPS del material PtNiMo. a) Estudio elemental, b) Pt 4f, c) Ni 2p y d) Mo 3d.⁴⁸

El rendimiento electrocatalítico del electrocatalizador PtNiMo se evaluó en un sistema de tres electrodos en una solución acuosa de KOH 1.0 M. A modo de

comparación, los catalizadores de aleación de PtNi y PtMo que también fueron sintetizados mediante el mismo método que el material PtNiMo, y fueron evaluados en las mismas condiciones junto con el catalizador comercial de Pt-C. Como se muestra en la **Figura 10 a** la curva de voltamperometría de barrido lineal (VBL) del catalizador PtNiMo exhibe un sobrepotencial bajo de 39 mV vs RHE (para alcanzar la densidad de corriente de -10 mA cm^{-2}), que es mucho más pequeño con respecto al sobrevoltaje del resto las aleaciones PtNi (76 mV vs RHE), PtMo (138 mV vs RHE) y el catalizador comercial de Pt/C (61 mV vs RHE). Por otro lado, la **Figura 10 b** presenta las pendientes Tafel de los materiales analizados en la REH donde se muestra que la aleación PtNiMo tiene una pendiente Tafel baja (31 mV dec^{-1}), lo cual indica que la cinética de la reacción es más rápida, y el resto de los materiales exhiben valores de 41, 52 y 129 mV dec^{-1} (Pt-C, PtNi-C y PtMo-C, respectivamente). Esto indica que el material PtNiMo sigue un mecanismo de reacción Tafel-Volmer y que la cinética del material demuestra desempeño en medios alcalinos.⁴⁸

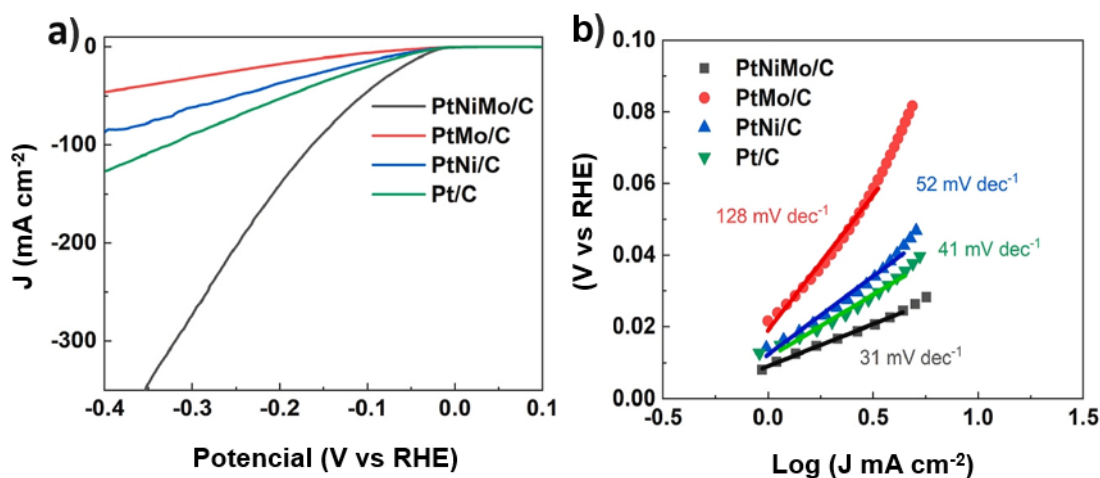


Figura 10. Rendimiento electrocatalítico en la REH de PtNiMo, PtNi, PtMo y Pt/C comercial en medio alcalino. a) Curvas de polarización y b) gráficas de Tafel.⁴⁸

Los materiales mesoporosos han estado teniendo gran relevancia en el área de los electrocatalizadores, sobre todo en la reacción de evolución de hidrógeno y a la reacción de oxidación de hidrógeno. Jinwoo Lee y colaboradores⁴⁹ sintetizaron carbones mesoporosos (CMK-3 y MSUF-C), que fueron utilizados para soportar una

carga metálica de Ni y Mo bajo una relación atómica de 91:9 que fue lo que mejor les resultó en la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en medio alcalino. La **Figura 11** muestra un esquema general de la síntesis de los electrocatalizadores, pero de manera previa sintetizaron los soportes CMK-3 y MSUF-C siguiendo la síntesis propuesta por Lee y colaboradores ⁵⁰, bajo ciertas modificaciones. Una vez que obtuvieron los soportes carbonáceos los doparon con nitrógeno usando urea bajo un tratamiento térmico ⁵¹, luego incorporaron la carga metálica de los precursores metálicos ($(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ y $(\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O})$) mediante la impregnación húmeda incipiente ⁵². Finalmente trataron térmicamente el material en un horno tubular con una mezcla de gas Ar/ H_2 (95:5) durante 4 horas a 550 °C para obtener NiMo/N-MSUF-C y NiMo/N-CMK-3.

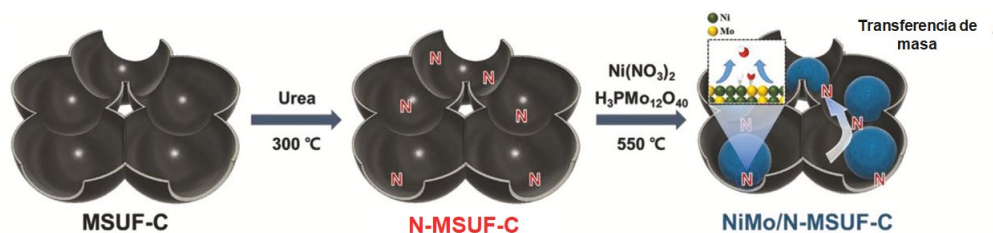


Figura 11. Representación esquemática de la síntesis de NiMo/N-MSUF-C. ⁴⁹

En la **Figura 12 a y b** se muestran las imágenes TEM de los materiales NiMo/N-MSUF-C y NiMo/N-CMK-3, respectivamente. Donde se logra observar que las nanopartículas esféricas de NiMo (tamaño de 15 nm) están cargadas principalmente en los poros internos de los soportes carbonáceos. Además, se confirmó que las nanopartículas de NiMo se incorporaron en su mayoría en poros pequeños.

En cuanto a los patrones de difracción de XRD (**Figura 12 c**) mostraron solo la fase cúbica centrada en las caras (FCC) del Ni, demostraron que su constante de red aumentó con la introducción de Mo. El tamaño de cristal promedio fue de 8.8 nm.

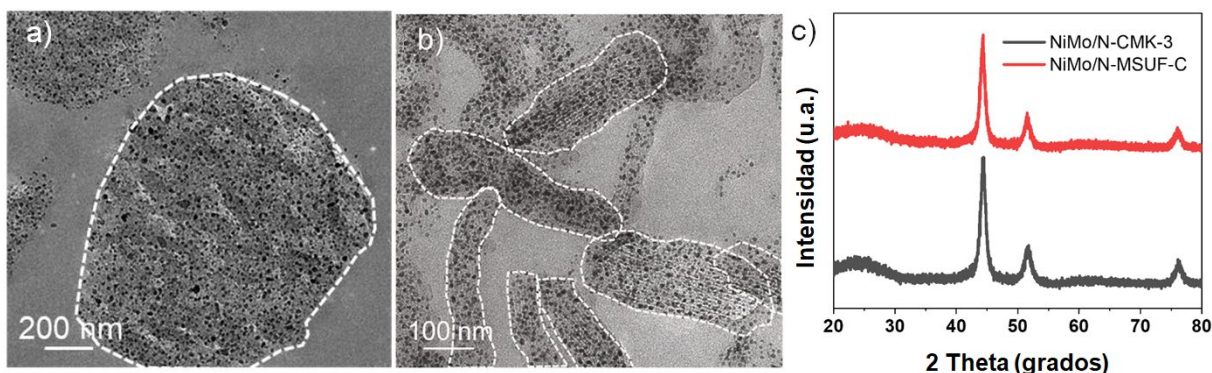


Figura 12. Micrografías TEM de: a) NiMo/N-MSUF-C y b) NiMo/N-CMK-3; c) patrón de XRD de NiMo/N-MSUF-C y NiMo/N-CMK-3.⁴⁹

Los materiales fueron evaluados por análisis BET para determinar el área superficial mediante isothermas de adsorción/desorción de N₂ (**Figura 13 a y b**), donde obtuvieron áreas superficiales de 895, 670, 605 y 540 m² gr⁻¹ para N-CMK-3, NiMo/N-CMK-3, N-MSUF-C y NiMo/N-MSUF-C, respectivamente. Además, NiMo/N-MSUF-C muestra tamaños de poro de 3.5 y 21 nm, mientras que NiMo/N-CMK-3 muestra tamaño de poro 3.5 nm, tal y como se ilustra en la distribución de tamaño de poro del método BJH (**Figura 13 c**).

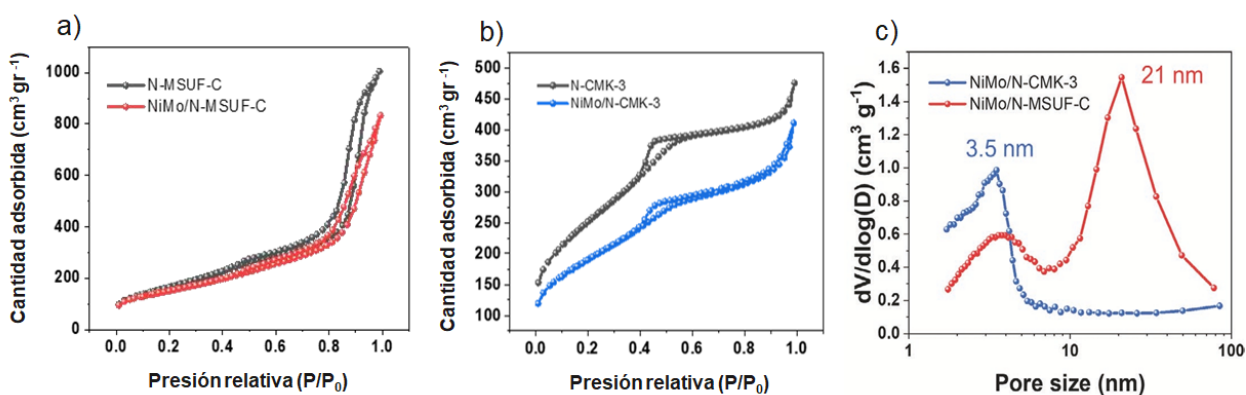


Figura 13. Isothermas de adsorción-desorción de: a) N-MSUF-C y NiMo/N-MSUF-C, b) N-CMK-3, NiMo/N-CMK-3; y c) distribución de tamaño de poro del método BJH.⁴⁹

Posteriormente realizaron una cronoamperometría en un electrodo de disco rotatorio para evaluar la actividad en la ROH de los catalizadores NiMo/MSUF-C y

NiMo/N-MSUF-C en un sistema típico de tres electrodos en KOH 0.1 M (**Figura 14 a**), para analizar el efecto del dopaje. El NiMo/N-MSUF-C exhibió una alta actividad catalítica para la ROH con una densidad de corriente de 0.92 mA cm^{-2} a un sobrepotencial de 0.05 V, mientras que NiMo/MSUF-C exhibió una baja densidad de corriente de 0.5 mA cm^{-2} al mismo sobrepotencial. Las curvas polarización de NiMo/N-MSUF-C se vieron afectadas por la velocidad de rotación (**Figura 14 b**). A medida que incrementaba la velocidad de rotación, se facilitaba el transporte de masa de H_2 y aumentaba la densidad de corriente.

Finalmente, NiMo/N-MSUF-C y NiMo/N-CMK-3 fueron evaluados en la ROH bajo las mismas condiciones para analizar la influencia del soporte, donde NiMo/N-CMK-3 mostró casi la misma actividad catalítica que NiMo/N-MSUF-C (**Figura 14 c**), en la que la densidad de corriente fue de 0.9 mA cm^{-2} con un sobrepotencial de 0.05 V.

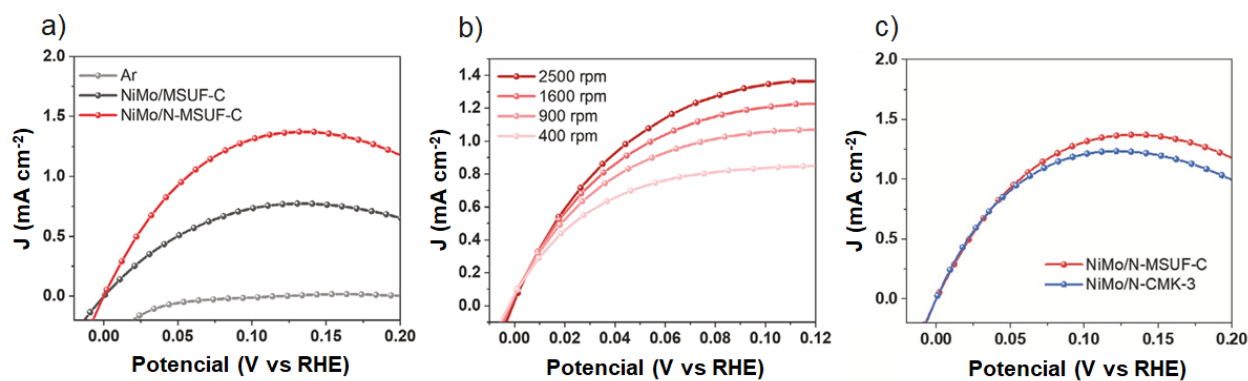


Figura 14. a) Cronoamperometría de NiMo/MSUF-C y NiMo/N-MSUF-C en KOH 0.1 M saturado con H_2 , b) ROH de NiMo/N-MSUF-C a diferentes velocidades de rotación y c) cronoamperometría de NiMo/N-CMK-3 y NiMo/N-MSUF-C. ⁴⁹

En resumen, los autores llegaron a las siguientes conclusiones: la fuerte interacción entre la aleación NiMo y N en N-MSUF-C alteran la estructura electrónica de NiMo hacia energías de unión óptimas para H y OH. Los poros grandes en N-MSUF-C facilitan la difusión de los iones OH^- en la capa de catalizador, y de esta forma aumenta la densidad de corriente limitante, que es mayor en comparación con la de NiMo/N-CMK-3.

3.7 Hipótesis

Esta reportado que materiales basados en NiMo presentan buena actividad electrocatalítica para la REH por lo que la incorporación de una carga metálica de Pt baja podría incrementar su actividad electrocatalítica y competir con el electrocatalizador de Pt-C comercial (20% Pt).

IV. Experimental

En esta sección se detallarán aquellos aspectos relacionados con los materiales, reactivos y equipos para llevar a cabo la síntesis, seguido de las metodologías para sintetizar materiales $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$, y así poder determinar propiedades de los electrocatalizadores por medio de diversas técnicas de caracterización fisicoquímica y/o electroquímica.

4.1 Equipos

- Horno tubular (Thermo Scientific®, TF55035A-1)
- Agitador de placas calefactoras (Thermo Scientific®, SP88854100)
- Reactor tipo autoclave de acero inoxidable (Parr Instruments Company®, RACI)
- Bomba de vacío (Welch®, 2567B-50)
- Difractómetro de rayos X (Bruker®, D8 Advance)
- Microscopio electrónico de emisión de campo (JEOL®, JSM-7800F)
- Microscopio electrónico de barrido (TESCAN®, VEGA3)
- Caja seca (Labconco®)
- Campana de extracción de humos (Lumistell®, CXE-180)
- Potenciostato/Galvanostato (Basi®, EC Epsilon y Biologic VMP-300, Biologic)
- Baño de ultrasónico (Branson®, CPX3800H)
- Recirculador (Cole-Parmer®, 1211-21)
- Analizador termogravimétrico (TA Instrument®, Q500)
- Balanza analítica (ADAM®, PW254)
- Centrifuga (Cole Parmer®, 1.C2006)
- Mufla (Thermo Scientific®, FD1540M)
- Horno de convección de uso universal (Memmet®, SN110)
- Purificador de agua (Thermo Scientific®, 50131256)
- Cartuchos de intercambio de iones de acero inoxidable (Thermo Scientific®, DI 1500)
- Purificador de osmosis inversa (Rotoplas®, POI-01)

4.2 Materiales y reactivos

- Acetona (C_3H_6O , 99.7%), Fermont
- Ácido clorhídrico (HCl , 37.2%), Fermont
- Ácido nítrico (HNO_3 , 70.29%), Faga Lab
- Nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $\geq 98\%$), Sigma-Aldrich
- Hexacloroplatinato de potasio (K_2PtCl_6 , 99%), Sigma-Aldrich
- Pluronic® P-123, Sigma-Aldrich
- Sílice mesoporosa SBA-15 (tamaño de partícula $<150 \mu m$, tamaño de poro 10 nm, morfología de poro hexagonal), Sigma-Aldrich
- Cloruro de aluminio ($AlCl_3$, $\geq 99\%$), Sigma-Aldrich
- Fluoruro de amonio (NH_4F , $\geq 98\%$), Sigma-Aldrich
- Triglima ($C_8H_{18}O_4$, 99%), Sigma-Aldrich
- Ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$, $\leq 100\%$), Sigma-Aldrich
- Tetraetil ortosilicato ($SiC_8H_{20}O_4$, 98%), Sigma-Aldrich
- Mesitileno (C_9H_{12} , 98%), Sigma-Aldrich
- Agua desionizada (H_2O , Milli-Q)
- Etanol (C_2H_6O , 99%), Fermont
- Metanol (CH_4O , 99%) Faga Lab
- Ácido fluorhídrico (HF , 48-51%), Faga Lab
- Nafion™ 117 ($C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$, 5% en peso), Sigma-Aldrich
- Tubo de cuarzo
- Barquillos de porcelana
- Filtros de membrana de celulosa regenerada (tamaño de poro $0.45 \mu m$, diámetro 47 mm), Whatman®
- Papel filtro #4, Whatman
- Papel para pesar 3x3" (12578-121), VWR
- Carbón ketjenblack (EC-300J), The Fuel Cell Store
- Carbón vulcan (XC-72R), The Fuel Cell Store

- Hidróxido de potasio (KOH, 90%), Sigma-Aldrich
- Argón (línea especial), Grupo INFRA
- Nitrógeno (línea especial), Grupo INFRA
- Mezcla argón/hidrógeno (línea especial, 5% hidrógeno), Grupo INFRA
- Sonda de ultrasonido (VCX 75), Sonic and Materials Inc.

4.3 Síntesis de soportes carbonáceos

Se sintetizaron soportes de carbono mesoporosos denominados CMK-3 y MSUF-C.

4.3.1 Síntesis de CMK-3

Para la síntesis de CMK-3 se tomaron 2 gr de SBA-15 y se agregaron en 67 mL de etanol. A la mezcla se añadieron 3.13 mmol de AlCl_3 . Posteriormente la mezcla fue dispersada en baño ultrasónico por 30 minutos hasta lograr homogenizarse. Una vez terminada la dispersión la mezcla se expuso en un rotavapor hasta obtener un polvo blanco. Finalmente, el producto obtenido fue calcinado en una mufla a una temperatura de 550 °C durante 4 horas.

El material fue impregnado con alcohol furfurílico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$) mediante el método de impregnación incipiente en atmósfera inerte de argón (por cada gramo de material se añadieron 2 mL de alcohol furfurílico). El material se evacuó una hora y después se almacenó en un horno de convección durante 12 horas a una temperatura de 85 °C para polimerizar el material. El compuesto obtenido fue sometido a tratamiento térmico en un horno tubular en atmósfera de argón durante 2 horas a una temperatura de 850 °C.

Finalmente, el material ya calcinado fue depositado en un recipiente de plástico y se le añadió ácido fluorhídrico (HF) al 5% en peso para dejarlo en agitación constante por 4 horas y eliminar la sílice del material. Una vez realizado lo anterior, la mezcla fue centrifugada y filtrada con etanol y agua Milli-Q para obtener CMK-3.

4.3.2 Síntesis de MSUF-C

La síntesis de MSUF-C partió de disolver 4 gr de pluronic P123 en una solución de 150 mL de ácido clorhídrico (HCl) 1.6 N. Una vez disuelto el polímero se añadieron 0.62 mmol de NH_4F y 3.55 mL de trimetilbenceno (C_9H_{12}). Toda la mezcla fue depositada en un matraz bola el cual se adaptó a un condensador y a una parrilla de calentamiento a 40 °C (temperatura de reacción) durante una hora con agitación constante. Enseguida se añadieron 9.3 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS) donde se mantuvo la temperatura de 40 °C, y se dejó reaccionar durante 20 horas. Posteriormente se dio un envejecimiento a la mezcla incrementando la temperatura a 100 °C durante 24 horas. Después del envejecimiento se obtuvo un precipitado de color blanco el cual fue filtrado por numerosas ocasiones con agua Milli-Q. El compuesto fue secado en un horno de convección a 100 °C, finalmente calcinado en una mufla a una temperatura de 500 °C por 8 horas.

Se añadieron 2 gr de material a una solución acuosa de 3.13 mmol de AlCl_3 en 19 mL de agua y se mantuvo en agitación constante por 30 minutos. Luego se filtró para recuperar el polvo y enseguida este fue secado en un horno a una temperatura de 80 °C. Una vez removida la humedad del material, este fue calcinado a 550 °C en una mufla durante 4 horas.

El material fue impregnado con alcohol furfurílico (50% v/v triglima) mediante el método de impregnación de incipiente en atmósfera inerte de argón (por cada gramo de material se añadieron 2 mL de alcohol furfurílico/triglima). El material se evacuó una hora y después se almacenó en un horno de convección durante 12 horas a una temperatura de 85 °C para polimerizar el material. El compuesto obtenido fue sometido a tratamiento térmico en un horno tubular en atmósfera de argón durante 2 horas a una temperatura de 850 °C.

Finalmente, el material ya calcinado fue depositado en un recipiente de plástico y se le añadió HF al 5% en peso para dejarlo en agitación constante por 4 horas y

eliminar la sílice del material. Una vez realizado lo anterior, la mezcla fue centrifugada y filtrada con etanol y agua Milli-Q para obtener MSUF-C.

4.4 Incorporación de nanopartículas metálicas en soportes carbonáceos

Los soportes carbonáceos (CK, CV, NTC y grafeno) fueron utilizados para soportar nanopartículas metálicas (Pt, Ni y Mo). En los próximos apartados se comentará sobre la incorporación de NiMo y PtNiMo en los soportes de carbono.

4.4.1 Incorporación de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}$ a soportes de C (C= CK, CV, NTC y grafeno)

A los distintos alótropos del carbono se le incorporó nanopartículas bimetálicas de NiMo mediante la impregnación húmeda incipiente para evaluar su actividad catalítica en la REH en medio alcalino.

4.4.1.1 Determinación de la relación atómica óptima de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}$ -C

La incorporación partículas de NiMo en el soporte de carbón ketjenblack (CK) se realizó mediante un simple método de impregnación húmeda incipiente (los precursores fueron disueltos en etanol), en donde cada proporción fue incorporada en 60 mg de soporte de carbono para obtener una carga metálica del 40%. La **Tabla 4** muestra las cantidades de reactivo necesarias para adquirir las relaciones atómicas deseadas de Ni y Mo.

Una vez que el material ya fue impregnado, este se seca a temperatura de 60 °C y el polvo obtenido se expone a tratamiento térmico a 550 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en una atmósfera de gas mixto H₂/Ar (5% de H₂) durante 4 horas. Posteriormente se llevan a cabo pruebas catalíticas para la determinar la proporción óptima.

Tabla 4. Proporciones metálicas y cantidades de precursor de Ni y Mo.

Material	Ni (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O (mmol)	H ₃ [P(Mo ₃ O ₁₀) ₄] · x H ₂ O (mmol)
Mo-CK	0.0	0.417
Ni ₁₀ Mo ₉₀ -CK	0.042	0.392
Ni ₃₀ Mo ₇₀ -CK	0.145	0.333
Ni ₅₀ Mo ₅₀ -CK	0.264	0.260
Ni ₇₀ Mo ₃₀ -CK	0.407	0.172
Ni ₈₀ Mo ₂₀ -CK	0.494	0.122
Ni ₈₅ Mo ₁₅ -CK	0.517	0.090
Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	0.587	0.064
Ni ₉₅ Mo ₅ -CK	0.639	0.033
Ni-CK	0.695	0.0

**Figura 15.** Esquema general de síntesis de Ni-CK, Mo-CK y Ni_xMo_{100-x}-CK.

4.4.1.2 Síntesis de Ni_xMo_{100-x}/C (C= CV, NTC y grafeno)

Una vez obtenida la proporción óptima de los metales se repite lo descrito en el apartado **4.6.1.1**, pero con soportes comerciales y soportes sintetizados en el laboratorio.

4.4.2 Incorporación de nanopartículas de Pt en CK

La incorporación de nanopartículas de Pt en CK fue llevado a cabo mediante la técnica de impregnación. En este caso, las distintas cargas de precursor de Pt (**Tabla 5**) fueron disueltas en 7 mL de agua Milli-Q bajo agitación magnética por 2 horas; después de que el precursor se disolvió por completo se añadió el soporte a la solución para dispersar toda la mezcla (precursor, agua y carbón) con una sonda de ultrasonido. Una vez que se homogenizó la mezcla el material fue expuesto nuevamente bajo agitación magnética a una temperatura de 140 °C hasta eliminar toda la humedad posible y después este fue almacenado en un horno de convección a 60°C.

Posteriormente, los materiales fueron depositados en un barquillo de porcelana para someterlos a un tratamiento térmico en un horno tubular con un flujo constante de H₂/Ar (hidrógeno al 5%) para reducir el Pt hasta su estado metálico a una temperatura de 180 °C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹. Finalmente, una vez terminado el tratamiento térmico los materiales fueron lavados en numerosas ocasiones con agua Milli-Q y acetona para poder almacenarlos.

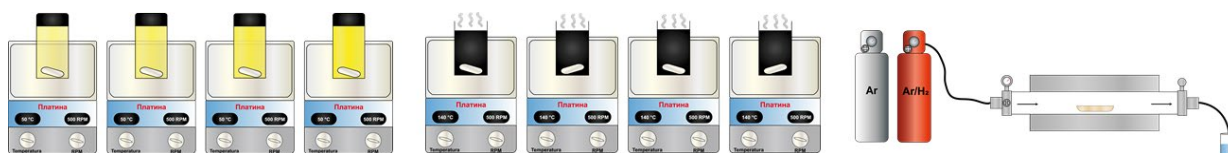


Figura 16. Esquema general de síntesis de Pt-CK.

Tabla 5. Cantidades del precursor de Pt para materiales Pt-CK.

Material	K ₂ PtCl ₆ (mmol)	CK (gr)
1% Pt-CK	0.002	0.03
3% Pt-CK	0.005	0.03
5% Pt-CK	0.009	0.03
10%Pt-CK	0.017	0.03

4.4.3 Incorporación de nanopartículas de Pt en Ni_xMo_{100-x}-C óptimo

La incorporación de las nanopartículas de Pt en el material óptimo a base de Ni_xMo_{100-x}-C se llevó a cabo casi de la misma manera descrita en el apartado **4.4.2** sólo que con la única diferencia de que el material de carbón puro se sustituye por el material Ni_xMo_{100-x}-CK óptimo.

4.5 Caracterización fisicoquímica

Los materiales fueron sometidos a estudios de caracterización fisicoquímica con las técnicas de TGA, SEM y XRD, para determinar cargas metálicas, analizar morfología y fases cristalinas.

4.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

La carga metálica de los materiales se determinó mediante TGA, utilizando un analizador termogravimétrico TA Instrument[®], modelo Q500. Los experimentos se realizaron con muestras de 1 a 2 mg de los materiales Pt-CK desde 25 °C a 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ en una atmósfera de aire con un flujo de 60 mL min⁻¹.

4.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El estudio de la morfología del material fue realizado usando un microscopio electrónico de emisión de campo JEOL[®], JSM-7800F.

4.5.3 Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas de los materiales sintetizados se identificaron mediante un difractómetro de rayos X (Bruker[®], D8 Advance) con una fuente de radiación de CuK_α (λ=1.541). El equipo se configuró en un arreglo típico Bragg-Brentano. Los espectros fueron obtenidos en un intervalo de ángulo desde 10 hasta 60° de 2θ, con un paso de escaneo de 0.005° de 2θ y un tiempo de paso de 0.7 s.

4.6 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los materiales a base de NiMo se realizaron con la asistencia de la voltamperometría cíclica (VC) y la voltamperometría de barrido lineal (VBL) para estudiar la actividad catalítica para la REH. Por otro lado, se ejecutó la técnica β -NiOOH para los materiales que contenían Ni y redisolución anódica de CO (CO stripping) para los materiales con contenido metal noble (Pt).

Para la sección de resultados electroquímicos todos los datos fueron normalizados con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (REH, por sus siglas en inglés).

4.6.1 Celda electroquímica

Los análisis electroquímicos se llevaron a cabo en una media celda estándar de tres electrodos, un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Hg/HgO (1.0 M NaOH) y un contraelectrodo de espiral de platino.

El electrodo de trabajo se modificó con una tinta catalítica, el cual siempre fue pulido con alúmina de 5 μm y lavado varias veces con agua desionizada previo a realizar una modificación para las pruebas catalíticas.

Los estudios de los electrocatalizadores se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato de múltiples canales (Bio-Logic, VMP-300).

4.6.2 Tinta catalítica para modificación de electrodo

La preparación de la tinta catalítica para la modificación sobre el electrodo de carbón vítreo se realizó con 7 mg del catalizador, los cuales fueron añadidos en 904 μL de etanol y 70 μL de una solución de Nafion[®] 117 al 5%. La mezcla se dispersó en un baño de ultrasonido hasta lograr una dispersión uniforme. Una vez obtenida la tinta catalítica se hicieron 7 adiciones de 10 μL para modificar el electrodo de trabajo de carbón vítreo.

4.6.3 Estudios de actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno (REH)

Primeramente, en este estudio se llevó a cabo una activación del electrocatalizador por medio de voltamperometría cíclica (VC). Esta se llevó a cabo en una solución de KOH 1.0 M a temperatura ambiente bajo una constante saturación con N_2 en un intervalo de potencial de -1.0 V a 0.4 V vs Hg/HgO. En donde se llevaron a cabo dos VC a distintas velocidades de barrido. La primera VC se realizó a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} y la segunda a 20 mV s^{-1} para 11 y 5 ciclos, respectivamente. (Las pruebas se realizaron sin rotar el electrodo). Posterior a la activación del material se mantuvieron las mismas condiciones de trabajo (constante saturación de N_2 en KOH 1.0 M a temperatura ambiente) para evaluar la eficiencia catalítica del electrocatalizador por medio de voltamperometría de barrido lineal (VBL) hasta un potencial de -1.7 V vs Hg/HgO a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

4.6.4 Reducción catódica de $\beta\text{-NiOOH}$

Previo a la ejecución de este método se llevó a cabo una activación por medio de voltamperometría cíclica tal y como se describe en el apartado 4.6.3 con la única diferencia en la concentración del electrolito, en este caso se utilizó KOH 0.1 M. En general, este método consiste en integrar el pico de reducción de $\beta\text{-NiOOH}$ una vez que el material alcanzó el estado estacionario mediante una alta velocidad de barrido. Posterior a la activación se procede a reducir el material por medio de dos cronoamperometrías, en la primera se aplica un voltaje -1.3 V durante 5 minutos, y en la segunda cronoamperometría a -0.8 V vs Hg/HgO. Una vez culminado el procedimiento de reducción se realiza el método beta por medio de 100 voltamperometrías cíclicas de 0.1 a -1.1 V vs Hg/HgO a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . El área electroquímicamente activa de Ni expuesto ($\text{ECSA}_{\beta\text{-NiOOH}}$) se calculó utilizando el pico de reducción de $\beta\text{-NiOOH}$ del ciclo número 100. En esta técnica, la densidad de carga específica utilizada es 0.420 mC cm^{-2} , L_{Ni} es la masa de níquel y $Q_{\beta\text{-NiOOH}}$ es el área del pico catódico que corresponde a la carga.⁵³

$$ECSA_{\beta-NiOOH} = \frac{Q_{\beta-NiOOH}}{0.420 \text{ mC cm}^{-2} L_{Ni}} \quad (5)$$

4.6.5 Redisolución anódica de CO

En esta caracterización al igual que en la técnica de β -NiOOH se utilizó como electrolito una solución de KOH 0.1 M y se activó el material con voltamperometría cíclica como se describe en el apartado 4.6.3. Una vez cumplido el tiempo de activación se remueve el flujo de gas inerte y se introduce un flujo de CO en la media celda para saturar la solución, ya que la solución fue saturada se lleva a cabo una cronoamperometría en donde se aplica un potencial de -0.8 V vs Hg/HgO durante 15 minutos para adsorber el CO sobre la superficie del metal noble. Una vez que la monocapa de monóxido de carbono fue adsorbida se cambia el flujo de CO por uno de gas inerte (Ar, en este caso) y se ambienta la media celda hasta saturar el electrolito. Posteriormente, se llevó a cabo una serie de voltamperometrías cíclicas a 50 mV s^{-1} en donde se emplea un barrido anódico para oxidar el CO presente en la superficie del electrocatalizador, y así eliminarlo. El área bajo la curva del pico anódico corresponde a la carga de desorción de CO y a su vez el mismo pico hace referencia a la ECSA de Pt expuesto en el material. Q_{CO} representa el área bajo la curva del pico anódico, la carga específica es de 0.420 mC cm^{-2} y L_{Pt} es la masa de Pt.^{54,55}

$$ECSA_{CO} = \frac{Q_{CO}}{0.420 \text{ mC cm}^{-2} L_{Pt}} \quad (6)$$

V. Resultados y discusión

En el presente trabajo se sintetizaron distintos materiales a base de Ni y Mo para determinar la proporción óptima de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$. Posteriormente se incorporaron distintas cargas de Pt a $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$ óptimo para obtener $\text{Pt}/\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$ y evaluar la actividad catalítica de los materiales en la reacción de evolución de hidrógeno (REH) en medio alcalino.

Los nanomateriales obtenidos en este proyecto fueron caracterizados fisicoquímicamente por medio de difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA).

5.1 Caracterización fisicoquímica de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$

A continuación, se presentarán los resultados derivados de las caracterizaciones fisicoquímicas (XRD y SEM) para $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$.

5.1.1 Difracción de rayos X

En la **Figura 17** se muestran los patrones de XRD de los materiales monometálicos (Ni-CK y Mo-CK) y la serie de materiales $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$. En donde se identificaron dos picos intensos y perfectamente definidos para el material Ni-CK a valores de 44.6° y 52.0° que corresponden a los planos cristalinos (111) y (200) de Ni metálico (JCPDS: no. 70-0989), respectivamente. Por otro lado, para el material Mo-CK se pueden observar picos a 26.1° , 37.1° y 53.7° los cuales concuerdan con los planos cristalinos (-111), (111), y (-222) de MoO_2 (JCPDS: no. 76-1807), respectivamente. Con los nanomateriales bimetálicos se identificó un efecto con respecto a la relación atómica entre $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ desde el material $\text{Ni}_{10}\text{Mo}_{90}\text{-CK}$ hasta $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}\text{-CK}$ donde los picos de MoO_2 continúan siendo predominantes y no hay aparición de las señales de Ni, o bien, alguna señal nueva en los difractogramas. Una vez analizado el material $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30}\text{-CK}$ se logra ver ligeramente una señal a 44.1° la cual corresponde a la señal principal de Ni pero en este caso se ve un poco desplazada la señal principal a valores de 2θ menores (por la presencia de Mo); además, se aprecian más señales adicionales a valores de 2θ de 40.2° , 42.8° y 46.8° . Este mismo

efecto se replica con el material $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}\text{-CK}$, pero con la diferencia de que el pico principal de Ni se hace un poco más intenso y el otro pico característico de Ni metálico (51.4°) fue observable. En el caso de $\text{Ni}_{85}\text{Mo}_{15}\text{-CK}$ y $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ se observó una señal extra a un valor de 2θ de 39.6° , las señales de Ni previamente identificadas se hacen más intensas y las de MoO_2 cada vez se notan menos, y en caso de las señales que no se lograron indexar se nota como se hacen un poco más intensas. Finalmente, para el material $\text{Ni}_{95}\text{Mo}_5\text{-CK}$ prácticamente desaparecen todas las señales (e incluso las adicionales no identificadas) y se conservan los picos característicos de Ni metálico y la señal no identificada a valor de 2θ de 39.6° . En la **Tabla 7** se puede apreciar el tamaño de cristal de Ni y Mo de los distintos materiales considerando la señal principal calculado a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 7), donde L es el tamaño promedio de cristal, λ es la longitud de onda de rayos X, β es el ancho del pico de difracción a la mitad de la altura máxima (ángulo en radianes), K es una constante de forma de los cristalitos ($K=0.9$) y θ es el ángulo de difracción.

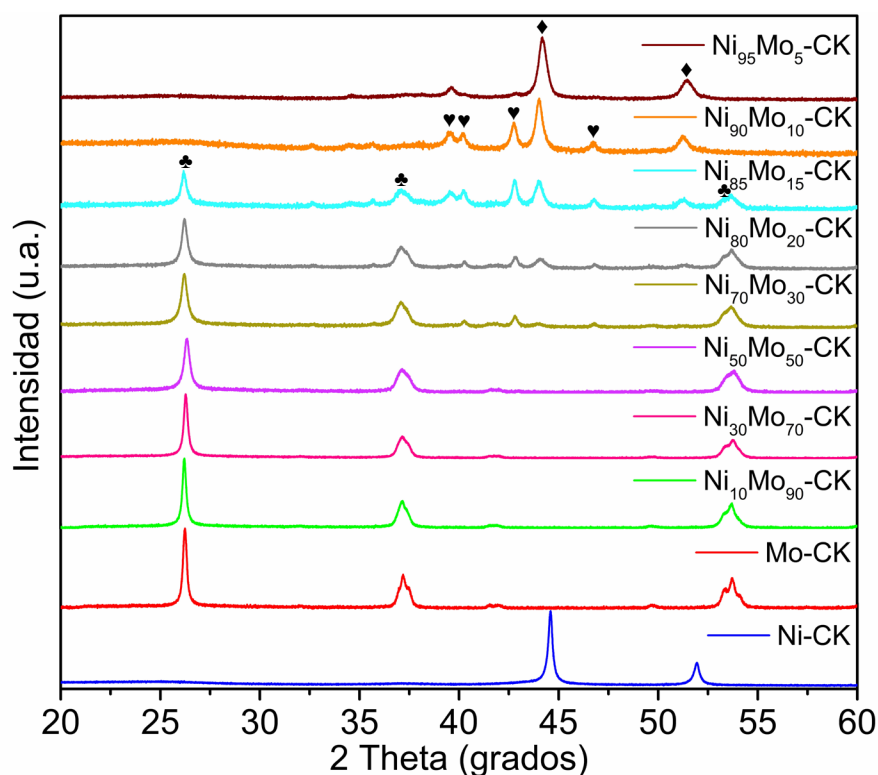


Figura 17. Patrones de difracción de los materiales Ni-CK, Mo-CK y $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$.

En algunos reportes se observa que cuando el Ni se encuentra a relaciones molares bajas o intermedias, muestra una señal prácticamente despreciable en los patrones de XRD con respecto al pico principal de Ni metálico a 2θ de 44.6° .^{56–58}

Cabe resaltar que en cuanto a materiales Ni-C^{59,60} y MoO₂-C^{61–63} coincide con los picos mostrados en los materiales monometálicos (Ni-CK y Mo-CK) de la **Figura 17**, pero en el caso de NiMo-C las señales de Ni metálico prevalecen y las de molibdeno prácticamente no se logran observar como lo fue en NiMo-MSUF-C⁴⁹, o bien puede haber presencia de NiO como lo fue en el caso de NiMo/KB⁶⁴. Las condiciones de la síntesis de los materiales pudieron ser un factor determinante para la diferencia entre los picos con los que no se coincide. Los materiales de este trabajo fueron sintetizados bajo un flujo de Ar/H₂ (95:5) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a los 550 °C donde se mantuvo constante por 4 horas, y finalmente este fue enfriado con Ar puro hasta llegar a temperatura ambiente. En el caso de NiMo-MSUF-C manejo la misma relación del gas Ar/H₂, pero la rampa de calentamiento fue de 1 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 550 °C la cual permaneció constante durante 4 horas y finalmente el material fue pasivado con un flujo de Ar/O₂ (1% de O₂). Para NiMo/KB utilizaron H₂ puro para el tratamiento y luego pasivaron el material con un flujo de He/O₂ (2% de O₂) durante 8 horas.

Probablemente sea necesario implementar el refinamiento de Rietveld para calcular los difractogramas de cada fase para obtener un mejor ajuste al patrón experimental, y también poder deducir las concentraciones de las fases presentes.

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Tabla 6. Atribución de señales en los patrones de XRD.

Símbolo	Atribución de señal	Carta
♦	Ni	JCPDS: no. 70-0989
♣	Mo	JCPDS: no. 76-1807
♥	No identificada	-

Tabla 7. Tamaño de cristal de los materiales Ni-CK, Mo-CK y serie de proporciones Ni_xMo_{100-x}-CK respecto al pico principal de Ni y Mo.

Material	2θ (grados)	Tamaño de cristal (nm)	2θ (grados)	Tamaño de cristal (nm)
Mo-CK	-	-	26.2	32.5
Ni ₁₀ Mo ₉₀ -CK	-	-	26.2	34.4
Ni ₃₀ Mo ₇₀ -CK	-	-	26.3	32.7
Ni ₅₀ Mo ₅₀ -CK	-	-	26.4	24.5
Ni ₇₀ Mo ₃₀ -CK	44.2	29.0	26.2	24.0
Ni ₈₀ Mo ₂₀ -CK	44.2	16.6	26.3	25.8
Ni ₈₅ Mo ₁₅ -CK	44.1	20.0	26.2	25.8
Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	44.1	23.5	-	-
Ni ₉₅ Mo ₅ -CK	44.2	16.6	-	-
Ni-CK	44.6	27.0	-	-

5.1.2 Microscopia electrónica de barrido

Los materiales sintetizados fueron analizados por microscopia electrónica de barrido para poder determinar la morfología del material y la distribución de los metales incorporados en el soporte carbonáceo. La **Figura 18 a** corresponde a el material Ni₉₀Mo₁₀-CK donde puede verse Ni y Mo bien dispersados en el carbono. En la **Figura A1 a-j** (sección de *anexos*) se muestra como quedaron depositados Ni y Mo en el soporte desde los materiales monometálicos hasta los bimetálicos; empezando con una forma granulada (Ni₁₀Mo₉₀-CK) hasta tener mayor definición (Ni₉₀Mo₁₀-CK).

Por otro lado, se llevó a cabo un mapeo elemental por medio de EDS de Ni y Mo (**Figura 18 b-d**) en una sección del material Ni₉₀Mo₁₀-CK donde se confirma una buena distribución de Ni y Mo sobre el soporte de carbono, lo cual indica la existencia de una gran cantidad de interfases.

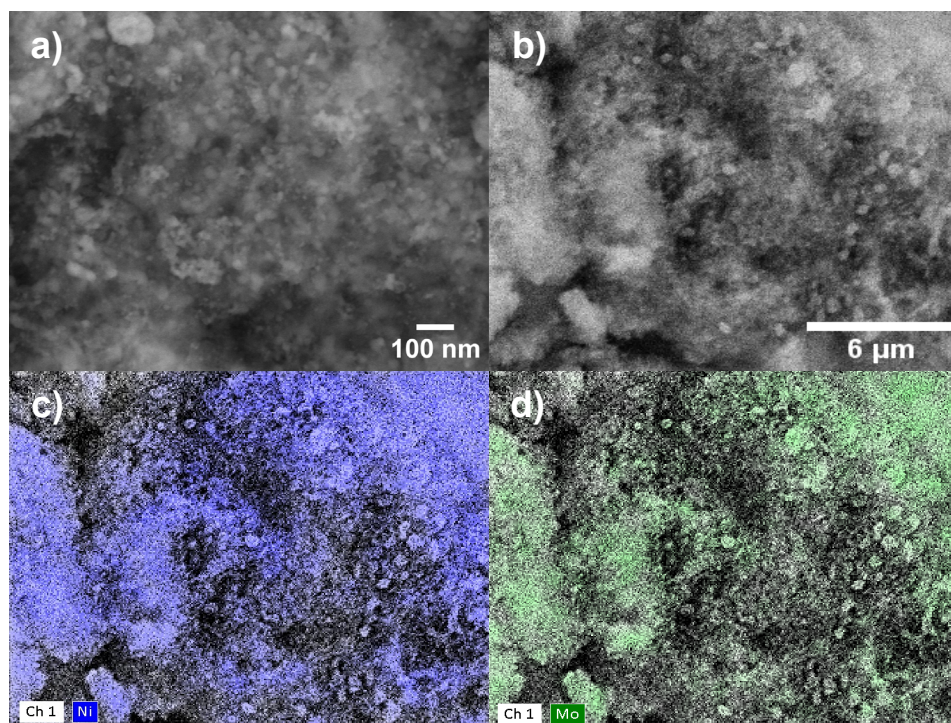


Figura 18. a) Micrografía SEM de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ y b-d) mapeo elemental de EDS.

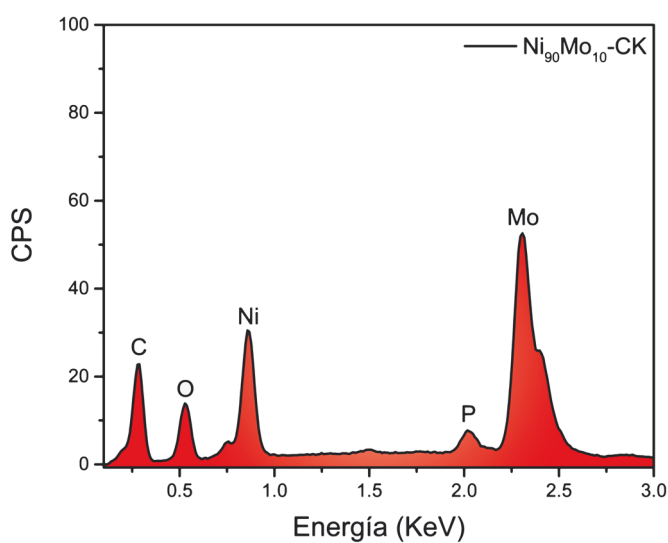


Figura 19. EDS de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$.

El espectro de EDS (**Figura 19**) muestra la coexistencia de Ni, Mo, O y P en el material $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$. La presencia de P en el material tiene sentido debido a que el precursor de molibdeno ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) posiblemente termino dopando al soporte de

carbono con P y probablemente las señales no identificadas en XRD tengan que ver con un efecto sinérgico entre Ni, Mo, P y la fuente de carbón. Hay diversos estudios que demuestran que la presencia de P mejora los resultados para este tipo de reacciones (REH), como por ejemplo en: FeP/NiP₂/Ni₅P₄/NiP, NPs de MoO₂ dopadas con P, P_[0.9mM]-MoS₂/Ni₃S₂@NF, Nps de Ag dopadas con P, etc.⁶⁵⁻⁶⁸

5.2 Caracterización electroquímica de Ni_xMo_{100-x}-C

Posterior a los estudios de actividad catalítica para la REH se realizaron las pruebas de reducción catódica de β-NiOOH a los materiales Ni_xMo_{100-x}-C.

5.2.1 Reducción catódica de β-NiOOH para Ni_xMo_{100-x}-C

La **Figura 20** presenta los voltamperogramas cíclicos empleados para la técnica de reducción catódica de β-NiOOH para determinar el área electroquímicamente activa de Ni expuesto en los materiales (ECSA_{Ni}) de Ni-CK y la serie Ni_xMo_{100-x}-CK. Los voltamperogramas muestran la reacción de oxidación de β-Ni(OH)₂ + OH⁻ → β-NiOOH + e⁻ + H₂O y la reacción de reducción β-NiOOH + e⁻ + H₂O → β-Ni(OH)₂ + OH⁻, esta última señal entre 0.9 y 1.3 V vs RHE proporciona información para poder determinar la ECSA de Ni a partir de la ecuación 8.^{69,70}

$$ECSA_{Ni} = \frac{Q_{\beta-NiOOH}}{0.42 \text{ mC cm}^{-2} L_{Ni}} \quad (8)$$

Donde Q_{β-NiOOH} es el área bajo la curva del pico de reducción de β-NiOOH, la densidad de carga específica es de 0.42 mC cm⁻², y L_{Ni} es la masa de Ni.⁷¹ En la **Tabla 8** se muestran se muestran las áreas electroquímicamente activas de los materiales que tienen incorporada alguna carga de Ni.

Se puede notar que el material de Ni-CK tiene cierta ECSA_{Ni}, pero no por ser un material monometálico de Ni significa que el ECSA_{Ni} será mayor. En caso de los materiales Ni_xMo_{100-x}-CK, hay una tendencia incremental con respecto al ECSA_{Ni} conforme aumenta la carga de Ni y decrece la de Mo. A partir de Ni₅₀Mo₅₀-CK se logran obtener ECSA_{Ni} mayores a la obtenida con Ni-CK, se puede decir que cuando la proporción de Mo es menor a 50% y la proporción de Ni mayor a 50% se favorece que

haya mayor proporción de Ni expuesto en la superficie. Cuando se normaliza la $ECSA_{Ni}$ con respecto a la masa se puede determinar que Ni-CK es el menos favorecido en cuanto a la $ECSA_{Ni}$, de igual forma se ve el mismo efecto sin normalizar con respecto a la masa, como se observa en la **Tabla 8**.

En la **Figura A6** se muestra la prueba de β -NiOOH para el material Mo-CK para descartar que no haya alguna señal de Mo que interfiera con los picos catódicos de los materiales Ni_xMo_{100-x} . En dicha prueba no se mostró algún pico de Mo dentro de esa ventana de trabajo por lo que se descarta alguna interferencia con el pico catódico de los materiales con baja carga de Ni y alta de Mo. En el caso de los materiales bimetalicos (**Figura 20**) se aprecia un desplazamiento del pico de reducción hacia potenciales más bajos en donde el molibdeno al estar presente favorece a la exposición del Ni y al mismo tiempo desplaza ligeramente la señal. Por lo tanto, se puede decir que conforme la cantidad de Mo disminuye y la de Ni aumenta se logra ver que ese desplazamiento cada vez es menor hacia potenciales bajos.

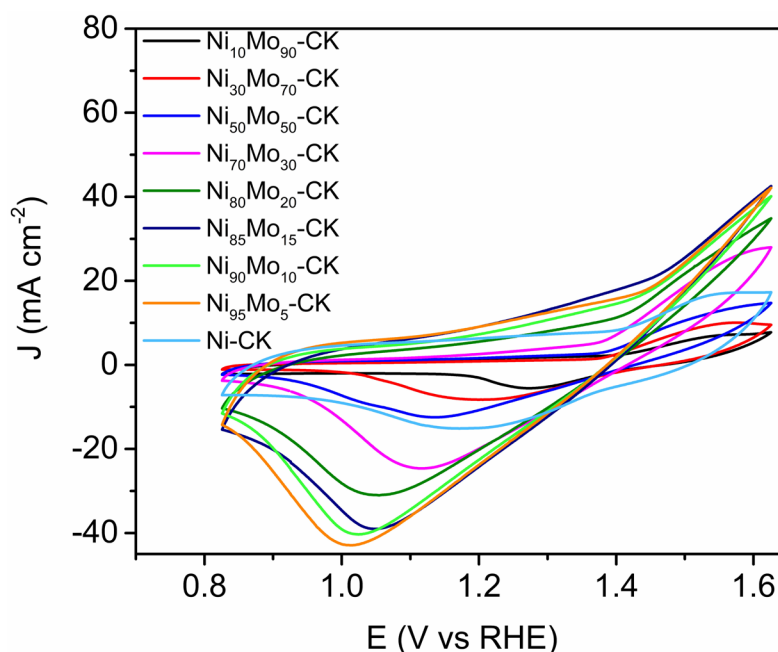


Figura 20. Reducción catódica de β -NiOOH para Ni_xMo_{100-x} -C. Ciclo 100 de voltamperometrías cíclicas en KOH 0.1 M a $100\ mV\ s^{-1}$ con saturación de Ar.

Tabla 8. Determinación de área electroquímicamente activa de Ni de la serie de materiales $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$.

Material	$Q_{\beta\text{-NiOOH}}$ (mC)	L_{Ni} (mg)	$\text{ECSA}_{\beta\text{-NiOOH}}$ (cm ²)	$\text{ECSA}_{\beta\text{-NiOOH}}$ (cm ² gr ⁻¹)
$\text{Ni}_{10}\text{Mo}_{90}\text{-CK}$	0.33	0.02	0.80	3.73
$\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{70}\text{-CK}$	1.31	0.06	3.13	4.84
$\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}\text{-CK}$	1.92	0.10	4.58	4.25
$\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30}\text{-CK}$	3.36	0.15	8.00	5.30
$\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}\text{-CK}$	3.42	0.17	8.16	4.73
$\text{Ni}_{85}\text{Mo}_{15}\text{-CK}$	3.56	0.18	8.47	4.62
$\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$	4.40	0.19	10.47	5.39
$\text{Ni}_{95}\text{Mo}_5\text{-CK}$	4.76	0.20	11.33	5.53
Ni-CK	1.48	0.21	3.54	1.64

5.3 Estudio de actividad electrocatalítica para la REH de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$

La **Figura 21** y **Figura 22 a** exhiben el desempeño electroquímico en la REH en KOH 1.0 M saturado con N_2 de los distintos materiales (CK, Ni-CK, Mo-CK y $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$) para estimar el sobrepotencial necesario para alcanzar la corriente de referencia de -10 mA cm^{-2} . El soporte carbonáceo (CK) tiene su propia actividad electrocatalítica, pero requiere un gran sobrevoltaje (661.8 mV) para alcanzar la corriente de referencia. La incorporación de Mo a CK y Ni a CK muestran una mejora considerable (disminuye el sobrevoltaje hasta 604.8 y 382.2 mV, respectivamente). Cuando la serie de materiales $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ se evalúa en la REH se ve que hay un mejor desempeño conforme aumenta la cantidad de Ni y disminuye la de Mo con respecto al material Mo-CK; el material $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30}\text{-CK}$ logra obtener un menor sobrevoltaje que el de Ni-CK. Proporciones menores de Ni 70% de material bimetalico no superan la actividad electrocatalítica del Ni monometalico. Sin embargo, cuando la proporción de Ni es mayor al 70% en el resto de los materiales bimetalicos para alcanzar la corriente de referencia el sobrevoltaje disminuye aún más hasta 203.16 mV para el material $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$. Todos los sobrevoltajes para cada material se muestran en la **Tabla 9**.

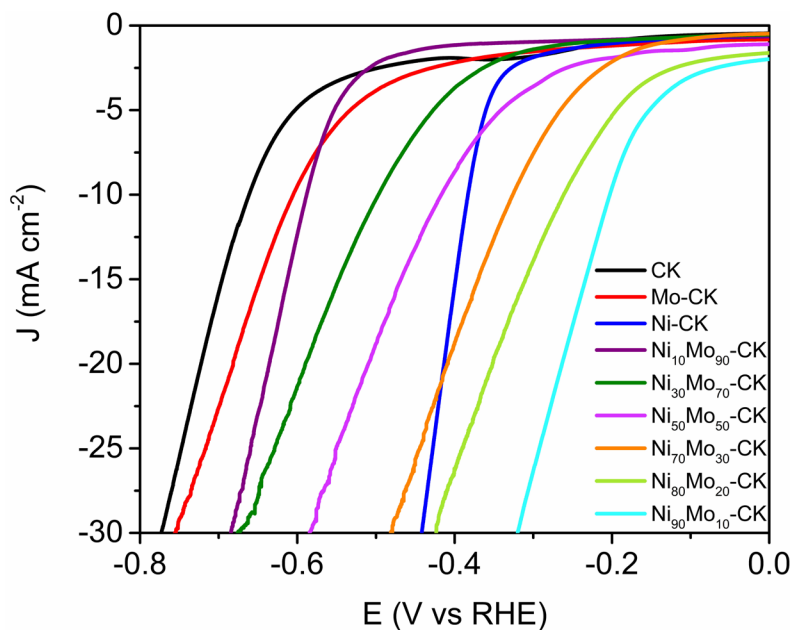


Figura 21. Curvas de polarización de la serie $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ para la REH en KOH 1.0 M saturada con saturada de N_2 .

Tabla 9. Sobrevoltajes de CK, Mo-CK, Ni-CK y $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ a -10 mA cm^{-2} .

Material	$\eta_{-10 \text{ mA cm}^{-2}}$ (mV)
CK	661.8
Mo-CK	604.8
$\text{Ni}_{10}\text{Mo}_{90}\text{-CK}$	588.2
$\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{70}\text{-CK}$	498.0
$\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}\text{-CK}$	417.6
$\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30}\text{-CK}$	326.5
$\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}\text{-CK}$	261.2
$\text{Ni}_{85}\text{Mo}_{15}\text{-CK}$	252.1
$\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$	203.6
$\text{Ni}_{95}\text{Mo}_5\text{-CK}$	228.6
Ni-CK	383.2

Esta ampliamente reportado que el Ni tiene mayor actividad catalítica que Mo en la REH.^{47,72–74} Bajo un sistema bimetalico entre Ni y otro metal se tiende a mejorar el

rendimiento catalítico cuando el Ni se encuentra en una proporción más alta, como por ejemplo en: Ni-Mo₂C/GNS⁷⁵, Ni_{1.87}Mo_{0.13}P⁷⁶, NiFe^{77,78}, entre otros. Esto concuerda con los resultados del estudio de la REH de Ni_xMo_{100-x}-CK.

En este estudio la proporción molar óptima de Ni y Mo fue de 90 y 10% respectivamente, por lo que el material Ni₉₀Mo₁₀-CK fue el que se eligió para hacer algunas modificaciones en los parámetros para intentar mejorar el desempeño del material. Se varió la temperatura de síntesis, la carga metálica del material y el tipo de soporte carbonáceo. La **Figura 22 b** presenta las curvas de polarización de Ni₉₀Mo₁₀-CK obtenido con tratamiento térmico a las temperaturas de 500, 550 y 600 °C, donde se puede notar que hay cierta pérdida de actividad electrocatalítica a 500 y 600 °C, de requerir un sobrevoltaje de 203.6 mV para Ni₉₀Mo₁₀-CK a 550 °C, estos aumentaron a 351.4 y 460.7 mV para 500 y 600 °C, respectivamente.

Manteniendo fija la temperatura de síntesis (550 °C) y la relación atómica óptima (Ni₉₀Mo₁₀), se modificó la carga metálica del material, disminuyendo e incrementando un 10% con respecto a la carga originalmente establecida (40%). En la **Figura 22 c** se puede apreciar que tampoco hubo un efecto favorable en la REH al disminuir la proporción metálica a 30% (70% CK), ni al aumentar la proporción metálica a 50% (50% CK). Los sobrevoltajes se muestran en la **Tabla 10** y se logra apreciar el efecto óptimo de la temperatura de síntesis, carga metálica y soporte de carbono.

Por último, se varió el soporte carbonáceo (CV, grafeno y NTC) para analizar el efecto en la REH (**Figura 22 d**) y se pudo notar que Ni₉₀Mo₁₀-CV, Ni₉₀Mo₁₀-grafeno y Ni₉₀Mo₁₀-NTC tienen valores muy similares de sobrevoltaje para a -10 mA cm⁻² (**Tabla 10**). El material con NTC tuvo un mejor desempeño en la REH después del CK. Hay una brecha de 81.2 mV entre Ni₉₀Mo₁₀-NTC y Ni₉₀Mo₁₀-CK donde el área superficial del soporte de carbono podría influenciar dicha variabilidad, ya que el NTC tiene un área superficial de 24.45 m²/gr⁷¹ y el carbón ketjenblack EC-300 (CK) tiene un área superficial de 800 m²/gr según lo documentado por *The Fuel Cell Store*. A pesar de ello, el Ni₉₀Mo₁₀-NTC presentó la pendiente Tafel más baja (130.7 mV dec⁻¹), lo cual indica una más rápida en la REH.

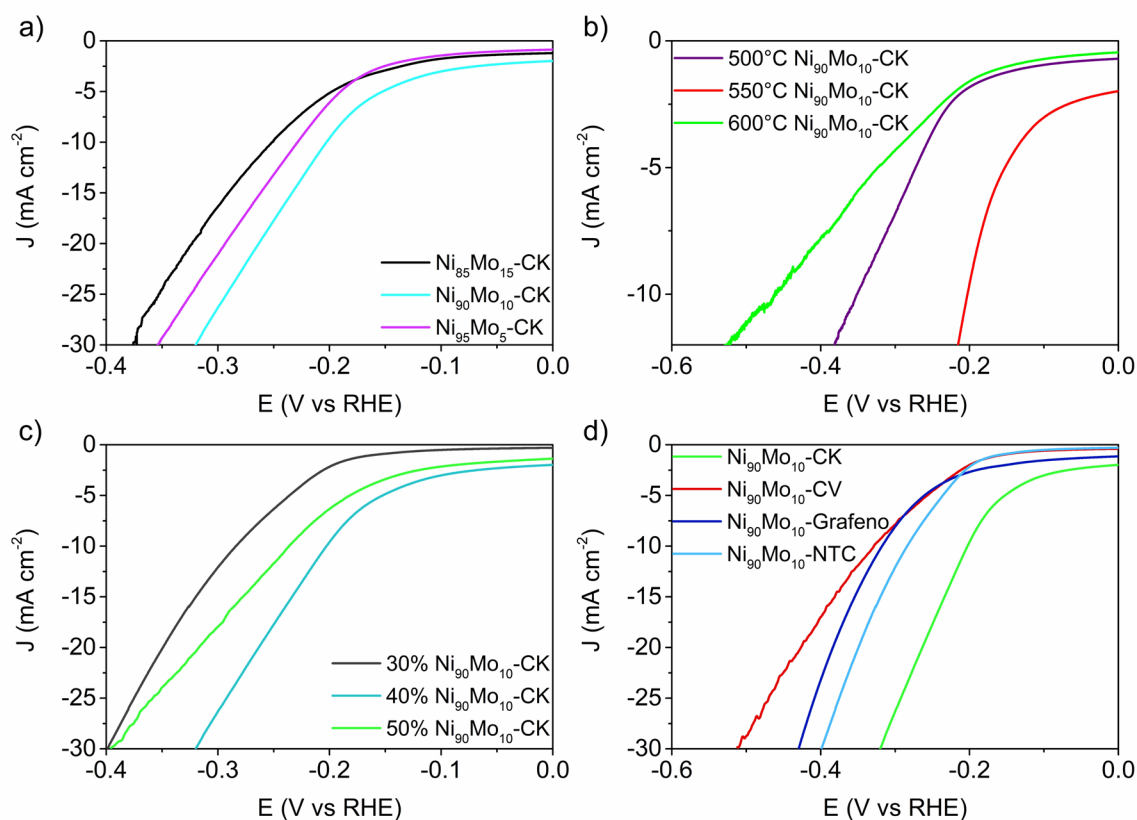


Figura 22. Curvas de polarización de: a) $\text{Ni}_{85}\text{Mo}_{15}\text{-CK}$, $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ y $\text{Ni}_{95}\text{Mo}_5\text{-CK}$, b) $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ a diferentes temperaturas de reducción, c) distintas cargas metálicas de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}$ en CK y d) $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}$ incorporado en distintos soportes carbonáceos.

Tabla 10. Sobrevoltajes y pendientes de Tafel para $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-C}$.

Material	$\eta_{-10 \text{ mA cm}^{-2}}$ (mV)	Pendientes Tafel (mV dec ⁻¹)
* $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$	203.6	161.9
500 °C $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$	351.4	191.8
600 °C $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$	460.7	343.5
30% $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$	283.1	153.0
50% $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$	236.2	185.2
* $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CV}$	330.4	185.7
* $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-Grafeno}$	318.4	201.0
* $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-NTC}$	284.8	130.7

* Tratamiento térmico a 550 °C y 40% en peso de NiMo

El desempeño de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ fue comparado con dos electrocatalizadores comerciales (20% Pt-C y 20% Ir-C) en la REH como se presenta en la **Figura 23 a**, en donde se observa que los materiales comerciales tienden a tener un compartimento casi idéntico e incluso logran casi el mismo sobrevoltaje para alcanzar la corriente de referencia de -10 mA cm^{-2} . Los materiales de Pt e Ir requirieron de un sobrevoltaje de 109.6 mV y 114.8 mV, respectivamente, mientras que $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ obtuvo un sobrevoltaje de 203.6 mV, o sea, casi 100 mV más que los catalizadores comerciales, sin embargo, $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ no contiene metal noble. En la **Tabla 11** se pueden observar las pendientes Tafel calculadas para cada material. La REH sigue el mecanismo Volmer-Heyrovsky con los tres materiales $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, 20% Pt-C, 20% Ir-C.

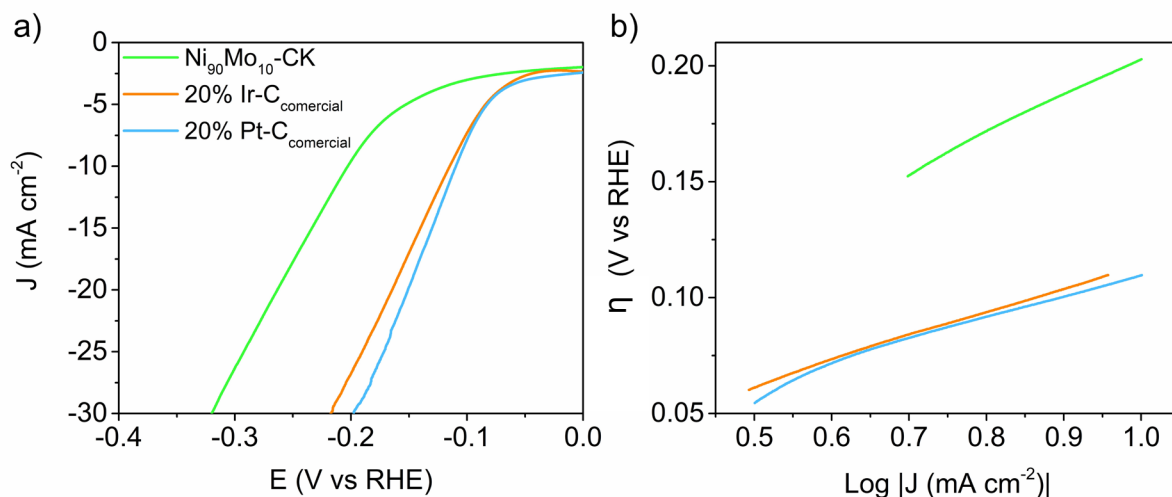


Figura 23. a) Curvas de polarización de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ para la REH vs Pt-C e Ir-C comercial y b) Pendientes Tafel.

Tabla 11. Parámetros electroquímicos de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, 20% Ir-C y 20% Pt-C.

Material	$\eta_{-10 \text{ mA cm}^{-2}}$ (mV)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)
$\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$	203.6	161.9
20% Ir-C _{comercial}	114.8	103.7
20% Pt-C _{comercial}	109.6	103.9

5.4 Caracterización fisicoquímica de Pt/Ni_xMo_{100-x}-C

Previo a incorporar Pt a el material Ni₉₀Mo₁₀-CK se sintetizo Pt-CK a distintas cargas metálicas de Pt (1, 3, 5 y 10%), y posteriormente fueron caracterizados por TGA para corroborar la carga metálica. Por último, se incorporaron las distintas cargas de Pt en Ni₉₀Mo₁₀-CK y se caracterizaron por medio de XRD y SEM.

5.4.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) fue utilizado para confirmar las cargas metálicas establecidas de Pt (1, 3, 5 y 10%) en los materiales Pt-CK.

Primeramente, el soporte de CK (sin funcionalizar) fue evaluado en TGA con una rampa de calentamiento de 20 °C min⁻¹ en atmósfera de aire, donde puede mostrarse que el soporte por sí mismo es muy estable térmicamente (**Figura 24**) y empieza a descomponerse alrededor de los 580 °C hasta dejar un residuo del 2% a los 725 °C. El análisis de TGA de los materiales Pt-CK se puede resumir en tres etapas. En la etapa inicial se logra ver una pequeña pérdida inferior al 1% hasta los 100 °C atribuida a la presencia de humedad en el material. Posteriormente, en la segunda etapa se descompone el carbono amorfo entre los 200 y 400 °C teniendo una pérdida entre 2 y 4%. Finalmente, en la tercera etapa se descompone la estructura de carbono entre los 450 y 630 °C. En consecuencia, de la adición de Pt en CK se puede ver como disminuye la estabilidad térmica que tenía el carbono puro. Esto se debe a que el Pt adsorbe moléculas de oxígeno y al mismo tiempo promueve la oxidación acelerada de CK hasta producir CO₂.⁷⁹ Además, entre los 500 y 540 °C se aprecia una caída lineal de los materiales Pt-CK y después se observa una pendiente hacia abajo derivada del CO adsorbido por el Pt previo a concluir el proceso de combustión.⁸⁰ Los residuos metálicos obtenidos de los materiales se presentan en la **Tabla 12** y se logra ver que las cargas de Pt obtenidas fueron muy cercanas a lo que se había pretendido obtener.

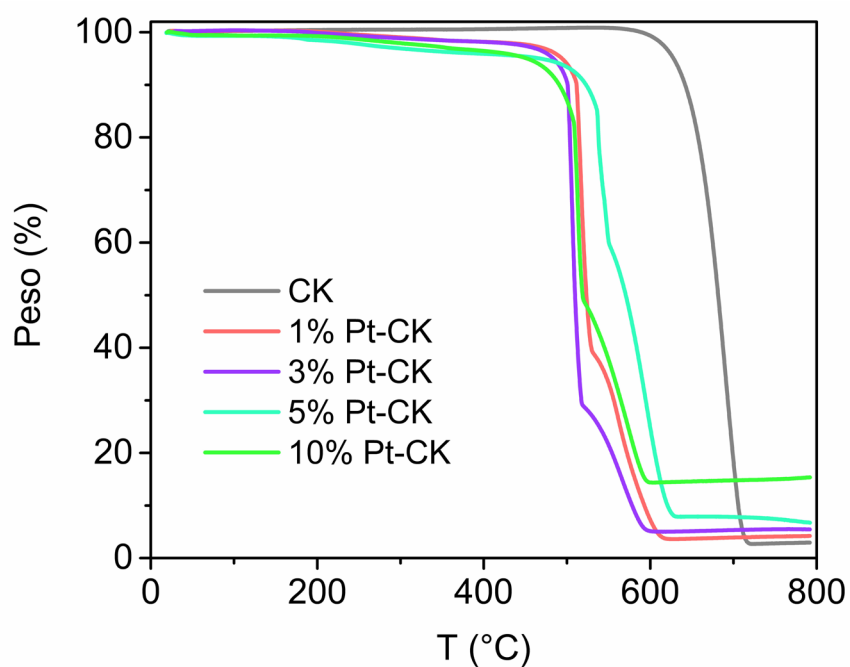


Figura 24. TGA de CK, 1% Pt-CK, 3% Pt-CK, 5% Pt-CK y 10% Pt-CK.

Una vez que se determinaron que las cargas metálicas de Pt eran cercanas a las teóricas, el Pt fue incorporado en el material base de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ para la síntesis de 1% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, 3% $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, 5% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ y 10% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$.

Tabla 12. Resumen de resultados de análisis termogravimétrico.

Material	Residuo (%)	Pt (%)
CK	2.0	-
1% Pt-CK	3.5	1.2
3% Pt-CK	5.3	2.8
5% Pt-CK	7.8	5.0
10% Pt-CK	14.4	10.7

5.4.2 Difracción de rayos X

La **Figura 25** presenta los patrones de difracción de rayos X de Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ a sus distintas cargas de Pt. Donde se puede apreciar que en los cuatro casos que el

pico principal de Ni (44.1°) muestra menor intensidad y el pico principal de Mo (26.3°) logra intensificarse un poco (con respecto al patrón de XRD de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$) y al mismo tiempo aparecen dos nuevas señales a 27.3° y 29.9° que no indexan con las cartas de la base de datos, mientras que el resto de señales que se aprecian en la difracción de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ prácticamente desaparecen. Además, a mayor carga de Pt incorporada en $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ las señales se ven menos intensas (para Ni y Mo) mientras que los picos de Pt se hacen cada vez más definidos a valores de 2θ de 40.1° y 46.1° correspondientes a los planos cristalinos (111) y (200) de Pt metálico (JCPDS card no. 00-004-0802). La **Tabla 13** presenta el tamaño de cristal del pico principal de Pt. Para nanomateriales a base de PtNiMo-C regularmente se reportan las señales que se muestran en la **Figura 25** a valores de 2θ superiores a 40° , pero a valores inferiores de 2θ no hay presencia de los picos a 27.3° y 29.9° , o bien, no reportan la lectura de los picos a valores de 2θ inferiores a 40° .⁸¹⁻⁸⁴

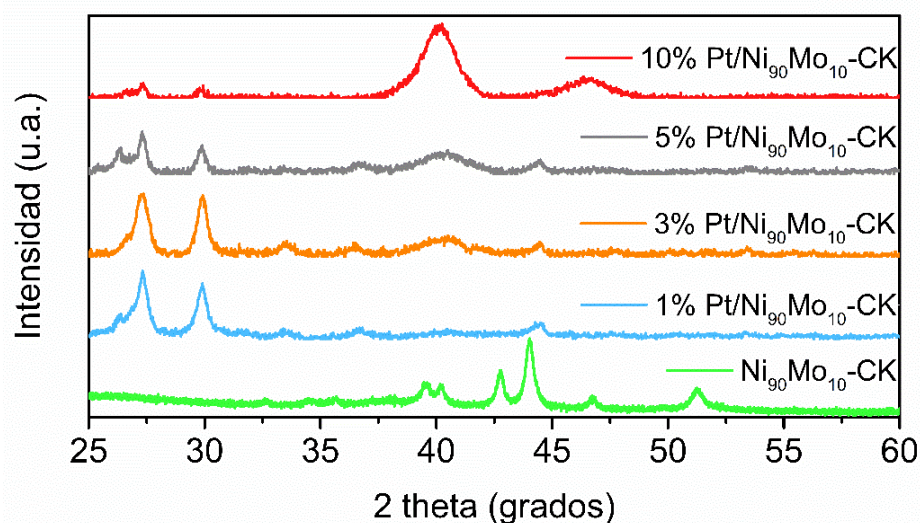
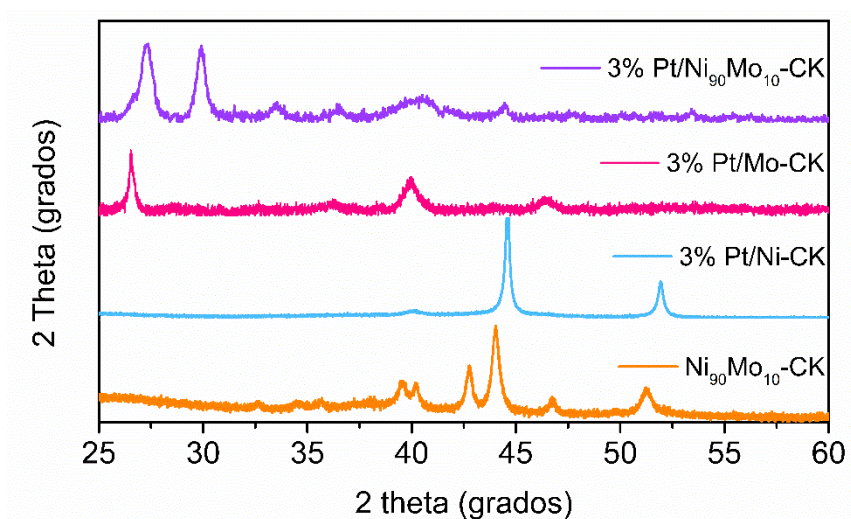


Figura 25. Patrones de difracción de XRD de $\text{Pt/Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ con diferentes cargas de Pt (1, 3, 5 y 10%).

Tabla 13. Tamaño de cristal de Pt en los materiales Pt/NiMo-CK.

Material	2 θ (grados)	Tamaño de cristal (nm)
1% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	40.1	-
3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	40.1	6.21
5% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	40.1	5.66
10% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	40.1	6.88

Por otro lado, se sintetizaron los materiales de Mo-CK con 3% de Pt y Ni-CK con 3% de Pt bajo las mismas condiciones que 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK para ver las señales de XRD y compararlas con las obtenidas en la **Figura 25** a valores de 2 θ de 27.3° y 29.9°. En este caso no se logró observar el mismo efecto, ni tampoco se logró ver alguna disminución en cuanto a la intensidad de los picos principales de Ni y Mo en los difractogramas de los materiales bimetálicos (**Figura 26**).

**Figura 26.** Patrones de difracción de XRD de Ni₉₀Mo₁₀-CK después de tratamiento térmico a 180°C, 3% Pt/Ni-CK y 3% Pt/Mo-CK.

Las señales a valores de 2 θ de 27.3 y 29.9° pueden estar relacionadas a una posible oxidación del MoO₂ a MoO₃ al momento efectuarse la reducción del precursor de Pt en el material base Ni₉₀Mo₁₀-CK. El pico a 27.3° es característico de α -MoO₃⁸⁵⁻

⁸⁷, y el pico en 29.9° es característico de h-MoO_3 ^{85,87,88}. Este posible efecto únicamente se presenta al incorporar Pt en $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ y no cuando se incorpora Pt a Ni-CK o a Mo-CK , según lo visto en la **Figura 26**.

5.4.3 Microscopia electrónica de barrido

La **Figura 27 a-d** muestra las micrografías SEM del material base de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, 1% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, 3% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ y 5% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ donde se puede ver que las nanopartículas de NiMo (**Figura 27 a**) se encuentran incorporadas sobre CK, y con los materiales Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ (**Figura 27 b-d**) se logran ver nanopartículas de Pt. Además, se aprecia un cambio de morfología después del depósito de Pt en $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, lo cual podría estar relacionado con las señales adicionales de los resultados de XRD de la **Figura 25** (XRD Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$). Dicho cambio de morfología podría ser generado por la temperatura de reducción al tratar el Pt en $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, donde el MoO_2 del material base pudo ser oxidado a MoO_3 según lo mencionado en la caracterización anterior.

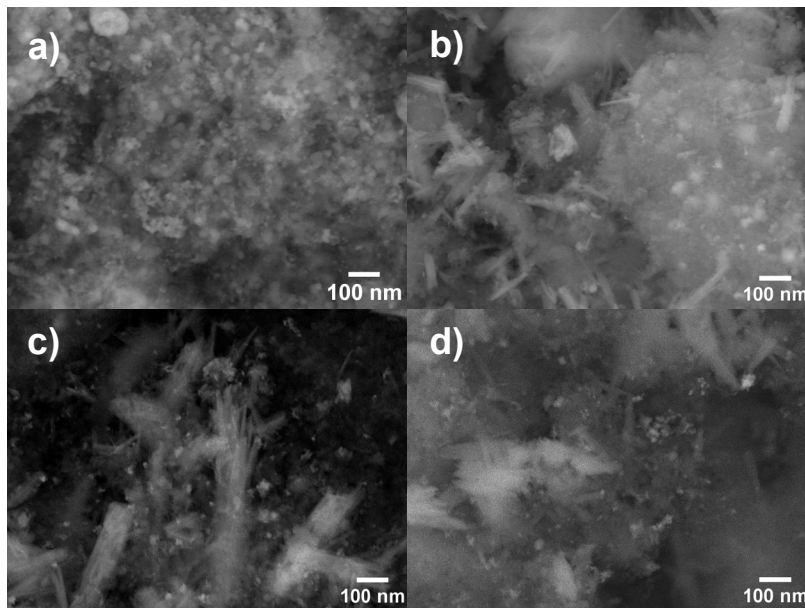


Figura 27. Micrografías SEM de a) $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, b) 1% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, c) 3% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ y d) 5% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$.

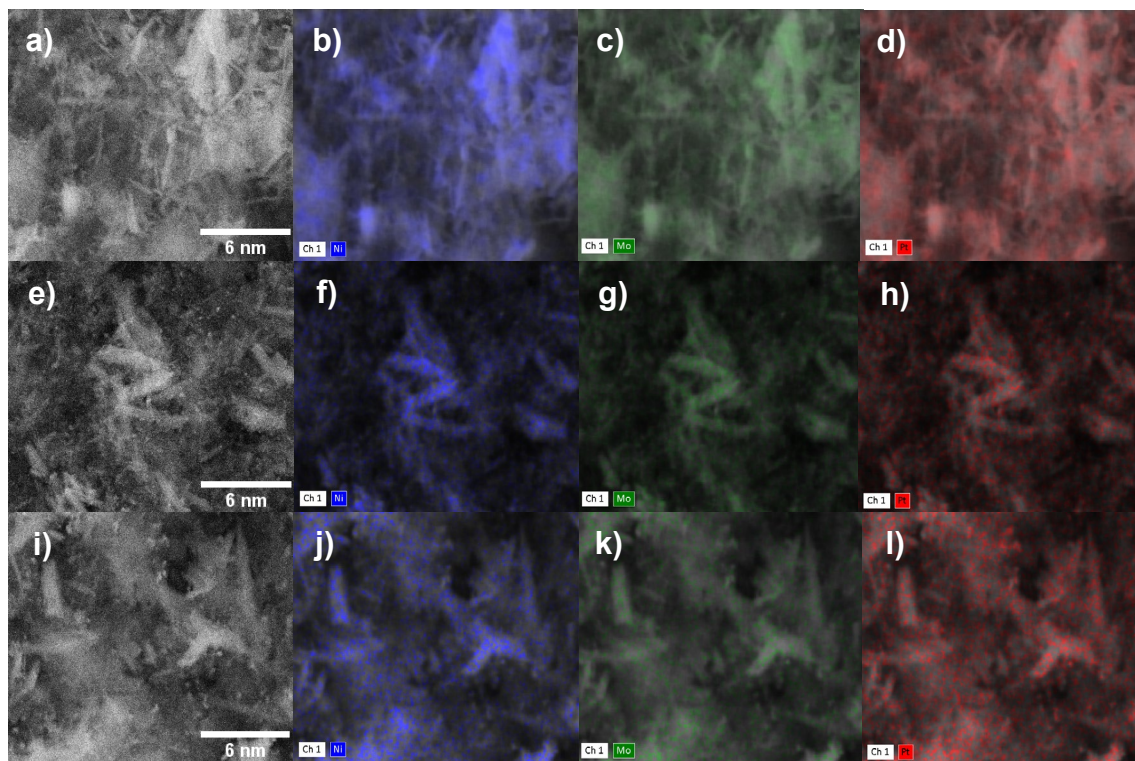


Figura 28. Mapeo EDS de Ni, Mo y Pt en a-d) 1% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK, e-h) 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK y i-l) 5% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK.

A la par se llevó a cabo un mapeo elemental en una sección de los materiales 1% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK (**Figura 28 a-d**), 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK (**Figura 28 e-h**) y 5% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK (**Figura 28 i-l**) donde se puede ver que los tres metales están efectivamente bien distribuidos en la superficie de CK.

Después del mapeo elemental se obtuvieron espectros de EDS (**Figura 29**) donde se exhiben señales de Ni, Mo, O, P para Ni₉₀Mo₁₀-CK (**Figura 29 a**), y para Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK (**Figura 29 b, c y d**) se logran observar señales pertenecientes a los anteriormente mencionados más la de Pt (se traslapa con la señal de P), donde las intensidades tienden a variar un poco debido a las diferentes cargas de Pt y a la distribución de las nanopartículas en el soporte de carbono.

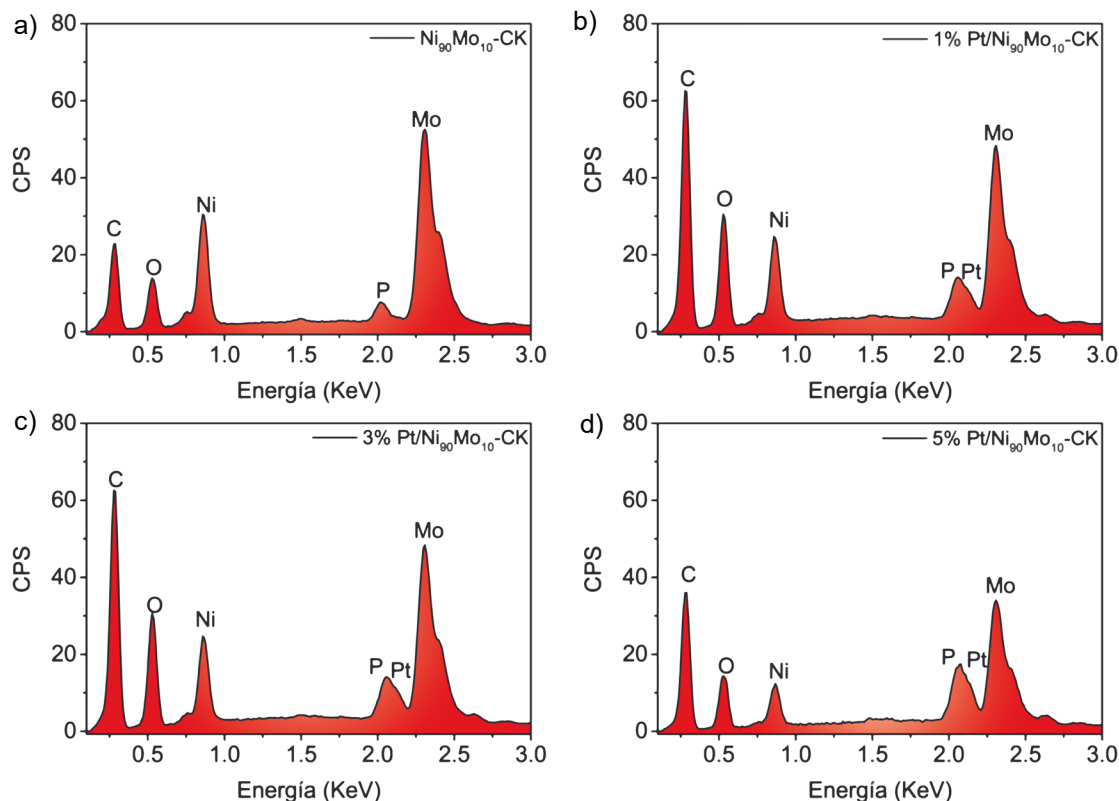


Figura 29. Espectros de EDS de a) $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{CK}$, b) 1% $\text{Pt}/\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{CK}$, c) 3% $\text{Pt}/\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{CK}$ y d) 5% $\text{Pt}/\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{CK}$.

5.5 Caracterización electroquímica de $\text{Pt}/\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-C}$

Para las caracterizaciones electroquímicas nuevamente se evaluaron los materiales en la prueba de $\beta\text{-NiOOH}$, y se añadió la técnica de redisolución anódica de CO para los materiales con carga de metal noble.

5.5.1 Reducción catódica de $\beta\text{-NiOOH}$

Se determinó el área electroquímicamente activa de Ni en los materiales $\text{Pt}/\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ por el método de reducción catódica $\beta\text{-NiOOH}$. En la **Figura 30** se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para los materiales $\text{Pt}/\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ con distintas proporciones de Pt y el material $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ libre de Pt. Se puede notar que en el pico catódico entre 0.8 y 1.1 V vs RHE se desplazaba hacia potenciales menores conforme aumentó la carga de Pt, y al integrar el área bajo la curva de pico

catódico se estimó la ECSA de cada material tal y como se detalla en la **Tabla 14**. Se puede observar que en los materiales Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK el área electroquímicamente activa de Ni expuesto tiende a disminuir con respecto al material base Ni₉₀Mo₁₀-CK, esto se debe posiblemente a que el Pt se deposita sobre Ni y Mo y al mismo tiempo hace que quede menos Ni expuesto. Los valores obtenidos de las ECSAs normalizadas de a sus distintas cargas de Pt en Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK son similares y se encuentran entre 3.39 y 3.89 cm² gr⁻¹. En este caso se logra ver un desplazamiento del pico catódico a potenciales menores con respecto al del material Ni₉₀Mo₁₀-CK lo cual se puede atribuir a la aleación del sistema trimetálico, ya que el molibdeno mismo no presenta algún pico en ese intervalo (**Figura A6**), ni el mismo Pt en un sistema bimetálico lleva a cabo dicho efecto.⁷¹ El desplazamiento del pico catódico podría estar relacionado a lo obtenido en la caracterización fisicoquímica (posible oxidación de MoO₂ a MoO₃ en la síntesis de Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK). En la CV logra verse que el pico catódico prácticamente se presenta en el mismo potencial, pero con mayor intensidad conforme incrementa la carga de Pt.

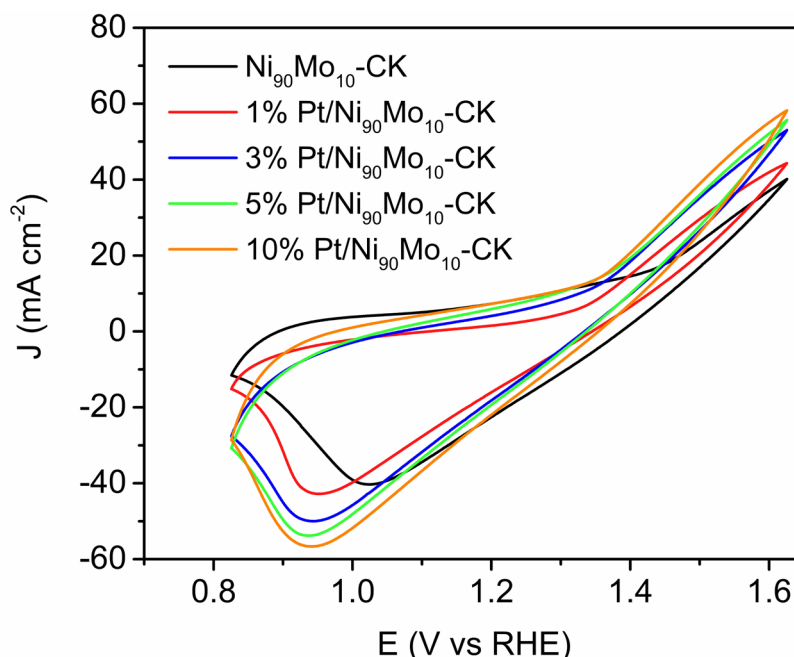
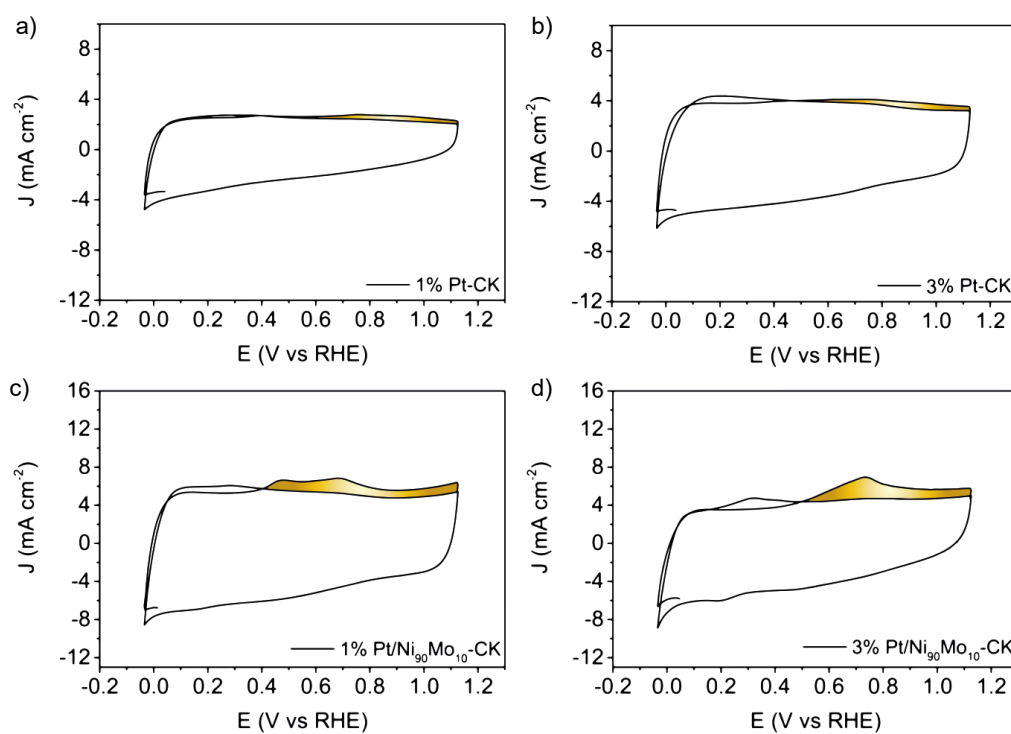


Figura 30. Reducción catódica de β -NiOOH para Ni_xMo_{100-x}-CK. Ciclo 100 de voltamperometrías cíclicas en KOH 0.1 M a 100 mV s⁻¹ con saturación de Ar.

Tabla 14. Determinación de área electroquímicamente activa de Ni en los materiales de la serie Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK.

Material	$Q_{\beta\text{-NiOOH}}$ (mC)	L_{Ni} (mg)	$\text{ECSA}_{\beta\text{-NiOOH}}$ (cm ²)	$\text{ECSA}_{\beta\text{-NiOOH}}$ (cm ² gr ⁻¹)
Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	4.40	0.19	10.47	5.39
1% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	2.76	0.19	6.59	3.39
3% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	2.89	0.19	6.89	3.55
5% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	2.99	0.19	7.13	3.67
10% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	3.17	0.19	7.55	3.89

5.5.2 Redisolución anódica de CO

**Figura 31.** Voltamperometría cíclica de redisolución anódica de CO de: a) 1% Pt-CK, b) 3% Pt-CK, c) 1% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK y d) 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK.

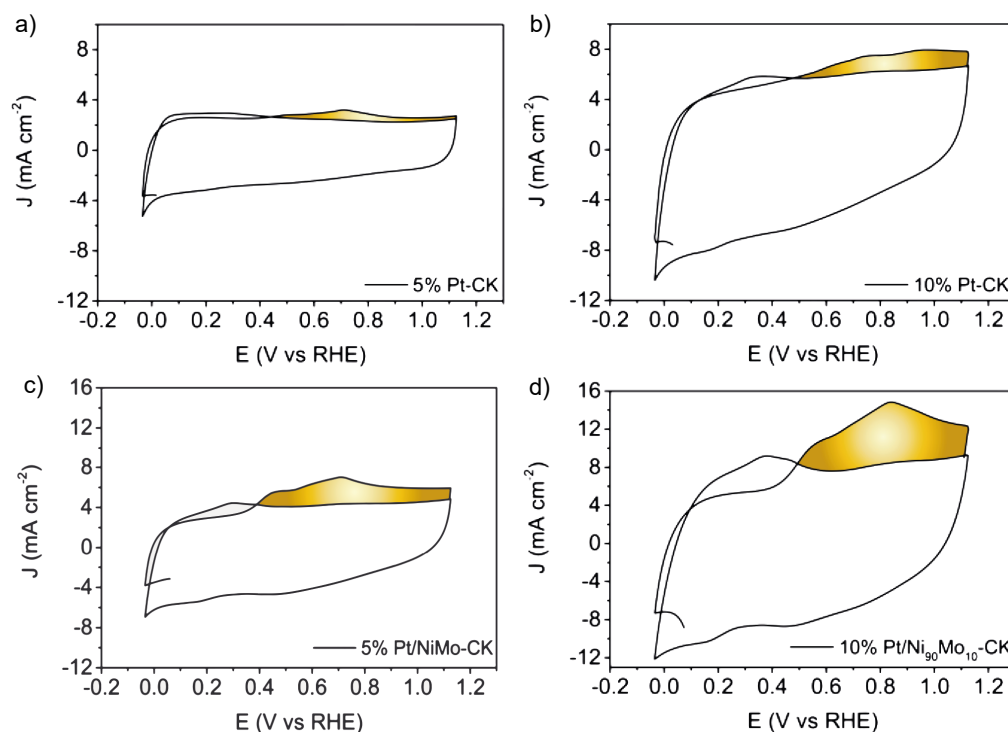


Figura 32. Voltamperometría cíclica de redisolución anódica de CO de: a) 5% Pt-CK, b) 10% Pt-CK, c) 5% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK y d) 10% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK.

Las **Figuras 31 y 32** presentan los análisis de redisolución anódica de CO para la determinación del área superficial expuesta de Pt ($ECSA_{Pt}$) en la gama de materiales Pt-CK y Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK con diferentes porcentajes de Pt. En todos los casos, el primer barrido de los voltamperogramas se atribuye a la oxidación de CO en el material (el área de la zona marcada de dorado), y el segundo barrido es de cuando no hay CO presente, debido a que todo el CO se desorbió en el primer barrido.

El pico de oxidación de CO se aprecia alrededor de 0.7 V donde ocurre la siguiente reacción $CO_{ad} + OH_{ad} + OH^- \rightarrow CO_2 + e^- + H_2O$ (en medio alcalino),⁸⁹ el cual será un dato determinante para calcular la carga del pico anódico y así estimar la $ECSA_{Pt}$ con la siguiente ecuación:

$$ECSA_{Pt} = \frac{Q_{CO}}{0.42 \text{ mC cm}^{-2} L_{Pt}} \quad (9)$$

donde Q_{CO} es área bajo la curva del pico catódico (zona dorada de las **Figuras 31 y 32**), 0.42 mC cm^{-2} la densidad de carga específica y L_{Pt} la masa de Pt.⁷¹ Los valores de $ECSA_{Pt}$ de Pt-CK y Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK con diferentes porcentajes de Pt se muestran en la **Tabla 15**, donde puede observarse que los materiales Pt-CK tienen una menor ECSA en comparación con Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK, debido a las propiedades oxofílicas de la base metálica de NiMo que favorecen a Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK para tener una mayor cantidad de sitios activos de Pt en la superficie. Evidentemente el $ECSA_{Pt}$ de los materiales trimetálicos superan a los materiales Pt-CK desde 3.3 a 7.6 veces más (como se muestra en la última columna de la **Tabla 15**).

El pico que logra observarse en los materiales Pt/NiMo-CK entre 0.45 y 0.5 V vs RHE se atribuye al CO adsorbido en Pt por medio de especies superficiales oxigenadas que surgen de NiO_x.⁹⁰ Alrededor de 0.72 V vs RHE se aprecia el pico más intenso que corresponde a la adsorción de CO en las facetas de Pt (100)⁹¹, el cual logra solaparse con la adsorción de CO de Pt en PtMo alrededor de 0.8 V vs RHE.^{84,92} Lo cual beneficia al incremento del CO adsorbido y por ende hay una mayor área electroquímicamente activa en los materiales PtNi₉₀Mo₁₀-CK a comparación de Pt-CK.

Tabla 15. Determinación del área electroquímicamente activa de Pt de materiales Pt-CK y Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK.

Material	Q_{CO} (mC)	L_{Pt} (mg)	$ECSA_{Pt}$ (cm ²)	$ECSA_{Pt}$ (cm ² gr ⁻¹)
1% Pt-CK	0.180	0.002	0.428	19.877
3% Pt-CK	0.200	0.006	0.476	7.362
5% Pt-CK	0.234	0.010	0.557	5.174
10% Pt-CK	1.010	0.021	2.400	11.130
1% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	0.700	0.002	1.670	77.470
3% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	1.010	0.006	2.420	37.480
5% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	1.770	0.010	4.230	39.290
10% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	3.400	0.021	8.110	37.630

5.6 Estudios de actividad de la REH para Pt/Ni_xMo_{100-x}-C

Los materiales Pt-CK fueron probados en la REH para evaluar su desempeño y comparar su actividad catalítica con el material base de Ni₉₀Mo₁₀-CK y 20% Pt-C comercial tal y como se muestra en la **Figura 33 a**, donde se puede observar que incluso el material de 1% Pt-CK requiere un menor sobrevoltaje que la base de NiMo (**Tabla 16**). El sobrevoltaje para el material comercial fue de 109.1 mV, mientras que para 5% Pt-CK y 10% Pt-CK obtuvieron sobrevoltajes de 118.6 y 94.7 mV, respectivamente. Por lo tanto, se puede decir que esos dos materiales logran competir y superar a Pt comercial en la REH.

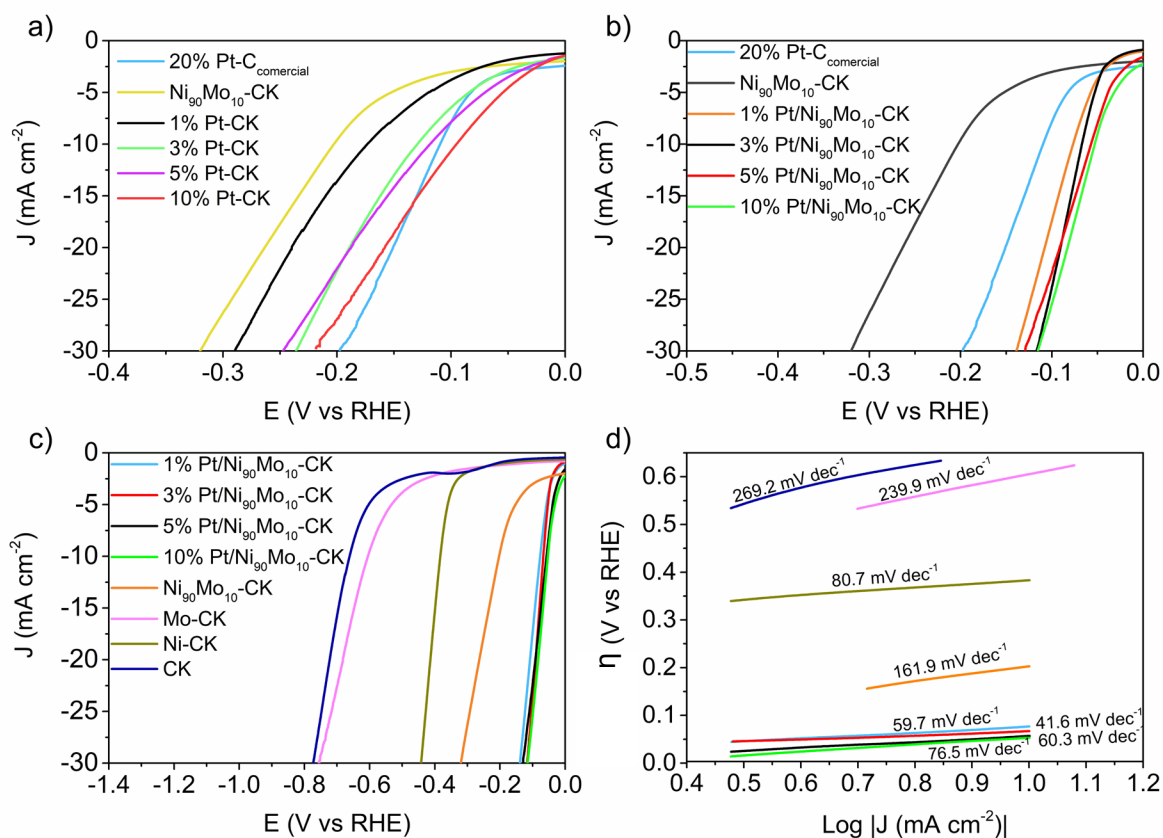


Figura 33. Curvas de polarización de la REH en KOH 1.0 M saturado con N₂ de: a) materiales Pt-CK, b) materiales Pt/NiMo-CK, c) efecto de soporte, material bimetalico, bimetalico y trimetalicos, y d) pendientes Tafel.

Tabla 16. Parámetros electroquímicos de materiales a base de CK, Mo-CK, Ni₉₀Mo₁₀-CK, Pt-CK y Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK.

Material	$\eta_{-10 \text{ mA cm}^{-2}}$ (mV)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)
CK	661.8	269.2
Mo-CK	604.8	239.9
Ni-CK	383.2	80.7
Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	203.6	161.9
1% Pt-CK	173.8	169.7
3% Pt-CK	129.5	143.0
5% Pt-CK	118.6	146.7
10% Pt-CK	94.7	121.3
20% Pt-C	109.1	103.9
1%Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	77.4	59.7
3%Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	65.2	41.6
5%Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	54.9	60.3
10%Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	52.4	76.5

Cargas de Pt del 1, 3, 5 y 10% fueron incorporadas a Ni₉₀Mo₁₀-CK para mejorar la actividad del material tal y como se presenta en la **Figura 33 b**, donde se aprecia la optimización del material base con Pt, los cuales mejoraron ampliamente su desempeño. El material de 1% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK disminuyó su sobrevoltaje 126.2 mV con respecto a Ni₉₀Mo₁₀-CK (203.6 a 77.4 mV), y en el caso de 3, 5 y 10% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK la diferencia con respecto a la base fue de 138.4, 148.7 y 151.2 mV, respectivamente. A mayor carga de Pt se necesita un menor sobrevoltaje para alcanzar la corriente de referencia. Sin embargo, los mismos cuatro materiales trimetálicos también superaron la actividad de Pt comercial, por ello se puede establecer que el sistema trimetálico propuesto es mucho más eficiente. La tendencia que hay en la disminución de los sobrevoltajes se atribuye al aumento de los sitios activos de Pt presentes en los materiales, ya sea para Pt-CK o para Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK debido a la gran capacidad adsorción y desorción de hidrógeno que tiene el Pt. Las

propiedades oxofílicas de Ni y Mo junto con el Pt favorecen aún más el proceso de adsorción y desorción de hidrógeno para la REH.

En las **Figura 33 c-d** se puede ver el efecto completo en la REH y las pendientes Tafel desde el soporte puro hasta Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK en donde se puede atribuir que el material 3% Pt/Ni₉₀Mo-CK lleva a cabo un mecanismo de REH de Tafel-Volmer ya que la pendiente Tafel calculada fue de 41.6 mV dec⁻¹. En cambio, para 1, 5 y 10% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK se obtuvieron pendientes Tafel más altas de 59.7, 60.3 y 76.5 mV dec⁻¹ respectivamente, lo cual indica que se sigue un mecanismo Volmer-Heyrovsky (una cinética más lenta). En la **Figura A4 y A5** se muestran resultados adicionales de otros materiales evaluados en la REH (3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-MSUF-C, 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CMK-3, 3% Pt/Ni-CK y 3% Pt/Mo-CK).

5.7 Comparación del desempeño de los catalizadores sintetizados en este trabajo vs catalizadores reportados en la literatura

Los resultados de desempeño en la REH obtenidos por el material base Ni₉₀Mo₁₀-CK y Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK fueron comparados con algunos resultados reportados en la literatura, tal y como se presenta en la **Tabla 17**. La base sin PGM fue comparada con otros materiales de NiMo logra verse que el material Ni₉₀Mo₁₀-CK sintetizado en este trabajo tiende a competir con lo reportado en la literatura.

Los materiales Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK fueron comparados con materiales a base de PGM y puede verse que los cuatro materiales (1% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK, 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK, 5% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK y 10% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK) compiten de gran forma con lo reportado (**Tabla 17**). Donde la metodología de síntesis tuvo un gran impacto en cuanto al desarrollo de estos materiales ya que la caracterización fisicoquímica nos presenta la posibilidad de una variante de PtNiMo-C distinta de acuerdo a lo que se reporta en algunos trabajos. Algunos picos obtenidos en la XRD no logran indexar para PtNiMo-C, además se logra apreciar un cambio de morfología del material Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK a comparación de lo observado en las micrografías de SEM de Ni₉₀Mo₁₀-CK. Lo cual pudo repercutir de manera positiva en la prueba de redisolución anódica de CO

(mayor cantidad de adsorción de CO) y en la REH (menores sobrevoltajes y disminución de las pendientes de Tafel) en medio alcalino.

Es complejo llevar a cabo un análisis justo en cuanto a los materiales ya que los métodos y condiciones de síntesis son distintos, pero en general, lo importante del estudio de esta reacción (REH) es la obtención del menor sobrevoltaje posible para alcanzar la corriente de referencia (-10 mA cm^{-2}) y los materiales de este trabajo compiten con lo que autores reportan en la literatura. El reto es lograr obtener materiales con bajas cargas de PGM, o bien, prescindir de PGM y acorde a lo obtenido en este trabajo se puede decir que se obtuvieron resultados favorables en cuanto a lo comparado, destacando el material 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK cuyo sobrevoltaje fue de 65.2 y su pendiente Tafel de 41.6 mV dec^{-1} .

Tabla 17. Comparación de electrocatalizadores para en medio alcalino.

Material	Carga de		Electrolito	$\eta_{10} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$ (mV)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	Referencia
	PGM (%)	Reacción				
Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	-	REH	KOH 1.0 M	203.6	161.9	Este trabajo
NiMo(OH) _x /NF	-	REH	KOH 1.0 M	213.0	198.0	93
Ni-Mo	-	REH	KOH 1.0 M	276	209.8	94
NiMoS	-	REH	KOH 1.0 M	180	81.0	95
1% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	1.0	REH	KOH 1.0 M	77.4	59.7	Este trabajo
3% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	3.0	REH	KOH 1.0 M	65.2	41.6	Este trabajo
5% Pt/Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	5.0	REH	KOH 1.0 M	54.9	60.3	Este trabajo
10% Pt/ Ni ₉₀ Mo ₁₀ -CK	10.0	REH	KOH 1.0 M	52.4	76.5	Este trabajo
PtCo	52.0	REH	KOH 1.0 M	76.2	171.0	96
Au ₃₃ Pt ₆₇	83.0	REH	KOH 1.0 M	171.0	81.0	97
PtNiMo/C	47.0	REH	KOH 1.0 M	39.0	31.0	48
Pd ₃ Ru	39.0	REH	KOH 1.0 M	42.0	-	98
RuO ₂ -Fe ₂ O ₃ /HrGO NSs	20.0	REH	KOH 1.0 M	239.0	97.0	99
Pt-Ni (1:1) /rGO	*	REH	KOH 1.0 M	147.0	72.0	100
Pd ₃₀ Ni ₇₀ -C	*	REH	KOH 1.0 M	393.0	291.0	101

- No presentan carga de PGM

* Carga metálica de PGM no identificada

5.8 Resumen general de resultados

- Se sintetizaron Ni-CK, Mo-CK y distintas proporciones de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ para evaluarlos en la REH.
- La temperatura de síntesis, carga metálica y soporte de carbono óptimo fueron de 550 °C, 40% y CK, respectivamente.
- El material $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ fue establecido como material base para incorporarle bajas cargas de Pt.
- Se identificaron señales que no pudieron ser indexadas en el material $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ a valores de 2θ de 39.6°, 40.2°, 42.8° y 46.8° (estas señales empiezan a aparecer a partir de $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30}\text{-CK}$).
- Las micrografías SEM de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ muestran que la carga metálica fue depositada de manera exitosa por medio de la impregnación de incipiente.
- Después de la incorporación de Pt en $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ la morfología del material tiende a modificarse.
- La prueba de $\beta\text{-NiOOH}$ demuestra que el ECSA incrementa conforme aumenta la cantidad de Ni en los materiales $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$.
- El soporte carbonáceo CK beneficia a que NiMo presente menor sobrevoltaje para la REH a comparación de CV, grafeno y NTC.
- Se determinó una mayor adsorción de CO con los materiales de Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ en comparación con Pt-CK.
- La incorporación de Pt en $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ favorece la actividad catalítica del material en la REH, logrando sobrepotenciales hasta de 52.4 mV.
- Se obtuvieron una gama de materiales que superan al 20% Pt-C comercial en la REH y que también compiten con otros materiales reportados en la literatura.

VI. Conclusiones

Se logró sintetizar un electrocatalizador libre de PGM ($\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$) con actividad catalítica reproducible, pero no logró superar la actividad catalítica de 20% Pt-C comercial. Sin embargo, la incorporación de pequeñas cantidades de Pt en $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ (desde 1% de Pt) incrementa la actividad catalítica del material y supera al electrocatalizador comercial en la REH. Con base a los resultados obtenidos en este proyecto se puede decir lo siguiente:

- Las micrografías de SEM analizadas para los materiales Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ presentaron un cambio de morfología a comparación de lo visto en $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ lo cual puede estar asociado a las señales no identificadas de XRD a valores de 2θ de 27.3° y 29.9° obtenidas de Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$.
- La técnica de $\beta\text{-NiOOH}$ demuestra que la presencia de Mo favorece a que el Ni quede mayormente expuesto en los materiales $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$, ya que a partir de $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}$ el ECSA tiende a ser mayor que el de Ni-CK (material con mayor carga de Ni).
- Los materiales Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ presentaron una mayor adsorción de CO a comparación de los materiales Pt-CK lo que indica una mayor cantidad de sitios activos de Pt expuestos, desde 3.3 a 7.6 veces más.
- A partir de la proporción $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30}\text{-CK}$ se obtienen menores sobrepotenciales que el que exhibe Ni-CK en la REH, donde $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ resultó ser el material base óptimo. Esto puede asociarse con lo visto en la XRD de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$ ya que a partir de $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30}\text{-CK}$ se logran apreciar señales nuevas a valores de 2θ de 39.6° , 40.2° , 42.8° y 46.8° .
- En el estudio de la REH de los materiales Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ se determinó que el mejor material fue 3% Pt/ $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ debido a la buena relación entre un bajo sobrepotencial (65.2 mV) y pendiente Tafel (41.6 mV dec^{-1}), lo cual lo hace un material prometedor para probarlo en un electrolizador.

VII. Referencias

- (1) Zeng, M.; Li, Y. Recent Advances in Heterogeneous Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14942–14962.
- (2) Park, S. H.; To, D. T.; Myung, N. V. A Review of Nickel-Molybdenum Based Hydrogen Evolution Electrocatalysts from Theory to Experiment. *Appl. Catal. A Gen.* **2023**, *651*, 119013.
- (3) Chen, Z.; Duan, X.; Wei, W.; Wang, S.; Ni, B.-J. Recent Advances in Transition Metal-Based Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 14971–15005.
- (4) Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Strmcnik, D.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. Electrocatalysis of the HER in Acid and Alkaline Media. *J. Serbian Chem. Soc.* **2013**, *78*, 2007–2015.
- (5) Gong, M.; Wang, D. Y.; Chen, C. C.; Hwang, B. J.; Dai, H. A Mini Review on Nickel-Based Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Res.* **2016**, *9*, 28–46.
- (6) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Advancing the Electrochemistry of the Hydrogen-Evolution Reaction through Combining Experiment and Theory. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 52–65.
- (7) Chen, Z.; Liu, X.; Shen, T.; Wu, C.; Zu, L.; Zhang, L. Porous NiFe Alloys Synthesized via Freeze Casting as Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen and Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 37736–37745.
- (8) Lima, D. W.; Trombetta, F.; Paula Benvenutti, P.; Teixeira, S. R.; Martini, E. M. A. Effect of Different Carbon Supports for Ni Particles for the HER in Tetra-alkylammonium-sulfonic Acid Media. *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43*, 4765.
- (9) Rommal, H. E. G.; Morgan, P. J. The Role of Absorbed Hydrogen on the Voltage-Time Behavior of Nickel Cathodes in Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Soc.*

1988, 135, 343–346.

- (10) Praveen, K.; Sethumadhavan, M. On the Extension of XOR Step Construction for Optimal Contrast Grey Level Visual Cryptography. *2017 Int. Conf. Adv. Comput. Commun. Informatics, ICACCI 2017* **2017**, 2017-Janua, 219–222.
- (11) Carriers, R. • S.; Bulletin •, S. & T. • H. & F. C. M. Org/Bulletin • Harnessing Materials for Energy The Hydrogen Fuel Alternative. **2008**, 33, 421–429.
- (12) Chau, K.; Djire, A.; Khan, F. Review and Analysis of the Hydrogen Production Technologies from a Safety Perspective. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, 47, 13990–14007.
- (13) Tollefson, J. Hydrogen Vehicles: Fuel of the Future? *Nature* **2010**, 464, 1262–1264.
- (14) Winter, C.-J. Hydrogen Energy — Abundant, Efficient, Clean: A Debate over the Energy-System-of-Change☆. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, S1–S52.
- (15) Millet, P.; Grigoriev, S. Water Electrolysis Technologies. In *Renewable Hydrogen Technologies*; Elsevier, 2013; pp 19–41.
- (16) Rashid, M. M.; Mesfer, M. K. Al; Naseem, H.; Danish, M. Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. *Int. J. Eng. Adv. Technol.* **2015**, 8958, 2249–8958.
- (17) Vincent, I.; Bessarabov, D. Low Cost Hydrogen Production by Anion Exchange Membrane Electrolysis: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, 81, 1690–1704.
- (18) Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 4901–4934.
- (19) Chi, J.; Yu, H. Water Electrolysis Based on Renewable Energy for Hydrogen Production. *Chinese J. Catal.* **2018**, 39, 390–394.

-
- (20) Baig, N.; Kammakakam, I.; Falath, W. Nanomaterials: A Review of Synthesis Methods, Properties, Recent Progress, and Challenges. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 1821–1871.
- (21) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
- (22) Yamauchi, M.; Ikeda, R.; Kitagawa, H.; Takata, M. Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3294–3299.
- (23) Makiura, R.; Yonemura, T.; Yamada, T.; Yamauchi, M.; Ikeda, R.; Kitagawa, H.; Kato, K.; Takata, M. Size-Controlled Stabilization of the Superionic Phase to Room Temperature in Polymer-Coated AgI Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 476–480.
- (24) BLACKMAN, M.; SAMBLES, J. R. Melting of Very Small Particles during Evaporation at Constant Temperature. *Nature* **1970**, *226*, 938–938.
- (25) Zhang, M.; Efremov, M. Y.; Schiettekatte, F.; Olson, E. A.; Kwan, A. T.; Lai, S. L.; Wisleder, T.; Greene, J. E.; Allen, L. H. Size-Dependent Melting Point Depression of Nanostructures: Nanocalorimetric Measurements. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10548–10557.
- (26) Sharma, G.; Naushad, M.; Kumar, A.; Devi, S.; Khan, M. R. Lanthanum/Cadmium/Polyaniline Bimetallic Nanocomposite for the Photodegradation of Organic Pollutant. *Iran. Polym. J.* **2015**, *24*, 1003–1013.
- (27) Idris, D. S.; Roy, A. Synthesis of Bimetallic Nanoparticles and Applications—An Updated Review. *Crystals* **2023**, *13*, 637.
- (28) Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E. Noble Metal-Based Bimetallic Nanoparticles: The Effect of the Structure on the Optical, Catalytic and Photocatalytic Properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *229*, 80–107.

-
- (29) Narayan, N.; Meiyazhagan, A.; Vajtai, R. Metal Nanoparticles as Green Catalysts. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 3602.
- (30) Mu, B.; Wang, A. Fabrication and Applications of Carbon/Clay Mineral Nanocomposites. In *Nanomaterials from Clay Minerals*; Elsevier, 2019; pp 537–587.
- (31) Ashik, U. P. M.; Viswan, A.; Kudo, S.; Hayashi, J. Nanomaterials as Catalysts. In *Applications of Nanomaterials*; Elsevier, 2018; pp 45–82.
- (32) Sulaiman, M. R.; Gupta, R. K. Metal-Organic Framework-Based Electrocatalysts for ORR, OER, and HER. In *Nanomaterials for Electrocatalysis*; Maiyalagan, T., Khandelwal, M., Kumar, A., Nguyen, T. A., Yasin, G. B. T.-N. for E., Eds.; Elsevier, 2022; pp 111–144.
- (33) Zinola, C. F.; Martins, M. E.; Tejera, E. P.; Neves, N. P. Electrocatalysis: Fundamentals and Applications. *Int. J. Electrochem.* **2012**, *2012*, 1–2.
- (34) Lasia, A. Mechanism and Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 19484–19518.
- (35) Strmcnik, D.; Lopes, P. P.; Genorio, B.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. Design Principles for Hydrogen Evolution Reaction Catalyst Materials. *Nano Energy* **2016**, *29*, 29–36.
- (36) Peera, S. G.; Koutavarapu, R.; Chao, L.; Singh, L.; Murugadoss, G.; Rajeshkhanna, G. 2D MXene Nanomaterials as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction (HER): A Review. *Micromachines* **2022**, *13*, 1–34.
- (37) Trasatti, S. Work Function, Electronegativity, and Electrochemical Behaviour of Metals. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *39*, 163–184.
- (38) Sahoo, P. K.; Bisoi, S. R.; Huang, Y.-J.; Tsai, D.-S.; Lee, C.-P. 2D-Layered Non-Precious Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications. *Catalysts* **2021**, *11*, 689.

-
- (39) Raja Sulaiman, R. R.; Hanan, A.; Wong, W. Y.; Mohamad Yunus, R.; Shyuan Loh, K.; Walvekar, R.; Chaudhary, V.; Khalid, M. Structurally Modified MXenes-Based Catalysts for Application in Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Catalysts* **2022**, *12*, 1576.
- (40) Chen, Z.; Qing, H.; Zhou, K.; Sun, D.; Wu, R. Metal-Organic Framework-Derived Nanocomposites for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *108*, 100618.
- (41) Sui, X.; Zhang, L.; Li, J.; Doyle-Davis, K.; Li, R.; Wang, Z.; Sun, X. Advanced Support Materials and Interactions for Atomically Dispersed Noble-Metal Catalysts: From Support Effects to Design Strategies. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 1–31.
- (42) Miles, M. H.; Thomason, M. A. Periodic Variations of Overvoltages for Water Electrolysis in Acid Solutions from Cyclic Voltammetric Studies. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1459–1461.
- (43) Roger, B. Y. The Rate of Electrolytic Hydrogen and the Heat of Adsorption of Hydrogen. *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 1053–1063.
- (44) Liao, F.; Lo, T. W. B.; Tsang, S. C. E. Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1998–2014.
- (45) Ding, J.; Ji, S.; Wang, H.; Linkov, V.; Gai, H.; Liu, F.; Liu, Q.; Wang, R. N-Doped 3D Porous Ni/C Bifunctional Electrocatalysts for Alkaline Water Electrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 3974–3981.
- (46) Huo, L.; Jin, C.; Jiang, K.; Bao, Q.; Hu, Z.; Chu, J. Applications of Nickel-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2022**, *3*.
- (47) Singh, V. K.; Gupta, U.; Mukherjee, B.; Chattopadhyay, S.; Das, S. MoS₂ Nanosheets on MoNi₄/MoO₃ Nanorods for Hydrogen Evolution. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 886–896.

-
- (48) He, Y.; Hu, J.; Yin, W.; Xing, Y.; Hu, F.; Wei, H.; Wei, H.; Li, J. Disordered and Ultrafine PtNiMo Alloy for Superior Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Alkaline. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, *301*, 127585.
- (49) Park, J.; Jang, J.; Lee, A.; Kim, S.; Lee, S.; Yoo, S. J.; Lee, J. Effect of Support for Non-Noble NiMo Electrocatalyst in Alkaline Hydrogen Oxidation. *Adv. Sustain. Syst.* **2022**, *6*, 1–9.
- (50) Lee, J.; Sohn, K.; Hyeon, T. Fabrication of Novel Mesocellular Carbon Foams with Uniform Ultralarge Mesopores. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5146–5147.
- (51) Liu, B.; Yao, H.; Song, W.; Jin, L.; Mosa, I. M.; Rusling, J. F.; Suib, S. L.; He, J. Ligand-Free Noble Metal Nanocluster Catalysts on Carbon Supports via “Soft” Nitriding. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4718–4721.
- (52) Sietsma, J. R. A.; Jos van Dillen, A.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. Application of Ordered Mesoporous Materials as Model Supports to Study Catalyst Preparation by Impregnation and Drying. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Masson SAS, 2006; Vol. 162, pp 95–102.
- (53) Cossar, E.; Houache, M. S. E.; Zhang, Z.; Baranova, E. A. Comparison of Electrochemical Active Surface Area Methods for Various Nickel Nanostructures. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *870*, 114246.
- (54) Orfanidi, A.; Daletou, M. K.; Sygellou, L.; Neophytides, S. G. The Role of Phosphoric Acid in the Anodic Electrocatalytic Layer in High Temperature PEM Fuel Cells. *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43*, 1101–1116.
- (55) Binninger, T.; Fabbri, E.; Kötz, R.; Schmidt, T. J. Determination of the Electrochemically Active Surface Area of Metal-Oxide Supported Platinum Catalyst. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H121–H128.
- (56) Kumar, P.; Maity, S. K.; Shee, D. Role of NiMo Alloy and Ni Species in the Performance of NiMo/Alumina Catalysts for Hydrodeoxygenation of Stearic Acid: A Kinetic Study. *ACS Omega* **2019**, *4*, 2833–2843.

-
- (57) Liu, H.; Liu, Q.; Zhang, J.; Yin, C.; Zhao, Y.; Yin, S.; Liu, C.; Sun, W. PVP-Assisted Synthesis of Unsupported NiMo Catalysts with Enhanced Hydrodesulfurization Activity. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *160*, 93–101.
- (58) Miao, J.; Xiao, F.-X.; Yang, H. Bin; Khoo, S. Y.; Chen, J.; Fan, Z.; Hsu, Y.-Y.; Chen, H. M.; Zhang, H.; Liu, B. Hierarchical Ni-Mo-S Nanosheets on Carbon Fiber Cloth: A Flexible Electrode for Efficient Hydrogen Generation in Neutral Electrolyte. *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500259.
- (59) Wang, J.; Wu, Z.; Han, L.; Lin, R.; Xin, H. L.; Wang, D. Hollow-Structured Carbon-Supported Nickel Cobaltite Nanoparticles as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 736–742.
- (60) Shi, G.-M.; Lv, S.-H.; Cheng, X.-B.; Wang, X.-L.; Li, S.-T. Enhanced Microwave Absorption Properties of Modified Ni@C Nanocapsules with Accreted N Doped C Shell on Surface. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 17483–17492.
- (61) Wu, D.; Ge, F.; Xing, S.; Ji, W.; Peng, L. Layer Structural MoO₂/Carbon Hybrid Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Ionics (Kiel)*. **2021**, *27*, 4713–4720.
- (62) Tian, Y.; Sarwar, S.; Zheng, Y.; Wang, S.; Guo, Q.; Luo, J.; Zhang, X. Ultrafast Microwave Manufacturing of MoP/MoO₂/Carbon Nanotube Arrays for High-Performance Supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.* **2020**, *24*, 809–819.
- (63) Wang, X.; Liu, Y.; Zeng, J.; Peng, C.; Wang, R. MoO₂/C Hollow Nanospheres Synthesized by Solvothermal Method as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Ionics (Kiel)*. **2019**, *25*, 437–445.
- (64) Kabir, S.; Lemire, K.; Artyushkova, K.; Roy, A.; Odgaard, M.; Schlueter, D.; Oshchepkov, A.; Bonnefont, A.; Savinova, E.; Sabarirajan, D. C.; Mandal, P.; Crumlin, E. J.; Zenyuk, I. V.; Atanassov, P.; Serov, A. Platinum Group Metal-Free NiMo Hydrogen Oxidation Catalysts: High Performance and Durability in Alkaline

- Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 24433–24443.
- (65) Ji, X.; Liu, B.; Ren, X.; Shi, X.; Asiri, A. M.; Sun, X. P-Doped Ag Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanoflake: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 4499–4503.
- (66) Jia, F.; Zou, X.; Wei, X.; Bao, W.; Ai, T.; Li, W.; Guo, Y. Synergistic Effect of P Doping and Mo-Ni-Based Heterostructure Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Materials (Basel)*. **2023**, *16*, 3411.
- (67) Xie, X.; Yu, R.; Xue, N.; Yousaf, A. Bin; Du, H.; Liang, K.; Jiang, N.; Xu, A.-W. P Doped Molybdenum Dioxide on Mo Foil with High Electrocatalytic Activity for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1647–1652.
- (68) Zhang, T.; Zhong, J.; Gao, W.; Wang, Y. Interface Engineering Induced N, P-Doped Carbon-Shell-Encapsulated FeP/NiP₂/Ni₅P₄/NiP Nanoparticles for Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Coatings* **2024**, *14*, 817.
- (69) Guinot, J. L.; Tortajada, M. I.; Santos, M. A.; Moreno, A.; Fernández, J.; Peña, M.; Gozalbo, F.; Oliver, L.; Bosó, C.; Santamaría, P.; Giménez, J.; Arribas, L. Can Invasive Breast Carcinoma with Close or Positive Margins Be Managed without a New Surgery? *Breast J.* **2018**, *24*, 1024–1027.
- (70) Ferreira, E. B.; Jerkiewicz, G. On the Electrochemical Reduction of β -Ni(OH)₂ to Metallic Nickel. *Electrocatalysis* **2021**, *12*, 199–209.
- (71) Silva-Carrillo, C.; Reynoso-Soto, E. A.; Flores-Hernández, J. R.; Trujillo-Navarrete, B.; Salazar-Gastelum, M. I.; Castañón, T. R.; Perez-Sicairos, S.; Romo-Herrera, J. M.; Félix-Navarro, R. M. Support Effect in Bimetallic Particles PtNi for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Media. *Top. Catal.* **2022**, *65*, 1251–1261.
- (72) Deng, S.; Liu, X.; Huang, T.; Zhao, T.; Lu, Y.; Cheng, J.; Shen, T.; Liang, J.; Wang, D. MoO₂ Modulated Electrocatalytic Properties of Ni: Investigate from Hydrogen Oxidation Reaction to Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochim. Acta*

- 2019**, 324, 134892.
- (73) Jiang, J.; Gao, M.; Sheng, W.; Yan, Y. Hollow Chevrel-Phase NiMo_3S_4 for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes. *Angew. Chemie* **2016**, 128, 15466–15471.
- (74) Liang, W.; Dong, P.; Le, Z.; Lin, X.; Gong, X.; Xie, F.; Zhang, H.; Chen, J.; Wang, N.; Jin, Y.; Meng, H. Electron Density Modulation of MoO_2/Ni to Produce Superior Hydrogen Evolution and Oxidation Activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 39470–39479.
- (75) Zhou, Y.; Lin, T.; Luo, X.; Yan, Z.; Wu, J.; Wang, J.; Shen, Y. Mechanistic Study on Nickel-Molybdenum Based Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Catal.* **2020**, 388, 122–129.
- (76) Eladgham, E. H.; Rodene, D. D.; Sarkar, R.; Arachchige, I. U.; Gupta, R. B. Electrocatalytic Activity of Bimetallic Ni–Mo–P Nanocrystals for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 8199–8207.
- (77) Sun, X.; Shao, Q.; Pi, Y.; Guo, J.; Huang, X. A General Approach to Synthesise Ultrathin NiM (M = Fe, Co, Mn) Hydroxide Nanosheets as High-Performance Low-Cost Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 7769–7775.
- (78) Messaoudi, Y.; Belhadj, H.; Khelladi, M. R.; Azizi, A. Rational Design of NiFe Alloys for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: Effects of Ni/Fe Molar Ratios. *RSC Adv.* **2022**, 12, 29143–29150.
- (79) Rodriguez, J. R.; Félix, R. M.; Reynoso, E. A.; Gochi-Ponce, Y.; Gómez, Y. V.; Moyado, S. F.; Alonso-Núñez, G. Synthesis of Pt and Pt-Fe Nanoparticles Supported on MWCNTs Used as Electrocatalysts in the Methanol Oxidation Reaction. *J. Energy Chem.* **2014**, 23, 483–490.
- (80) Sellin, R.; Clacens, J.-M.; Coutanceau, C. A Thermogravimetric Analysis/Mass Spectroscopy Study of the Thermal and Chemical Stability of Carbon in the Pt/C

- Catalytic System. *Carbon N. Y.* **2010**, 48, 2244–2254.
- (81) He, Y.; Hu, J.; Yin, W.; Xing, Y.; Hu, F.; Wei, H.; Wei, H.; Li, J. Disordered and Ultrafine PtNiMo Alloy for Superior Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Alkaline. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, 301, 127585.
- (82) Luo, L.; Abbo, H. S.; Titinchi, S. J. J.; Tsiakaras, P.; Yin, S. Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: Nitrogen-Doped PtNiMo Ternary Alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44, 6582–6591.
- (83) George, M.; Zhang, G.-R.; Schmitt, N.; Brunnengräber, K.; Sandbeck, D. J. S.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S.; Etzold, B. J. M. Effect of Ionic Liquid Modification on the ORR Performance and Degradation Mechanism of Trimetallic PtNiMo/C Catalysts. *ACS Catal.* **2019**, 9, 8682–8692.
- (84) Danisman, B.; Zhang, G.-R.; Baumunk, A. F.; Yang, J.; Brummel, O.; Darge, P.; Mayrhofer, K. J. J.; Libuda, J.; Ledendecker, M.; Etzold, B. J. M. Strong Activity Changes Observable during the First Pretreatment Cycles of Trimetallic PtNiMo/C Catalysts. *ChemElectroChem* **2023**, 10, e202300109.
- (85) Guan, X.; Ren, Y.; Chen, S.; Yan, J.; Wang, G.; Zhao, H.; Zhao, W.; Zhang, Z.; Deng, Z.; Zhang, Y.; Dai, Y.; Zou, L.; Chen, R.; Liu, C. Charge Separation and Strong Adsorption-Enhanced MoO₃ Visible Light Photocatalytic Performance. *J. Mater. Sci.* **2020**, 55, 5808–5822.
- (86) Jadkar, V.; Pawbake, A.; Waykar, R.; Jadhavar, A.; Mayabadi, A.; Date, A.; Late, D.; Pathan, H.; Gosavi, S.; Jadkar, S. Synthesis of Orthorhombic-Molybdenum Trioxide (α -MoO₃) Thin Films by Hot Wire-CVD and Investigations of Its Humidity Sensing Properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, 28, 15790–15796.
- (87) Wu, J.; Chen, Z.; Xu, X.; Wei, P.; Xie, G.; Zhang, X. The Growth Process and Photocatalytic Properties of H-MoO₃ and α -MoO₃ under Different Conditions. *Crystals* **2023**, 13, 603.
- (88) Aktürk, M.; Dursun, Z. A Novel Composite Electrode Based on Graphene

- Oxide/MnO₂:H-MoO₃ Particles for Square Wave Voltammetric Determination of Acetaminophen. *Electroanalysis* **2024**.
- (89) Ciapina, E. G.; Santos, S. F.; Gonzalez, E. R. Electrochemical CO Stripping on Nanosized Pt Surfaces in Acid Media: A Review on the Issue of Peak Multiplicity. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *815*, 47–60.
- (90) Rudi, S.; Cui, C.; Gan, L.; Strasser, P. Comparative Study of the Electrocatalytically Active Surface Areas (ECSAs) of Pt Alloy Nanoparticles Evaluated by Hupd and CO-Stripping Voltammetry. *Electrocatalysis* **2014**, *5*, 408–418.
- (91) Ciapina, E. G.; Santos, S. F.; Gonzalez, E. R. Electrochemical CO Stripping on Nanosized Pt Surfaces in Acid Media: A Review on the Issue of Peak Multiplicity. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *815*, 47–60.
- (92) Ordóñez, L. C.; Roquero, P.; Sebastian, P. J.; Ramírez, J. CO Oxidation on Carbon-Supported PtMo Electrocatalysts: Effect of the Platinum Particle Size. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3147–3153.
- (93) Soo, J. Z.; Riaz, A.; Zhang, D.; Jagadish, C.; Tan, H. H.; Karuturi, S. Enhancing the Hydrogen Evolution Reaction Performance of Solution-Corroded NiMo via Plasma Modification. *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 4164–4173.
- (94) Zhang, T.; Debow, S.; Song, F.; Qian, Y.; Creasy, W. R.; DeLacy, B. G.; Rao, Y. Interface Catalysis of Nickel Molybdenum (NiMo) Alloys on Two-Dimensional (2D) MXene for Enhanced Hydrogen Electrochemistry. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 11361–11370.
- (95) Yang, C.; Zhou, L.; Yan, T.; Bian, Y.; Hu, Y.; Wang, C.; Zhang, Y.; Shi, Y.; Wang, D.; Zhen, Y.; Fu, F. Synergistic Mechanism of Ni(OH)₂/NiMoS Heterostructure Electrocatalyst with Crystalline/Amorphous Interfaces for Efficient Hydrogen Evolution over All pH Ranges. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *606*, 1004–1013.
- (96) Chen, Q.; Cao, Z.; Du, G.; Kuang, Q.; Huang, J.; Xie, Z.; Zheng, L. Excavated

- Octahedral Pt-Co Alloy Nanocrystals Built with Ultrathin Nanosheets as Superior Multifunctional Electrocatalysts for Energy Conversion Applications. *Nano Energy* **2017**, 39, 582–589.
- (97) Wu, W.; Tang, Z.; Wang, K.; Liu, Z.; Li, L.; Chen, S. Peptide Templated AuPt Alloyed Nanoparticles as Highly Efficient Bi-Functional Electrocatalysts for Both Oxygen Reduction Reaction and Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochim. Acta* **2018**, 260, 168–176.
- (98) Qin, X.; Zhang, L.; Xu, G.-L.; Zhu, S.; Wang, Q.; Gu, M.; Zhang, X.; Sun, C.; Balbuena, P. B.; Amine, K.; Shao, M. The Role of Ru in Improving the Activity of Pd toward Hydrogen Evolution and Oxidation Reactions in Alkaline Solutions. *ACS Catal.* **2019**, 9, 9614–9621.
- (99) Mosallaei, H.; Hadadzadeh, H.; Ensafi, A. A.; Mousaabadi, K. Z.; Weil, M.; Foelske, A.; Sauer, M. Evaluation of HER and OER Electrocatalytic Activity over RuO₂–Fe₂O₃ Nanocomposite Deposited on HrGO Nanosheets. *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, 48, 1813–1830.
- (100) Du, Z.; Wang, Y.; Li, J.; Liu, J. Facile Fabrication of Pt–Ni Alloy Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide as Excellent Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Environment. *J. Nanoparticle Res.* **2019**, 21, 13.
- (101) de la Cruz-Cruz, J. J.; Domínguez-Crespo, M. A.; Ramírez-Meneses, E.; Torres-Huerta, A. M.; Brachetti-Sibaja, S. B.; Rodríguez-Salazar, A. E.; Pastor, E.; González-Sánchez, L. E. Data Supporting the in Situ Synthesis by Organometallic Method of Vulcan Supported PdNi Nanostructures for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution. *Data Br.* **2022**, 42, 108256.

VIII. Anexos

En este apartado se ilustran algunos resultados adicionales con valor agregado obtenidos a lo largo de este proyecto de tesis.

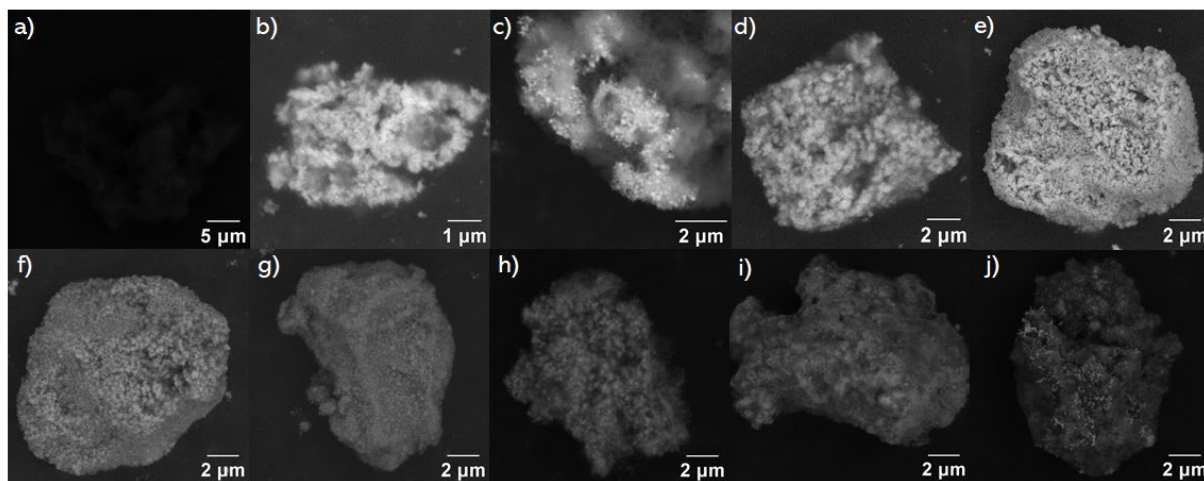


Figura A1. Micrografías SEM de $\text{Ni}_x\text{Mo}_{100-x}\text{-CK}$: a) CK, b) Mo-CK, c) Ni-CK, d) $\text{Ni}_{10}\text{Mo}_{90}\text{-CK}$, e) $\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{70}\text{-CK}$, f) $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}\text{-CK}$, g) $\text{Ni}_{70}\text{Mo}_{30}\text{-CK}$, h) $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{20}\text{-CK}$, i) $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, y j) $\text{Ni}_{95}\text{Mo}_5\text{-CK}$.

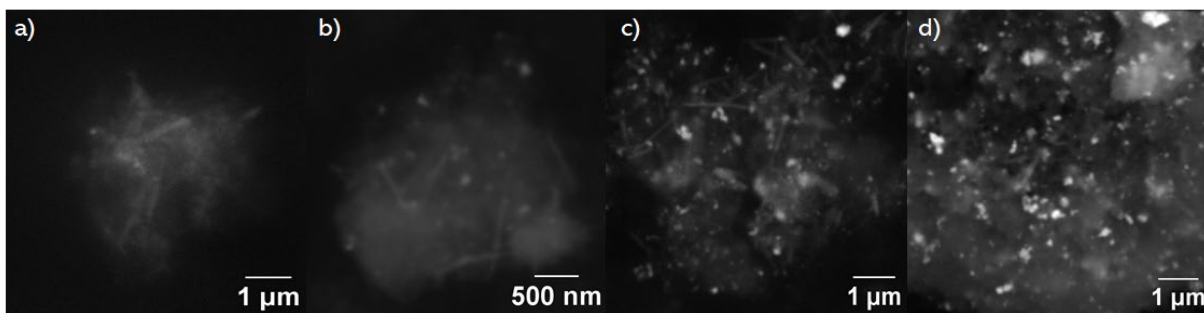


Figura A2. Micrografías SEM de $\text{Pt/Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$: a) 1% $\text{Pt/Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, b) 3% $\text{Pt/Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$, c) 5% $\text{Pt/Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$ y d) 10% $\text{Pt/Ni}_{90}\text{Mo}_{10}\text{-CK}$.

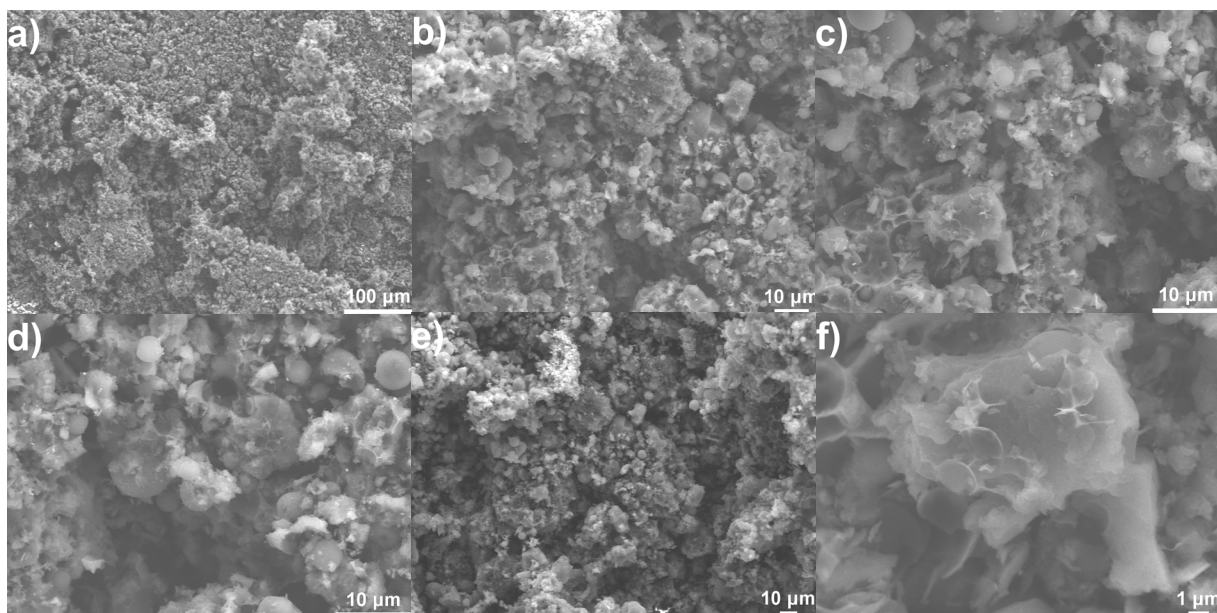


Figura A3. Micrografías SEM de MSUF-C.

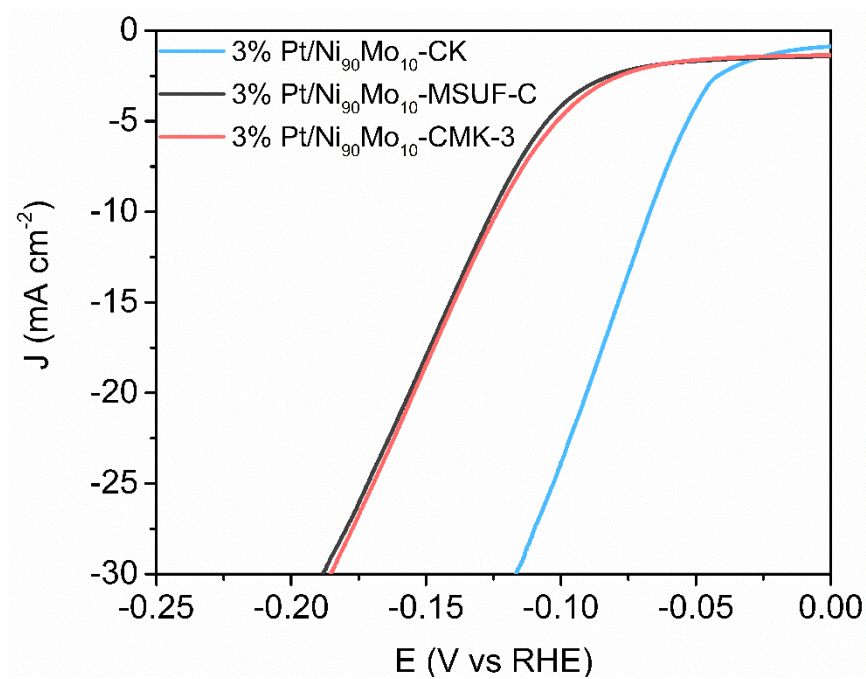


Figura A4. Curvas de polarización de 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK vs 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-MSUF-C y 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CMK-3 la REH en KOH 1.0 M saturado con N₂.

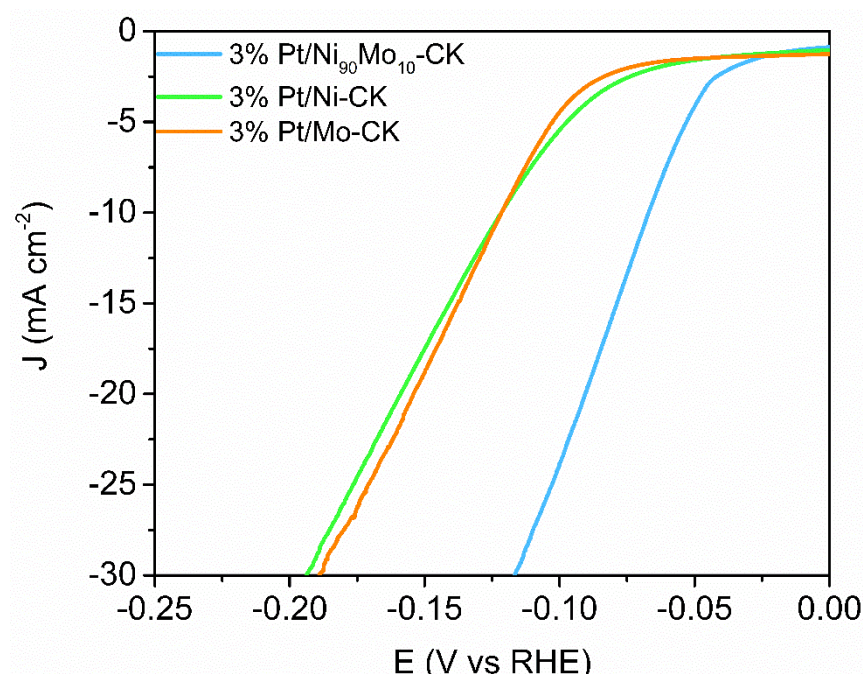


Figura A5. Curvas de polarización de 3% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK vs 3% Pt/Ni-CK y 3% Pt/Mo-CK la REH en KOH 1.0 M saturado con N₂.

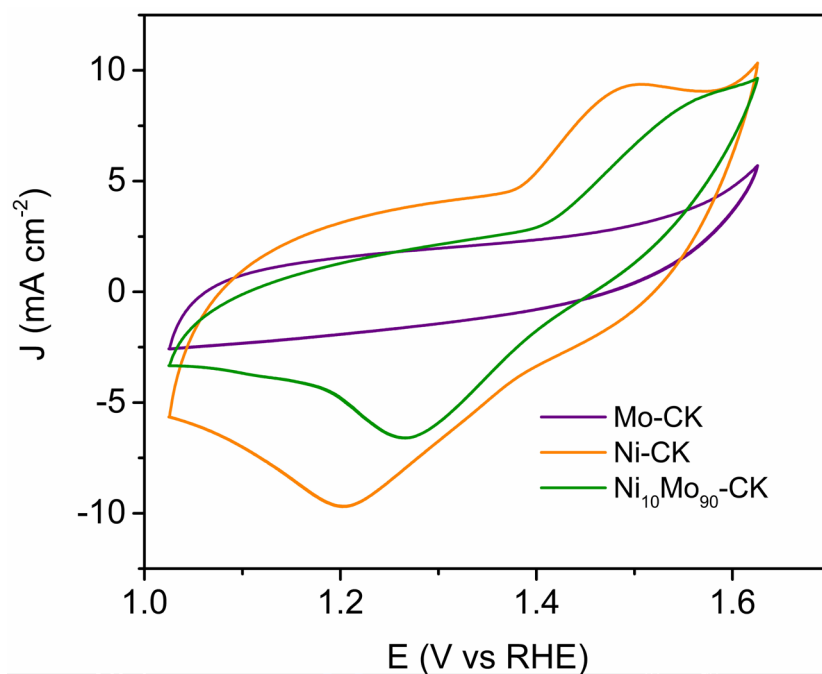


Figura A6. Reducción catódica de β -NiOOH para Mo-CK, Ni-CK y Ni₁₀Mo₉₀-CK.

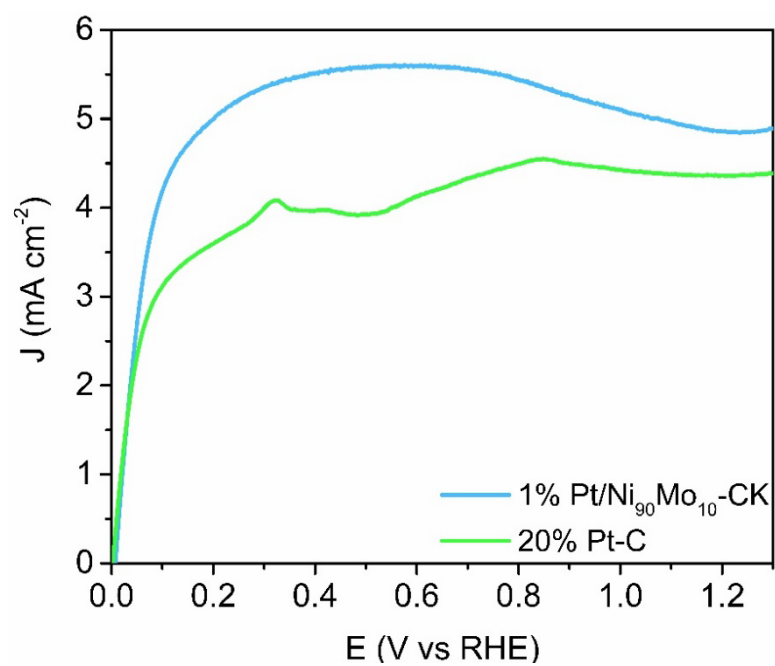


Figura A7. Curvas de polarización de 1% Pt/Ni₉₀Mo₁₀-CK y 20% Pt-C comercial para la ROH saturado con H₂ a 1 mV s⁻¹ en KOH 0.1 M a 1600 rpm.