

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Tijuana

Centro de Graduados e Investigación en Química

TRABAJO DE TESIS

“Síntesis solvotermal de materiales de níquel para su uso como electrocatalizadores en reacciones electroquímicas de oxidación”

Presentado por:
Abner Isai Soto Burgos

Para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Director de tesis
Dra. Rosa María Félix Navarro
Co-director de tesis
Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto

Tijuana, B.C.

Febrero 2024

Carta de liberación de tesis

 EDUCACIÓN SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA	 TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO	Instituto Tecnológico de Tijuana
--	---	----------------------------------

Tijuana, Baja California, 26/febrero/2024
Oficio No. 50/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 solvotermal de materiales de níquel para su uso como electrocatalizadores en reacciones electroquímicas de oxidación", presentado por el C. Abner Isai Soto Burgos, (con número de control M22210002), 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.

ATENTAMENTE


DRA. ROSA MARIA FELIX NAVARRO
Presidente


DR. EDGAR ALONSO REYNOSO SOTO
Secretario del Jurado


DR. ADRIAN OCHOA TERAN
Vocal del Jurado

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



**2024**
Felipe Carrillo
PUERTO

Calzada del Tecnológico 12950 esquina Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtamotzin,
Fraco. 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, 06/marzo/2024

Oficio No. 029/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 solvotermal de materiales de níquel para su uso como electrocatalizadores en reacciones electroquímicas de oxidación". Presentado por C. Abner Tsai Soto Burgos, alumno de la Maestría en Ciencias en Química con número de control M22210002; 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 envió 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) 6076400
dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | tijuna.tecnm.mx



Carta de cesión de derechos



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, B.C. del 02 de marzo del 2024, el C. Abner Isai SotoBurgos alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Química con número de control M22210002, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de la Dra. Rosa María Félix Navarro y del Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto; y ceden los derechos del trabajo titulado “Síntesis solvotermal de materiales de níquel para su uso como electrocatalizadores en reacciones electroquímicas de oxidación” al Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico 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: mmfelix@tectijuana.edu.mx y edgar.reynoso@tectijuana.edu.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de el mismo.

Abner Soto

Abner Isai Soto Burgos



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



CONTENIDO.

CONTENIDO.....	V
LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABLAS.	XVI
AGRADECIMIENTOS.....	XV
I. INTRODUCCIÓN.	1
II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.	5
2.1. Justificación.	5
2.2. Objetivos.....	5
2.2.1. Objetivo general.	5
2.2.2. Objetivos específicos.	5
III. ANTECEDENTES.....	7
3.1. Reacción de oxidación de hidrógeno.....	7
3.2. Reacción de oxidación de urea.....	10
3.3. Efecto de la concentración del soporte en la morfología y propiedades electrocatalíticas de estructuras metal orgánicas a base de níquel.....	13
3.4. Efecto de la temperatura en la síntesis de estructuras metal orgánicas, en condiciones solvotermales.	15
3.5. Actividad electrocatalítica de materiales bimetálicos.....	17

3.6. Efecto de dopaje de heteroátomos para la reacción de oxidación de urea.	18
3.7. Síntesis de nanoestructuras metal orgánicas (MOF) con triazoles.	21
3.8. Síntesis de nanoestructuras metal orgánicas a base de níquel (Ni-MOF) con triazoles.....	22
3.9. Síntesis de partículas de níquel-platino soportados sobre carbón vulcan XC-72 usado como electrocatalizador para la ROH.	23
3.10 Hipótesis.	24
IV. EXPERIMENTAL.....	25
4.1. Reactivos.	25
4.2. Funcionalización de carbón vulcan XC-72R	25
4.3. Síntesis de materiales de Ni.....	25
4.3.1. Síntesis del material Ni-(COOH) ₃	25
4.3.2. Síntesis del material Ni-SH.....	26
4.3.3. Síntesis del material Ni-COOH.....	26
4.4. Preparación del material de níquel soportado sobre el carbón vulcan XC-72Rf.	26
4.5. Síntesis de nanopartículas de Pt sobre los materiales de Ni soportados sobre carbón vulcan XC-72Rf.....	27
4.6. Caracterización fisicoquímica.....	27
4.7. Caracterización electroquímica y estudio de actividad para la ROH en medio alcalino.....	28
4.7.1. Celda electroquímica y tinta catalítica.	28
4.7.2. Voltamperometría cíclica.....	28
4.7.3. Estudios de actividad electrocatalítica para la ROH.....	28

4.8. Caracterización electroquímica y estudio de actividad para la ROU en medio alcalino.....	29
4.8.1. Celda electroquímica y tinta catalítica.	29
4.8.2. Voltamperometría cíclica.	30
4.8.3. Estudios de actividad electrocatalítica para la ROU.	30
4.9. Determinación del área electroquímicamente activa.	30
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	32
5.1. Caracterización fisicoquímica.....	32
5.1.1. Funcionalización de carbón vulcan XC-72R.....	32
5.1.2. Materiales a base de níquel.	33
5.1.4. Materiales a base de níquel soportados sobre CV XC-72Rf y decorados con platino.....	48
5.2. Caracterización electroquímica.	53
5.2.1. Área electroquímicamente activa de níquel.	53
5.2.2. Área electroquímicamente activa de platino.....	56
5.2.3. Evaluación de los materiales bimetálicos en la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH).....	60
5.2.4. Evaluación de los materiales en la reacción de oxidación de urea (ROU).	63
VI. CONCLUSIONES.....	68
VII. REFERENCIAS.	69

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS.

AEMFC	Celdas de combustible de membrana alcalina
AFC	Celdas alcalinas
BET	Análisis de área superficial y porosidad
CNT	Nanotubo de carbón
CV	Carbón vulcan
DAFC	Celdas de alcohol
DMA	N, N' -dimetilacetamida
DMF	N,n-dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos-X
DUFC	Celdas de urea directa
g	Gramo
GR	Grafeno
h	Hora
H ₂ O	Agua
H ₂	Hidrógeno
Hg	Mercurio
HgO	Oxido de mercurio
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K ₂ PtCl ₄	El tetracloroplatinato (II) de potasio
KOH	Hidróxido de potasio
M	Molaridad
MCFC	Celdas de carbón fundido

mg	Miligramo
mL	Mililitros
Mn	Manganeso
MOF	Estructura metal orgánica
N ₂	Nitrógeno
NaOH	Hidróxido de sodio
Ni	Níquel
Ni(NO ₃) ₂	Nitrato de níquel
NiSO ₄	Sulfato de níquel
°C	Grado Celsius
PAFC	Celdas de ácido fosfórico
Pd	Paladio
PEMFC	Celdas de electrolito polimérico
pH	Potencial de hidrogeno
Pt	Platino
RHE	Electrodo de hidrógeno reversible
ROH	Reacción de oxidación de hidrógeno
ROU	Reacción de oxidación de urea
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SOFC	Celdas de óxidos solidos
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
VBL	Voltamperometría de barrido lineal
VC	Voltamperometría cíclica

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Representación esquemática de una AEMFC.....	7
Figura 2. Pasos en el mecanismo de la ROH en medio alcalino.....	8
Figura 3. Esquemas de reacción para la ROH en medio alcalino para sistemas catalíticos (a) monometálicos y (b) bimetalicos. M1 representa un sitio metálico con la capacidad de adsorción disociativa de hidrógeno molecular. M ₂ representa un sitio metálico capaz de adsorber especies hidróxido. PHI es el plano de Helmholtz interior, PHE plano de Helmholtz exterior.	9
Figura 4. Pasos elementales de la ROH en medio alcalino con adsorción/desorción de hidróxido.....	10
Figura 5. Representación esquemática de una DUFC.	11
Figura 6. Mecanismo directo e indirecto de la reacción de oxidación de urea en medio alcalino, mediante catalizadores de níquel.....	12
Figura 7. Imagen SEM de (a) Ni-MOF y (b) Ni-MOF-GR(4%). (c) y (d) Espectros de DRX de los tipos distintos de Ni-MOFs-GR(%p).	14
Figura 8. (a) y (b) Imagen SEM de Ni-MOFs-60 (c) y (d) Imagen SEM de Ni-MOFs-80 (e) y (f) Imagen SEM de Ni-MOFs-100 (g), (h) e (i) Espectros de DRX de Ni-MOFs-60, Ni-MOFs-80 y Ni-MOFs-100.	16
Figura 9. (a) Curvas de voltamperometría de barrido lineal. (b) Pendientes de Tafel. .	16
Figura 10. (a) Curvas de polarización. (b) Dependencia del voltaje de la celda con respecto a la corriente. (c) Dependencia la densidad de potencia con respecto a la corriente.....	17
Figura 11. (a) SEM, (b) TEM y (c) mapeos EDS correspondiente al electrocatalizador Ni@NCNT-3.....	19
Figura 12. (a) Patrones de DRX de varios electrocatalizadores.....	20
Figura 13. Curvas de voltamperometría cíclica de varios electrocatalizadores en KOH 1 M y urea 0.5 M saturado con N ₂	20
Figura 14. Patrones DRXP simulados, sintetizados y activados del MOF Mn 1,2,4 triazol.....	22

Figura 15. Patrones de DRX a) Muestra simulada. b) Muestra experimental.....	22
Figura 16. Voltamperometría cíclica de a) Pt/C frente a Pt-Ni/C-1, b) Pt-Ni/C-2, c) Pt-Ni/C-3, d) Pt Ni/C-4, e) Pt-Ni/C-3 (50 mV/s en KOH de 0.1 M saturado con argón). Patrones de difracción 1) Pt/C, 2) Ni/C, 3) Pt-Ni/C-1, 4) Pt-Ni/C-2, 5) Pt-Ni/C-3, 6) Pt-Ni/C-4 y 7) Pt-Ni/C-5.	23
Figura 17. Termograma de CV XC-72R y CV XC-72Rf en aire.....	32
Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los materiales híbridos Ni-(COOH) ₃ , Ni-SH y Ni-COOH.....	33
Figura 19. Síntesis del material híbrido Ni-(COOH) ₃	34
Figura 20. Síntesis del material híbrido Ni-SH.....	35
Figura 21. Síntesis del material híbrido Ni-COOH.....	36
Figura 22. Termograma de los materiales híbridos Ni-(COOH) ₃ , Ni-SH y Ni-COOH en aire.....	37
Figura 23. Termograma del material híbrido Ni-(COOH) ₃ y del ligando ácido 1,3,5 bencentricarboxílico (ácido trimésico, (COOH) ₃) en aire.....	38
Figura 24. Termograma del material híbrido Ni-SH y del ligando 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (SH) en aire.....	39
Figura 25. Termograma del material híbrido Ni-COOH y del ligando ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico (COOH) en aire.	40
Figura 26. Termograma de los materiales híbridos Ni-(COOH) ₃ , Ni-SH y Ni-COOH en condiciones atmosféricas de nitrógeno	41
Figura 27. (a) Micrografía SEM del material híbrido Ni-SH. (b) EDS del material híbrido Ni-SH.....	42
Figura 28. (a) Micrografía SEM del material híbrido Ni-COOH. (b) EDS del material híbrido Ni-COOH.....	43
Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de los materiales 10% Ni-(COOH) ₃ -CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV.	44
Figura 30. Termograma de los materiales 10% Ni-(COOH) ₃ -CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV en aire.....	45
Figura 31. (a) Micrografía SEM del composito 10% Ni-SH-CV. (b) Análisis EDS del composito 10% Ni-SH-CV.	47

Figura 32. (a) Micrografía SEM del composito 10% Ni-COOH-CV. (b) Análisis EDS del composito 10% Ni-COOH-CV.	48
Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de los materiales 10% Ni-(COOH) ₃ -CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt.	49
Figura 34. Termograma de los materiales bimetalicos 10% Ni-(COOH) ₃ -CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt en aire.	50
Figura 35. (a) Micrografía SEM del material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt. (b) Análisis EDS del material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt.....	52
Figura 36. (a) Micrografía SEM del material bimetalico 10% Ni-COOH-CV 10% Pt. (b) Análisis EDS del material bimetalico 10% Ni-COOH-CV 10% Pt.....	53
Figura 37. Voltamperometría cíclica obtenido de la determinación de los sitios electroquímicamente activos de Ni mediante la reducción de β -NiOOH en medio de KOH 1 M. a) Materiales monometálicos de Ni b) materiales bimetalicos Pt-Ni.	54
Figura 38. Voltamperograma cíclico en medio de KOH 1 M saturado con argón a una velocidad de barrido de 100 mV/s de los materiales bimetalicos 10%Ni-SH-CV 10%Pt, 10%Ni-COOH-CV 10%Pt, 10%Ni-(COOH) ₃ -CV 10%Pt y el material Pt/CV sintetizado con fines de comparación.	57
Figura 39. Voltamperograma cíclico de la redisolución de CO (punteado) en comparación con la activación en medio de KOH 1 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s para los materiales a) 10%Ni-SH-CV 10%Pt, b) 10%Ni-COOH-CV 10%Pt, c) 10%Ni-(COOH) ₃ -CV 10%Pt y d) 10%Pt/CV.....	59
Figura 40. Curvas de polarización a velocidades de rotación distintas en la ROH en solución de KOH 0.1M saturada con H ₂ . a) 10% Ni-SH-CV 10% Pt, b) 10% Ni-COOH-CV c) 10% Ni-(COOH) ₃ -CV 10% Pt y d) Pt/CV.	60
Figura 41. Comparación de curvas de polarización a 1600 rpm en la ROH en KOH 0.1 M saturado en H ₂ de los diferentes materiales bimetalicos Pt-Ni/CV y Pt/C.	62
Figura 42. Voltamperometría cíclica (VC) a 100 mV/s a) 10% Ni-(COOH) ₃ -CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV, solo con KOH 1 M b) 10% Ni-(COOH) ₃ -CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV, con urea 0.5 M y KOH 1 M.....	64
Figura 43. Voltamperometría cíclica (VC) a) 10% Ni-(COOH) ₃ -CV 10% Pt b) 10% Ni-SH-CV 10% Pt c) 10% Ni-COOH-CV 10% Pt d) 10% Ni-(COOH) ₃ -CV 10% Pt, 10% Ni-	

SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt, solo con KOH 1 M e) 10% Ni-(COOH) ₃ -CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt, con KOH 1 M, urea 0.5 M.	
Todas las VC a una velocidad de barrido de 100 mV/s.....	66

LISTA DE TABLAS.

- Tabla 1.** Área electroquímicamente activa de níquel de catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método de reducción del β -NiOOH, usando masa de níquel a través de TGA..... **52**
- Tabla 2.** Área electroquímicamente activa de catalizadores bimetálicos y de Pt/C por el método de H_{UPD}. **54**
- Tabla 3.** Área electroquímicamente activa de catalizadores bimetálicos y de Pt/C por el método de CO stripping. **55**
- Tabla 4.** Parámetros cinéticos para la ROH de los electrocatalizadores basados en diferentes proporciones bimetálicos y de Pt/C. **59**

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios del Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, bajo la dirección de la Dra. Rosa María Félix Navarro y el Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto.

Se agradece el apoyo brindado por el CONACyT para la realización de estudios de postgrado (CVU: 1170705) y el desarrollo de esta investigación a través del proyecto SENER-CONACyT-292862 bajo el proyecto “Desarrollo de Tecnologías de Almacenamiento de Energía de Bajo Costo: Baterías de Flujo y Celdas de Combustible Alcalinas”.

A mi directora de tesis Dra. Rosa María Félix Navarro, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su invaluable guía y apoyo durante todo el desarrollo de este proyecto de tesis.

A mi codirector de tesis, Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto por su instrucción en diferentes técnicas y conocimientos que compartió durante el desarrollo de mi maestría.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Dr. Adrián Ochoa Terán por sus valiosas correcciones, tanto en aspectos de escritura como consejos de presentación, han enriquecido enormemente este trabajo y han elevado su calidad.

Por último, no puedo pasar por alto expresar mi profundo agradecimiento al grupo de electroquímica y a todos mis compañeros del posgrado que, con el tiempo, no solo fueron colegas, sino que se convirtieron en amigos entrañables. El apoyo, la camaradería y el intercambio de ideas que compartimos durante este tiempo han sido invaluable. Agradezco sinceramente la colaboración y el compañerismo que hemos cultivado juntos. Vuestra presencia ha hecho que cada desafío sea más llevadero y cada logro sea más significativo.

Espero que nuestra amistad perdure más allá de los confines académicos y que continuemos apoyándonos

I. INTRODUCCIÓN.

En México la energía se obtiene principalmente de combustibles fósiles que son no renovables y contaminantes. Los países desarrollados están migrando a fuentes de energía renovables (eólica, solar, geotérmica, hidráulica y el hidrógeno) o alternas (nuclear).¹ Las fuentes renovables tienen la desventaja de ser intermitentes, por lo que el almacenamiento de energía es de gran importancia.

Los vectores energéticos son sustancias o dispositivos capaces de almacenar energía de tal manera que ésta pueda ser liberada en otro lugar o momento de forma controlada. El hidrógeno se considera un vector energético para descarbonizar el transporte, junto al gas natural vehicular, los biocombustibles (como la urea) y la electricidad. Tanto el hidrógeno como la urea se usan en celdas de combustible para la generación de energía.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible (como el hidrógeno o la urea) y un agente oxidante (oxígeno) en electricidad, a través de un par de reacciones redox. Las celdas de combustible se constituyen principalmente de tres componentes: un ánodo (donde se lleva a cabo la reacción de oxidación), un cátodo (donde se lleva a cabo la reacción de reducción) y un electrolito.

Las celdas de combustible se diferencian de las baterías, debido al requerimiento de una fuente continua de combustible y oxígeno para sostener la reacción química, mientras que en una batería la energía química generalmente proviene de los metales y sus iones u óxidos que comúnmente ya están presentes en la batería. Las celdas de combustible pueden producir electricidad continuamente mientras se les suministre combustible y oxígeno. En las baterías la energía se agota y se requiere su reemplazo o recarga.²

Existen tipos diversos de celdas de combustible, entre las que destacan las celdas alcalinas (AFC), celdas de electrolito polimérico (PEMFC), celdas de combustible de membrana alcalina (AEMFC), celdas de alcohol (DAFC), celdas de

ácido fosfórico (PAFC), celdas de carbón fundido (MCFC) y celdas de óxidos sólidos (SOFC).³ Además, están las celdas de combustible de urea directa (DUFC).⁴

La diferencia principal entre las AFCs y las AEMFCs radica en que en estas últimas el electrolito es sólido (membrana de intercambio aniónico), en lugar de líquido (solución de KOH). La tecnología de las AEMFCs está en desarrollo y en los últimos años han recibido mucha atención debido a que éstas podrían reducir el costo de la energía producida debido a que el ambiente alcalino permite el uso de catalizadores con base en metales no nobles.

Un aspecto importante que mencionar con respecto a las AEMFCs es que la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) es aproximadamente dos órdenes de magnitud más lenta en medio alcalino con respecto a un medio ácido, por lo que es muy importante desarrollar materiales que catalicen esta reacción en medio básico.

Otra reacción de oxidación en medio alcalino importante en la producción de energía eléctrica y en el tratamiento de aguas residuales, es la reacción de oxidación de la urea (ROU) que se realiza en la DUFC.⁴ Sin embargo, del mismo modo que la ROH en medio alcalino, la ROU es intrínsecamente lenta como resultado del proceso de transferencia $6e^-$ que conduce a un gran sobrepotencial. Por lo tanto, los metales nobles aleados con níquel ($NiPt^5$, $PdNi^6$, $RhNi^7$) se han empleado como electrocatalizadores eficientes para la ROU. El costo elevado de estos metales en la ROU hizo pertinente que se investiguen otros metales, debido a esta necesidad se comenzaron a utilizar catalizadores a base de níquel como una alternativa a los metales nobles.⁸

La catálisis se ha definido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) como la aceleración de una reacción química por un catalizador. La catálisis se ha clasificado en homogénea y heterogénea con respecto a la solubilidad del catalizador y los reactantes en el medio de reacción; donde el catalizador es tanto un reactivo como un producto de la reacción, es decir, se restaura después de cada ciclo catalítico.⁹

La catálisis es el proceso de acelerar una reacción química, sin embargo, esta reacción química puede llevarse en una interfase líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-gas, gas-líquido y gas-gas. Si los reactantes de la reacción y el catalizador son solubles en la interfase la catálisis se considera como homogénea. Por otra parte, cuando éstos no son solubles en la interfase la catálisis es heterogénea.

Un ejemplo claro de la catálisis heterogénea es la electrocatálisis; en donde se llevan a cabo procesos oxidativos y reductivos reversibles sobre la superficie sólida de un catalizador, ya sea en fase líquida o fase gaseosa mediante la transferencia de una carga eléctrica.

Los electrocatalizadores empleados se elaboran a base de materiales que presentan una conductividad eléctrica buena; en los últimos años la investigación se ha enfocado en desarrollar materiales como soportes de electrocatalizadores con área superficial alta y conductividad eléctrica buena, por ejemplo, nanotubos de carbono,¹⁰ carbón vulcan¹¹ y grafeno.¹²

Un electrocatalizador es un catalizador que participa en una reacción electroquímica, la cual es una reacción en donde se convierte la energía eléctrica en energía química, o viceversa. Se consigue estudiar la relación del tamaño de partícula, dispersión de partículas de los catalizadores, morfología, composición de metales nobles y la influencia del material de soporte y relacionarlo con la actividad electrocatalítica. Gran variedad de estudios ha apoyado a una comprensión más extensa de los parámetros que influyen en las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores, lo cual es importante para su diseño.^{13, 14}

Los avances recientes en electrocatalizadores de ánodo para la oxidación de urea basados en el metal de transición Ni han demostrado un gran aumento de la densidad de corriente permitiendo reemplazar a los catalizadores de metales nobles.

Del mismo modo, las AEMFCs han estado en el foco de la investigación energética debido a que en el medio en el que se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción se pueden utilizar metales que no pertenecen a la familia del platino, entre los metales no nobles el Ni y aleaciones con Ni han sido percibidos como los

catalizadores más prometedores para los ánodos en las AEMFC¹⁵ y DUFC, además muestra una estabilidad buena a la corrosión en ambientes alcalinos.¹⁶

El Ni se usa ampliamente debido a sus características importantes, como su gran abundancia en la naturaleza, su costo bajo (metal no precioso) y su toxicidad baja.¹⁷

Dentro de los materiales que tienen propiedades para ser usados en la electrocatálisis para aumentar la actividad catalítica se encuentran los MOFs (Metal-Organic Frameworks). Los MOFs son materiales sólidos híbridos cristalinos formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación.

Al poseer características únicas como micro-poros bien definidos, cavidades uniformes pero ajustables y estructuras diversas, los MOFs han sido ampliamente explorados en campos de adsorción,¹⁸ catálisis,¹⁹ supercondensadores,²⁰ sensores electroquímicos,²¹⁻²³ entre otras.

Este proyecto se enfoca en sintetizar materiales de níquel para luego ser decoradas con Pt, y explorar su uso como ánodos para AEMFCs y DUFC. Estos metales se seleccionaron debido a que en estudios previos del proyecto SENER-CONACYT 292862; los catalizadores PtNi y PdNi mostraron ser catalizadores actividad mayor en la ROH.

II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

2.1. Justificación.

Las AEMFCs y las DUFCs tienen el potencial de reducir los costos de fabricación y operación en comparación con las celdas de combustible que operan en medio ácido, ya que el ambiente alcalino permite el uso de metales no nobles como catalizadores de reacciones anódicas. Debido a que el catalizador es el componente más caro de una celda de combustible, la sustitución o reducción del contenido de Pt con metales más baratos, hace que las AEMFCs y DUFC sean más atractivas que las PEMFCs (celdas de combustible que operan en medio ácido) que son las más usadas en la actualidad. Debido a estas características es importante desarrollar estrategias económicas y con menor número de pasos en su síntesis, por ello, en este trabajo se planteo sintetizar electrocatalizadores mediante dos pasos, como es la síntesis solvotermal siendo una metodología reproducible para la formación de especies activas con cristalinidad controlada y el método de reducción química para el deposito de platino.

2.2. Objetivos.

2.2.1. Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar materiales de níquel y níquel-platino soportados sobre carbono y su estudio como electrocatalizadores en reacciones electroquímicas de oxidación para la generación de energía.

2.2.2. Objetivos específicos.

- 1) Sintetizar materiales metal orgánicos a base de níquel
- 2) Incorporar nanopartículas de Pt a los materiales de níquel.
- 3) Caracterizar fisicoquímicamente los materiales sintetizados por técnicas diversas: difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y/o microscopía electrónica de transmisión (TEM).

- 4) Evaluar la actividad electrocatalítica de los materiales para la ROH y la ROU en medio alcalino.

III. ANTECEDENTES.

3.1. Reacción de oxidación de hidrógeno.

Las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC) han recibido más atención debido a que el medio electrolítico (alcalino) usado permite utilizar electrocatalizadores libres del grupo de platino o bien reducir considerablemente la composición de este metal noble.²⁴ En estos dispositivos se llevan a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH) en el ánodo y la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo (Figura 1).²⁵

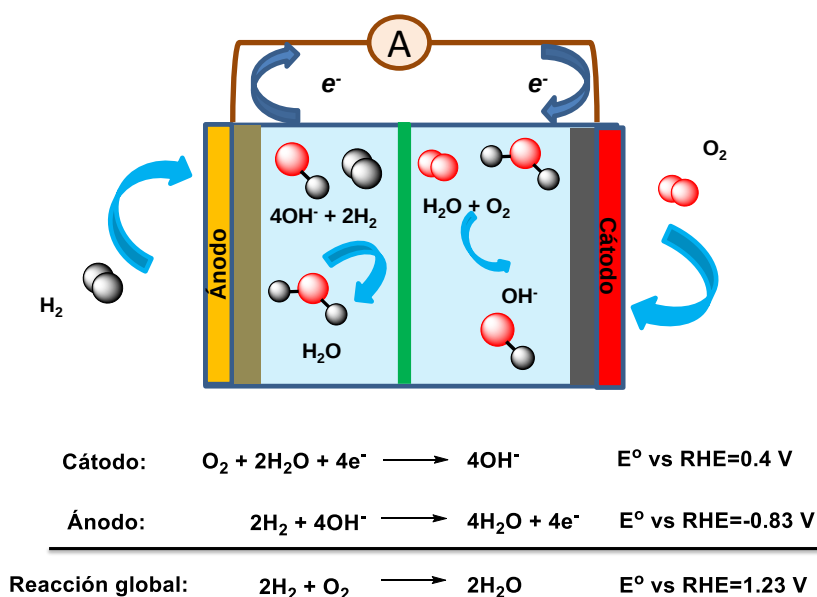


Figura 1. Representación esquemática de una AEMFC.

Un aspecto importante a considerar en una AEMFC es que la ROH es dos órdenes de magnitud más lenta que en una celda de combustible donde se trabaja en un medio ácido. Por esa razón la investigación de electrocatalizadores para la ROH en una AEMFC ha tenido mucho auge, y teniendo un entendimiento más claro en el mecanismo de la ROH en medio alcalino será posible la síntesis de electrocatalizadores eficaces.

En medio alcalino el mecanismo de la ROH consiste en los siguientes pasos que se muestran en la Figura 2.

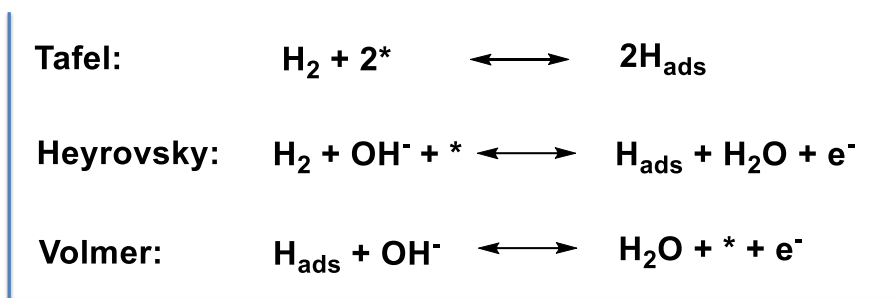


Figura 2. Pasos en el mecanismo de la ROH en medio alcalino.

En el paso de Tafel ocurre la adsorción disociativa de H_2 sin transferencia de electrones. El paso Heyrovsky se involucra la transferencia de un electrón y la adsorción de un átomo de hidrógeno y la etapa de Volmer consiste en la transferencia de un electrón por parte del átomo de hidrógeno adsorbido hacia el metal del electrodo.

Por lo general, los pasos de Tafel o Heyrovsky son la etapa determinante de la reacción del proceso general, se ha reportado que mediante las pendientes de Tafel es posible conocer cuál es la etapa determinante para la ROH. Un valor de la pendiente de Tafel cercano a 30 mV dec^{-1} indica que la etapa determinante es la reacción de Tafel (adsorción disociativa de hidrógeno), siguiendo una ruta Tafel-Volmer para la ROH, y un valor de la pendiente de Tafel cercano a 120 mV dec^{-1} , indica que la etapa determinante es la transferencia electrónica, siguiendo una ruta Heyrovsky-Volmer para la ROH.²⁶

Además del mecanismo bien detallado de la ROH, el grupo de Mukerjee especificó la adsorción de hidróxido y la formación posterior de H_2O en medio alcalino, útil para entender lo que ocurre en electrocatalizadores bimetálicos, donde uno de los metales tiene propiedades oxófilas.²⁷

Con electrocatalizadores monometálicos (por ejemplo, el Pt) los autores proponen que en la superficie del electrodo la carga negativa actúa como una barrera de energía de activación alta de la adsorción del anión hidróxido (OH^-), por lo tanto se evita la adsorción directa del anión OH^- , pero ocurre una interacción $\text{Pt-H}_{\text{ads}} \cdots \text{OH}^-$ como se muestra en la Figura 3 (a).

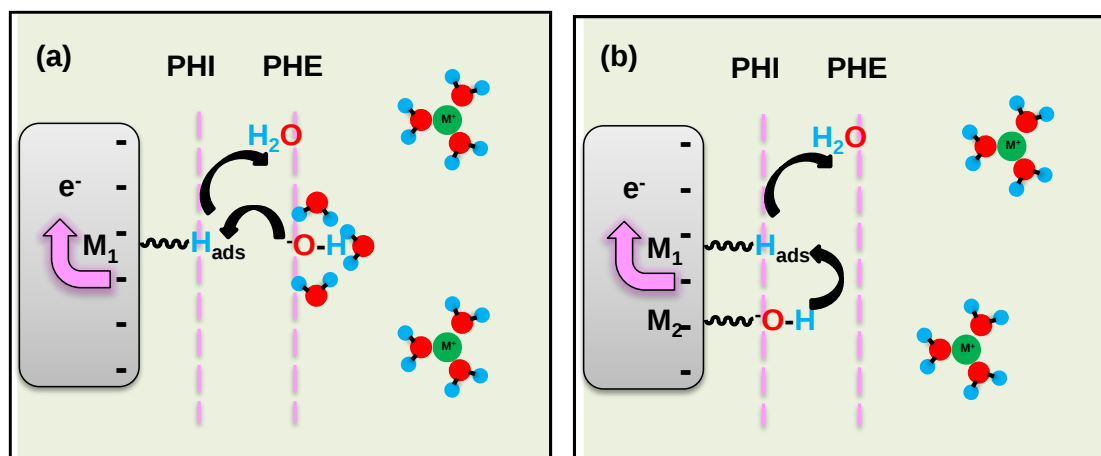


Figura 3. Esquemas de reacción para la ROH en medio alcalino para sistemas catalíticos (a) monometálicos y (b) bimetálicos. M1 representa un sitio metálico con la capacidad de adsorción disociativa de hidrógeno molecular. M2 representa un sitio metálico capaz de adsorber especies hidróxido. PHI es el plano de Helmholtz interior, PHE plano de Helmholtz exterior.

En electrocatalizadores bimetálicos de Pt y algún metal de transición no noble (Ni, Nb Cu, etc.) se genera una capa delgada de óxido/hidróxido del metal no noble. El OH^- se adsorberse en esa capa delgada y reacciona con el hidrógeno adsorbido en el Pt (Figura 3 (b)).

McCrum y colaboradores demostraron un mecanismo para electrocatalizadores bimetálicos (metal noble y no noble) similar al de la Figura 3 (b), usaron un electrodo de Pt (553) cubierto de Mo, Re y Ru y propusieron que el paso limitante de la reacción en la ROH podría ser el paso de desorción del hidróxido adsorbido (OH_{ads}) para la recombinación de H_{ads} y OH_{ads} .²⁸

Un mecanismo nuevo para la ROH se reescribió con un paso de adsorción OH^- . Los pasos elementales de la ROH con adsorción/desorción de hidróxido se muestran en la Figura 4.

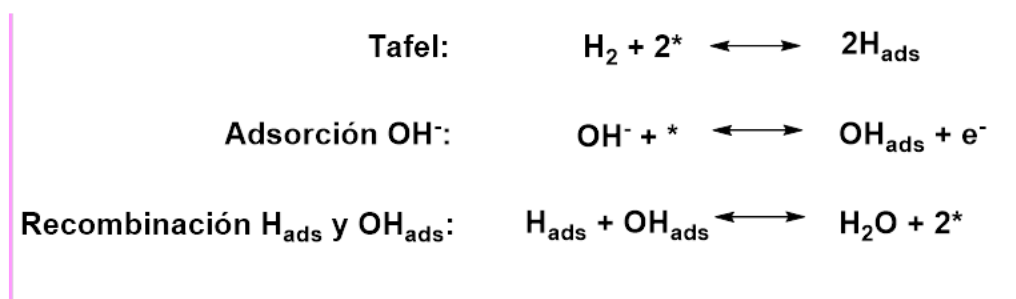


Figura 4. Pasos elementales de la ROH en medio alcalino con adsorción/desorción de hidróxido.

3.2. Reacción de oxidación de urea

En la actualidad el H_2 es el combustible gaseoso más utilizado, hay otros combustibles competentes debido a su la facilidad de almacenamiento, transporte y más seguros en comparación de los combustibles gaseosos. Las celdas de combustible de urea directa (DUFC) son una tecnología alternativa para las celdas de combustible donde el hidrogeno es el combustible.

Las DUFC utilizan a la urea como combustible, ésta es un compuesto orgánico no tóxico que se utiliza como fertilizante, no es inflamable, se almacena y transporta fácilmente y tiene una densidad energética de 16.9 MJ L^{-1} (Mega Joule por litro). En la Figura 5 se muestran las reacciones que ocurren en una DUFC.²⁹

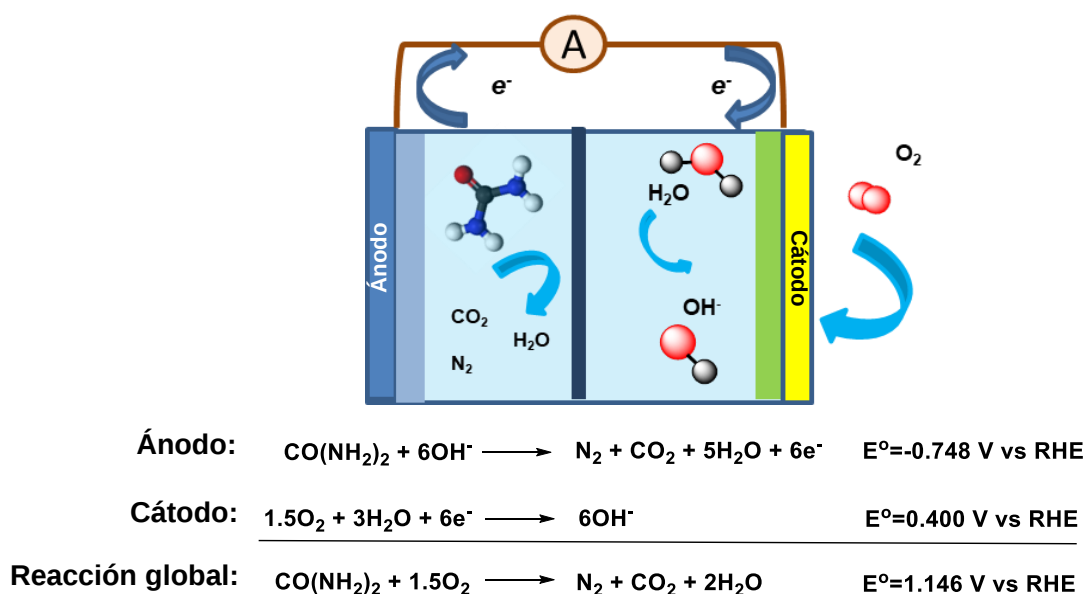


Figura 5. Representación esquemática de una DUFC.

La oxidación de urea es una reacción electroquímica importante para las celdas de combustible de urea directa. Boggs y colaboradores reportaron que en la reacción de oxidación de urea pueden utilizarse electrocatalizadores a base de Ni en ambientes alcalinos.³⁰

Este enfoque ha dado lugar en la última década a una actividad importante de investigación con el objetivo de comprender el mecanismo de oxidación de la urea en catalizadores basados en Ni, la ventaja de usar este metal no noble es su disponibilidad alta y ser más económicos. Los investigadores establecieron dos mecanismos de oxidación de urea sobre catalizadores basados en Ni; uno directo y otro indirecto, estos dos mecanismos se muestran en la Figura 6.

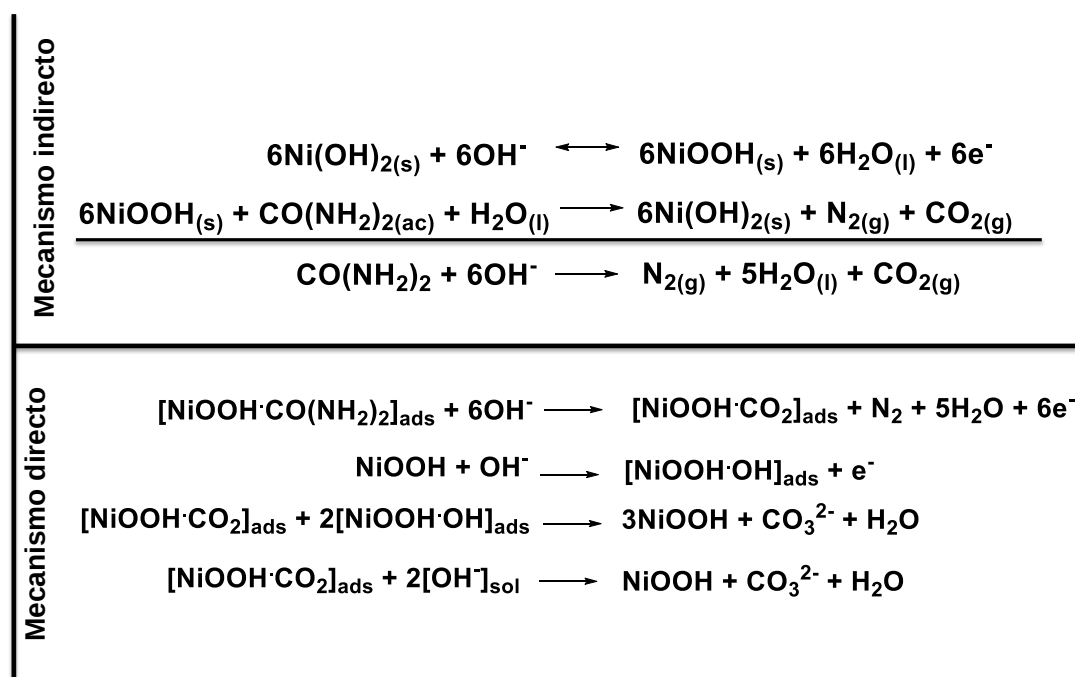


Figura 6. Mecanismo directo e indirecto de la reacción de oxidación de urea en medio alcalino, mediante catalizadores de níquel.

El mecanismo de la ROU indirecto se lleva a través de la regeneración del electrocatalizador, donde NiOOH (Ni^{3+}) se reduce a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Ni^{2+}) y el compuesto orgánico urea se oxida, esto ocurre entre los sitios activos del catalizador (NiOOH) y la urea, lo que provoca la pérdida de los sitios activos del catalizador como se muestra en la Figura 6.

En el mecanismo de la ROU directo la urea se adsorbe en la superficie del NiOOH, en seguida la urea es oxidada sin reducirse el NiOOH con una transferencia de electrones al electrodo en una reacción electroquímica, para esto se utiliza al anión OH^- del medio electrolítico, el NiOOH se reduce posteriormente durante el barrido catódico.

La adsorción de $[\text{NiOOH} \cdot \text{OH}]$ y $[\text{NiOOH} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ tienen la misma energía de unión, por lo que Daramola y colaboradores emplearon métodos de teoría funcional

de la densidad para determinar el mecanismo de la oxidación de urea con NiOOH como catalizador y propusieron que las adsorciones de [NiOOH-OH] y [NiOOH-CO(NH₂)₂] son competitivas.³¹

Los trabajos de Guo y colaboradores confirmaron que la ruta de la reacción de oxidación de urea directa inicia con la adsorción de [NiOOH-OH] y [NiOOH-CO(NH₂)₂], ocurre una desprotonación del grupo amina propiciada por el OH⁻ del medio y el nitrógeno restante se desorbe mientras se transfieren electrones al electrodo.³² El OH⁻ adsorbido en la superficie del NiOOH y el OH⁻ del electrolito se encargan de oxidar el CO₂ en carbonato (CO₃²⁻) que finalmente se libera.

3.3. Efecto de la concentración del soporte en la morfología y propiedades electrocatalíticas de estructuras metal orgánicas a base de níquel.

Las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico tienen la ventaja de reducir los costos de fabricación y operación, debido a que el medio es alcalino y hace posible el uso de electrocatalizadores de metales no nobles, por ejemplo, el Ni.

En la determinación de los cambios en morfología y propiedades eléctricas a concentraciones distintas de grafeno (GR) usado como soporte en la síntesis de estructuras metal orgánicas a base níquel (abreviado como Ni-MOFs), Dao y colaboradores¹² realizaron la síntesis de Ni-MOFs y Ni-MOFs-GR(%p) por el método solvotérmico con el compuesto orgánico ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (C₉H₆O₆), que fue disuelto con H₂O y la fuente de iones Ni²⁺ proviene del sulfato de níquel hexahidratado (NiSO₄·6H₂O) disuelto con DMF y etanol, ambos disolventes se manejaron en una relación de volumen de 1:1:1.

Los autores determinaron por medio de imágenes SEM que la morfología no cambia con el dopaje de grafeno, esto se concluye al observar que el material Ni-MOF tiene una morfología esférica lisa (Figura 7 (a)), al igual que el Ni-MOF que se encuentra soportado en la superficie del grafeno (Figura 7 (b)).

Además, por medio de un estudio de difracción de rayos X (Figura 7 (c)) determinaron que los picos de difracción característicos de este Ni-MOF no varían en intensidad, con lo que se demuestra que el dopaje a concentraciones distintas de grafeno no afecta la cristalinidad. La Figura 7 (d) es una ampliación entre 24 y 30 de 2θ para mostrar el pico característico del grafeno. En la caracterización electroquímica realizaron pruebas de impedancia electroquímica, encontrando una disminución en la resistencia a la transferencia de carga del Ni-MOF-(4%) con grafeno en una relación de 1:10 con respecto a la del Ni-MOF, con valores de $133\ \Omega$ y $1,322.3\ \Omega$, respectivamente.

Los autores concluyeron que en el compuesto Ni-MOF-GR el grafeno modifica las propiedades electroquímicas del material, confiriéndole un aumento en la conductividad eléctrica.

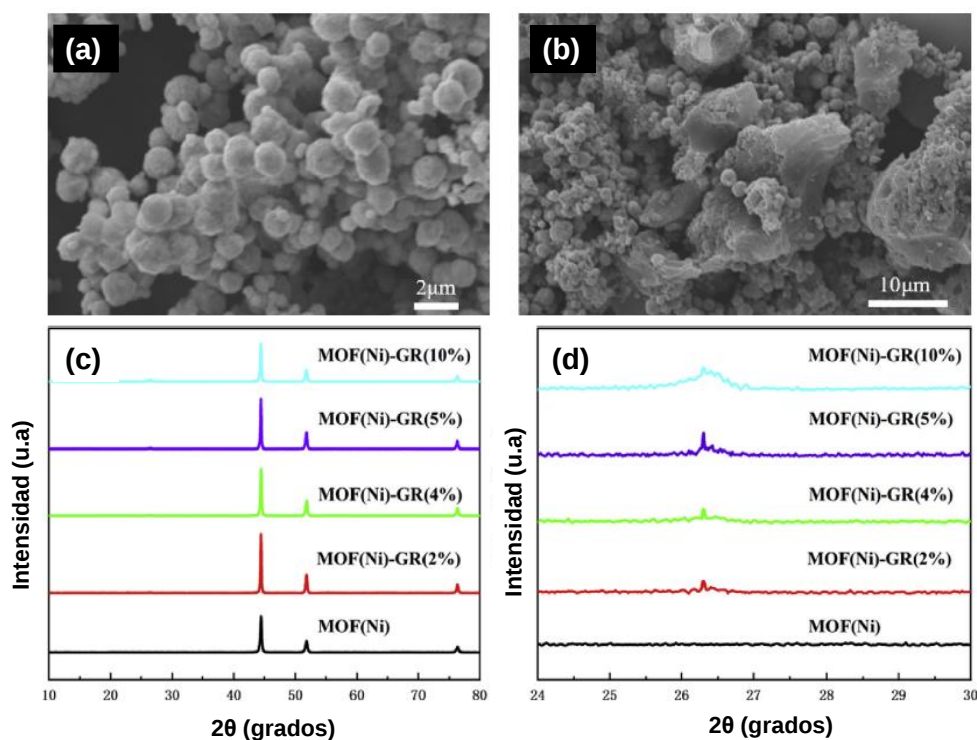


Figura 7. Imagen SEM de (a) Ni-MOF y (b) Ni-MOF-GR(4%). (c) y (d) Espectros de DRX de los tipos distintos de Ni-MOFs-GR(%p).

3.4. Efecto de la temperatura en la síntesis de estructuras metal orgánicas, en condiciones solvotermales.

En otros estudios realizados por Yuan y colaboradores, se determinó el comportamiento de los Ni-MOFs sintetizados a temperaturas distintas en la reacción de oxidación de la urea. En la síntesis electrocatalizador usaron como compuesto orgánico al 2-metilimidazol, y el Ni^{2+} se obtuvo del nitrato de níquel (II) hexahidratado, como disolvente hicieron uso de metanol (CH_3OH), la reacción se realizó en un reactor de teflón a temperaturas distintas.³³

Como se observa en las Figuras 8 (a) y (b), cuando la temperatura de síntesis fue 60 °C las nanoestructuras de Ni-MOFs-60 adquirieron una forma de tipo erizo, al aumentarse la temperatura de síntesis a 80 °C los compositos de Ni-MOFs-80 cambiaron a una forma de neurona (Figura 8 (c) y (d)), y en una temperatura de 100 °C la forma de los Ni-MOFs-100 fue de nanocables (Figura 8 (e) y (f)).

Los patrones DRX se emplearon para analizar la estructura de los Ni-MOFs con morfología diferente. El pico intenso de difracción a 14° (Figura 8 (g), (h) e (i)) confirmó claramente la estructura cristalina de los MOFs preparados. Estos resultados indican una estructura cristalina similar en los Ni-MOFs. El área superficial específica y la estructura de poros internos de los Ni-MOFs se determinaron de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 . Los nanocables de Ni-MOFs mostraron un área específica alta de $295 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que fue superior a las de Ni-MOFs-60 ($246 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y Ni-MOFs-80 ($257 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Estos resultados indican que la reducción de las dimensiones de los Ni-MOFs aumenta el área superficial específica.

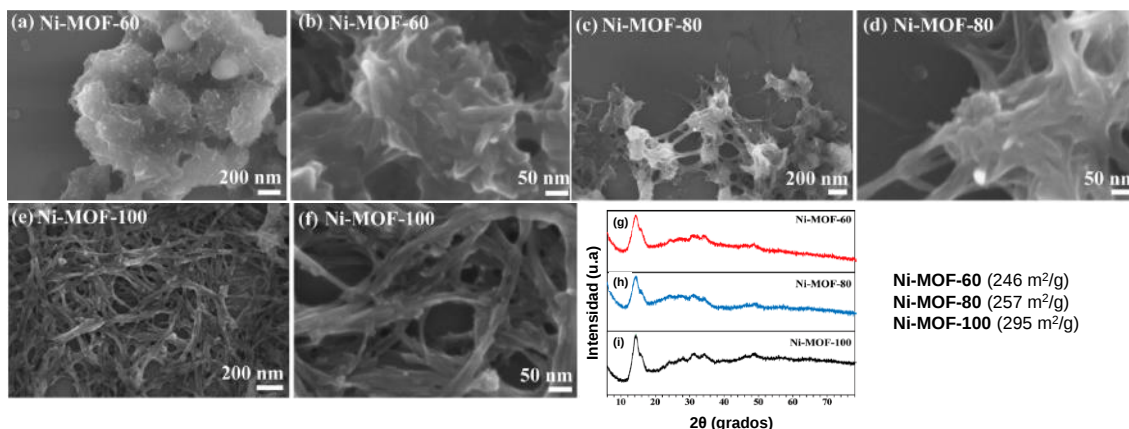


Figura 8. (a) y (b) Imagen SEM de Ni-MOFs-60 (c) y (d) Imagen SEM de Ni-MOFs-80 (e) y (f) Imagen SEM de Ni-MOFs-100 (g), (h) e (i) Espectros de DRX de Ni-MOFs-60, Ni-MOFs-80 y Ni-MOFs-100.

Ellos también realizaron pruebas electroquímicas de voltamperometría de barrido lineal. En la Figura 9 (a) se observa que la densidad de corriente de Ni-MOFs-100 mostró un gran aumento, sin embargo, los otros dos materiales de Ni-MOFs (Ni-MOFs-60 y Ni-MOFs-80) solo mostraron un aumento pequeño. En particular, los nanocables de Ni-MOFs-100 requirieron un potencial bajo de 0.4 V para alcanzar 40 mA cm^{-2} , voltaje menor que Ni-MOFs-60 y Ni-MOFs-80 que requirieron un voltaje de 0.52 V y 0.46 V, respectivamente.

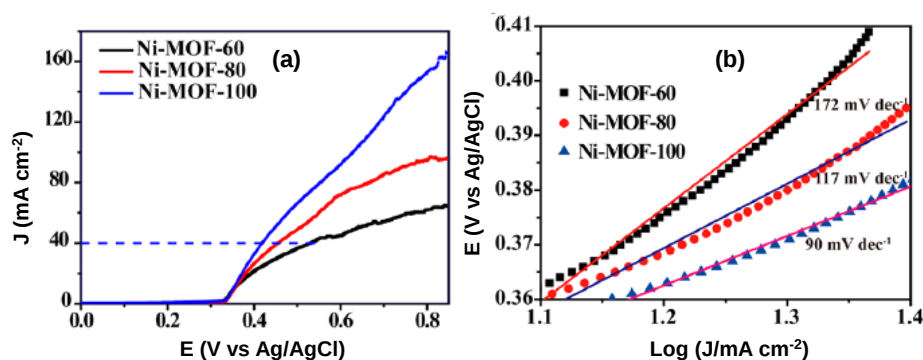


Figura 9. (a) Curvas de voltamperometría de barrido lineal. (b) Pendientes de Tafel.

La pendiente de Tafel (Figura 9 (c)) para el material Ni-MOF-100 es de 90 mV dec^{-1} , más baja que las de Ni-MOF-80 y Ni-MOF-60. Los autores infirieron que los nanocables de Ni-MOFs podría facilitar eficientemente la reacción de oxidación de urea, y también concluyeron que los nanocables están dotados de una actividad electrocatalítica mayor en comparación con los materiales que presentan morfología de erizo y neurona.

3.5. Actividad electrocatalítica de materiales bimetálicos.

Alesker y colaboradores²⁵ realizaron pruebas para mostrar la actividad electrocatalítica de electrocatalizadores monometálicos (nanopartículas de Ni y Pd) y bimetálicos (PdNi). En la evaluación de la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH) en media celda y en una AEMFC haciendo uso de electrocatalizador bimetálico PdNi

En la Figura 10 (a) se muestra que las nanopartículas de Ni no presentan actividad en la ROH, mientras que las nanopartículas de Pd muestran actividad mayor cuando los potenciales son bajos.

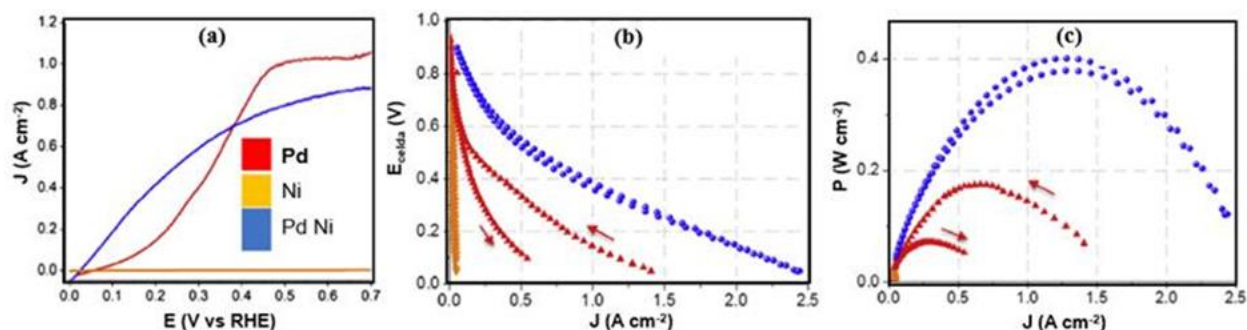


Figura 10. (a) Curvas de polarización. (b) Dependencia del voltaje de la celda con respecto a la corriente. (c) Dependencia la densidad de potencia con respecto a la corriente.

En la Figura 10 (b) y (c) se muestran las curvas del voltaje de celda y densidad de potencia frente a densidad de corriente en una AEMFC con catalizador en el ánodo de PdNi, en comparación con celdas equivalentes con un catalizador monometálico en el ánodo solo de Pd o Ni. La actividad del Ni como electrocatalizador en la ROH es insignificante.

Cierta actividad se obtiene con los catalizadores de Pd, el rendimiento de una AEMFC basado en catalizadores bimetálicos de Pd/Ni es mayor debido al efecto benéfico de un metal oxófilico (níquel), agregado para facilitar el proceso de la desorción de hidrógeno, que es el paso determinante en la ROH en medio alcalino. A ésto se le ha denominado actividad bifuncional, en donde el metal que tiene afinidad alta por el hidrógeno (Pd) lo adsorbe en su superficie y el metal con afinidad por grupos hidróxido (Ni) los adsorbe también en su superficie, propiciando el acercamiento entre ambas especies, para su reacción posterior.

3.6. Efecto de dopaje de heteroátomos para la reacción de oxidación de urea.

Con la finalidad de observar el efecto del dopaje de nitrógeno en la reacción de oxidación de la urea, Wang y colaboradores³⁴ prepararon nanopartículas de níquel incrustadas en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (Ni@NCNT) a través de la carbonización del precursor de níquel y diciandiamida a 700 °C formando un electrocatalizador para la ROU, la cual es una reacción de transferencia de 6 electrones:



Las relaciones molares diferentes entre acetato de níquel y diciandiamida de las muestras obtenidas por calcinación fueron 1:4, 1:9, 1:14 y 1:19, a éstas las denominaron Ni@NCNT-1, Ni@NCNT-2, Ni@NCNT-3 y Ni@NCNT-4, respectivamente.

La morfología de la nanoestructura de níquel fue analizada por medio de la técnica SEM como se muestra en la Figura 11 (a). En las imágenes se observa una estructura tubular con un diámetro de 50 a 100 nm para Ni@NCNT-3, lo que indica que se obtuvieron con éxito nanotubos usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y diciandiamida como precursores. De manera similar, Ni@NCNT-1, Ni@NCNT-2 y Ni@NCNT-4 exhibieron estructuras de nanotubos similares.

En la micrografía TEM que se muestra en la Figura 11 (b), identificaron la presencia de nanopartículas de níquel dentro de los nanotubos de carbono y la mayoría de las nanopartículas se incrustaron al final de los nanotubos, como los iones de níquel

funcionan como catalizador para producir los nanotubos de carbono, al finalizar la reacción este se queda en la superficie como níquel metálico. El espaciado de red de 0.2 nm lo asignaron al níquel metálico y los 0.34 nm observados correspondieron al carbono gráfico.

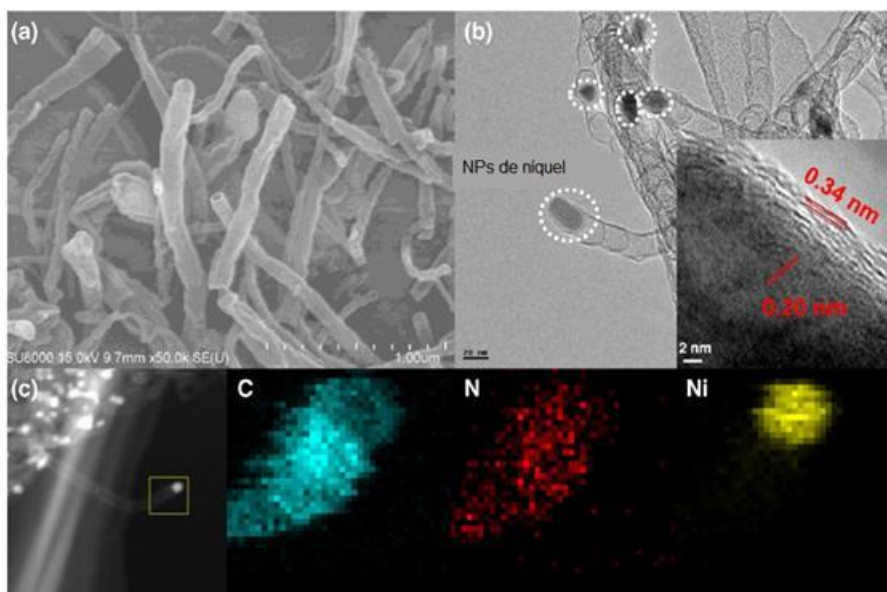


Figura 11. (a) SEM, (b) TEM y (c) mapeos EDS correspondiente al electrocatalizador Ni@NCNT-3.

En la Figura 11 (c) se muestra el mapeo de EDS donde indica la formación de nanopartículas de níquel incrustadas en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (Ni@NCNT).

A muestras distintas se le realizaron análisis por difracción de rayos X, las cuales se muestran en la Figura 12 (a), en la que se manifestaron tres picos centrados en 26° , 44.3° y 52.1° que representan el plano (002) de carbono y planos (111) y (200) de cristal del níquel metálico, respectivamente, además que no se vio una variación en la cristalinidad a dopajes de nitrógeno distintos.

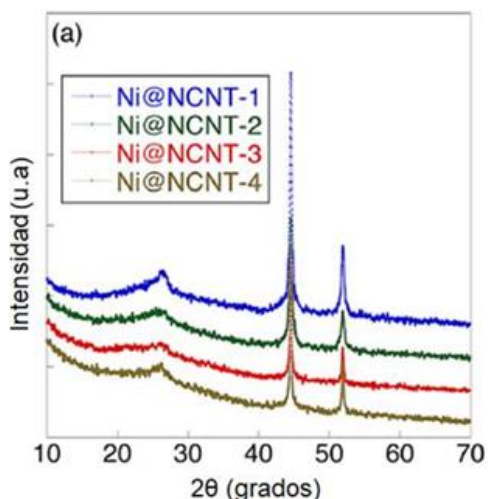


Figura 12. (a) Patrones de DRX de varios electrocatalizadores.

Las áreas superficiales específicas estimadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 fueron $53.6 \text{ m}^2/\text{g}$, $132.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $220.0 \text{ m}^2/\text{g}$ y $213.6 \text{ m}^2/\text{g}$ para Ni@NCNT-1, Ni @NCNT-2, Ni@ NCNT-3 y Ni@NCNT-4, respectivamente. Existe una tendencia en las tres primeras nanoestructuras de aumento del área superficial específica, pero en la última hay una disminución en comparación con Ni@NCNT-3.

Para evaluar la actividad catalítica de estos materiales en la ROU realizaron estudios de voltamperometría cíclica en un medio electrolítico de KOH 1 M con urea 0.5 M libre de oxígeno, este estudio se muestra en la Figura 13.

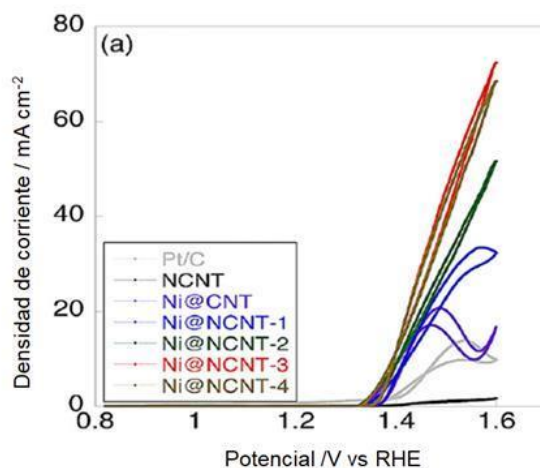


Figura 13. Curvas de voltamperometría cíclica de varios electrocatalizadores en KOH 1 M y urea 0.5 M saturado con N_2 .

El electrocatalizador Pt/C comercial requirió 1.49 V vs RHE para lograr una densidad de corriente catalítica de 10 mA cm^{-2} . Todos los electrocatalizadores sintetizados tuvieron una actividad mayor en la ROU, ya que el Ni metálico es reconocido como el catalizador más activo para ROU.⁴ El nanotubo de carbono nitrogenado (NTCN) no mostró actividad en la ROU, Ni@NCNT-3 requirió un voltaje 1.38 V para lograr una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} muy similar al electrocatalizador Ni@NCNT-4, que exige un voltaje de 1.39 V. Estos dos materiales exhibieron un aumento en la actividad electrocatalítica en la ROU en comparación con Ni@NCNT-1 y Ni@NCNT-2 que requirieron un voltaje mayor.

La actividad electrocatalítica mejoró con el incremento del dopaje con nitrógeno, debido a la facilidad de la desorción de CO_2 de los sitios activos, mientras que en Ni@CNT (materiales sin dopaje de nitrógeno que se sintetizó con fines comparativos), los sitios activos generados se pasivaron con las moléculas generadas de CO_2 , reduciendo así su actividad electrocatalítica en la ROU.

3.7. Síntesis de nanoestructuras metal orgánicas (MOF) con triazoles.

Sulaiman y colaboradores sinterizaron una estructura metal orgánico nueva (MOF) por medio del método solvotérmico utilizando como ligando al compuesto orgánico 1,2,4-triazol ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$) y como fuente de iones Mn^{2+} el cloruro de manganeso (II) tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). El material fue utilizado como electrodo en el montaje del dispositivo de supercapacitor.³⁵

La cristalinidad del material se evaluó mediante el análisis de difracción de rayos X de polvos (DRXP). Los patrones de DRXP de la muestra simulada, la sintetizada y la activada se muestran en la Figura 14. Las diferencias en las intensidades entre los patrones distintos del material se deben a la variación en la orientación de las muestras de polvo durante el experimento de difracción de rayos X. La muestra simulada presentó tres picos característicos del MOF Mn (002), (011) y (110), los cuales se sitúan en 7° , 9° y 10° , respectivamente. La muestra sintetizada también presentó esos planos cristalinos que determinaron la formación de la estructura metal orgánica que se predecía.

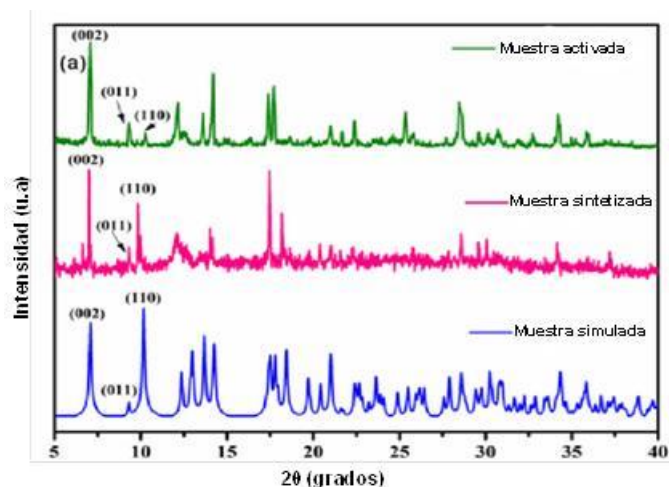


Figura 14. Patrones DRXP simulados, sintetizados y activados del MOF Mn 1,2,4 triazol.

3.8. Síntesis de nanoestructuras metal orgánicas a base de níquel (Ni-MOF) con triazoles.

Yang y colaboradores sintetizaron un nuevo MOF donde el metal que se coordina con el ligando orgánico 3,5-diamino-1,2,4-triazol es el níquel.³⁶

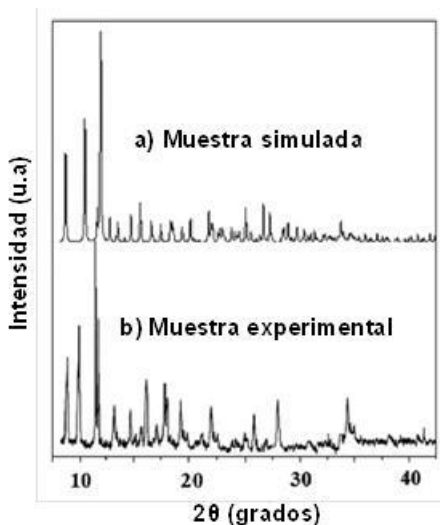


Figura 15. Patrones de DRX a) Muestra simulada. b) Muestra experimental.

En la Figura 15 se muestran los patrones de DRX de la muestra simulada (Figura 15 (a)) y del compuesto sintetizado (Figura 15 (b)) que obtuvieron por un

software de Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization. Aquí se observa que los picos de difracción en los patrones correspondían bien en posición, indicando la pureza de fase de la muestra experimental.

3.9. Síntesis de partículas de níquel-platino soportados sobre carbón vulcan XC-72 usado como electrocatalizador para la ROH.

Xie y colaboradores prepararon nanocatalizadores de Ni/C decorados con platino con el propósito de utilizarlos en la ROH en celdas de combustible, mostrando cambios en la actividad electroquímica al variar el contenido de Pt y Ni.³⁷

En la síntesis de los catalizadores de Pt-Ni/C fueron sintetizados por desplazamiento galvánico parcial de Ni/C, variando las cantidades de Pt, resultando en las siguientes relaciones de carga teórica de platino: Pt-Ni/C-1 (2% Pt), Pt-Ni/C-2 (3% Pt), Pt-Ni/C-3 (4% Pt), Pt-Ni/C-4 (6% Pt) y Pt-Ni/C-5 (8% Pt).

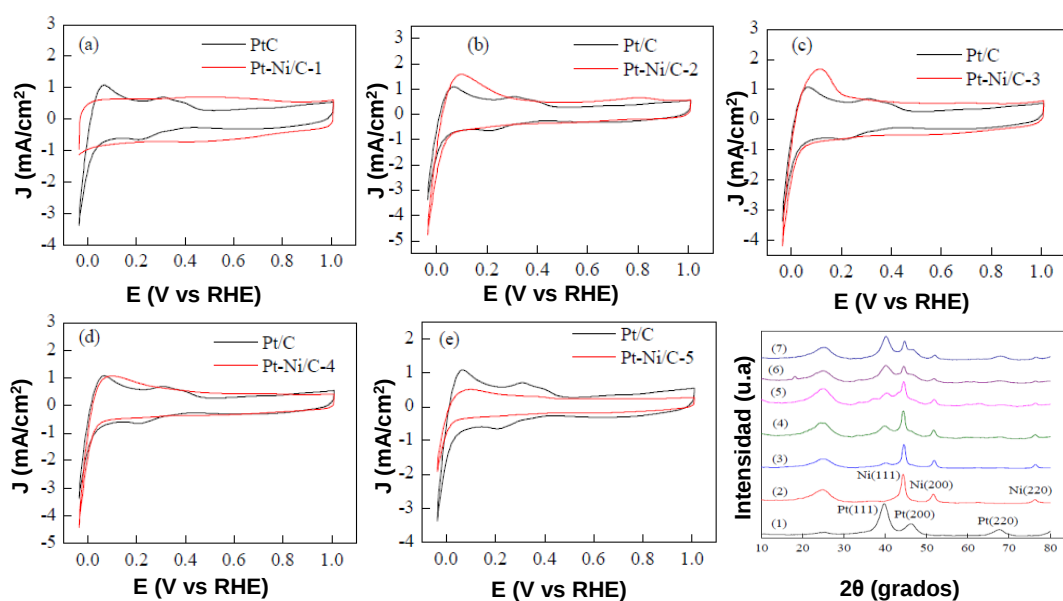


Figura 16. Voltamperometría cíclica de a) Pt/C frente a Pt-Ni/C-1, b) Pt-Ni/C-2, c) Pt-Ni/C-3, d) Pt Ni/C-4, e) Pt-Ni/C-3 (50 mV/s en KOH de 0.1 M saturado con argón). Patrones de difracción 1) Pt/C, 2) Ni/C, 3) Pt-Ni/C-1, 4) Pt-Ni/C-2, 5) Pt-Ni/C-3, 6) Pt-Ni/C-4 y 7) Pt-Ni/C-5.

En la Figura 16 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores Pt-Ni/C distintos donde se observan en la región del potencial de 0 a 0.4 V vs RHE los picos de adsorción y desorción de hidrógeno.

En la serie de catalizadores de Pt-Ni/C no hay picos evidentes de desorción de hidrógeno cuando la cantidad de Pt es pequeña. Esto solo se aprecia en 2%Pt. A medida que hubo un aumento en la cantidad de Pt en el catalizador de Pt-Ni/C, los picos de desorción de hidrógeno aumentaron. Esto solo se aprecia con 3 y 4%, pero no hay aumento en 6 y 8% Pt.

3.10 Hipótesis.

Los materiales de níquel preparados a partir de MOFs tendrán las propiedades electroquímicas como electrocatalizadores eficientes para la ROU y para preparar electrocatalizadores PtNi para la ROH en medio alcalino.

IV. EXPERIMENTAL.

4.1. Reactivos.

3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol ($C_2H_4N_4S$, Sigma-Aldrich, 95%), nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, $\geq 98.5\%$), etilendiamina ($C_2H_8N_2$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), N,N-dimetilformamida (DMF, Fermont, 99.9%), agua Milli-Q®, etanol (CH_3CH_2OH , Fagam, 96%), formaldehído (CH_2O , Productos Químicos Monterrey, 37.1%), urea (CH_4N_2O , Sigma-Aldrich, 99-100.5 %), hidróxido de potasio (KOH, Fermont, 87.4%), ácido 1,3,5-bencentricarboxílico (ácido trimésico, $C_6H_3(COOH)_3$, Sigma-Aldrich, 95%), ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico ($C_3H_4N_4O_2$, Sigma-Aldrich, 98%) y hexacloroplatinato (IV) de potasio (K_2PtCl_6 , Sigma-Aldrich, 98%).

4.2. Funcionalización de carbón vulcan XC-72R

Se dispersaron 300 mg del soporte XC-72R en 200 mL de una solución de HNO_3 0.5 mol L^{-1} durante 20 min en ultrasonido, posteriormente se colocó a reflujo en un matraz bola utilizando un baño de aceite a una temperatura 200 °C, con agitación constante de 400 rpm durante 30 min. Una vez terminado el tiempo de reacción, se centrifugó la solución y se lavó con H_2O hasta alcanzar pH 7.

4.3. Síntesis de materiales de Ni.

4.3.1. Síntesis del material $Ni-(COOH)_3$.

La de síntesis del material $Ni-(COOH)_3$, se realizó preparando una solución con 0.855 g (3mmol) de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) con 10 mL de H_2O Milli-Q® y se colocó en un baño ultrasonido durante 10 min. La solución homogenizada se mantuvo bajo agitación magnética. Posteriormente se adicionó 0.3162 g (1.5 mmol) de ácido 1,3,5-bencentricarboxílico (ácido trimesico, $C_6H_3(COOH)_3$) disuelto en 10 mL de etanol (CH_3CH_2OH) y 10 mL de DMF ($(CH_3)_2N-CHO$), se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 min. A la solución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se le agregó lentamente la solución del compuesto orgánico, y posteriormente se transfirió a un reactor de teflón contenido en un reactor de acero, el cual fue llevado al horno a una temperatura de 200

°C durante 24 h. La muestra se separó por centrifugación y se lavó 5 veces con 30 mL de etanol. Finalmente, las muestras se secaron en una estufa a 60 °C durante 30 min.

4.3.2. Síntesis del material Ni-SH.

En la síntesis del material Ni-SH se disolvió 581.58 mg (2 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de H_2O Milli-Q®, adicionándole 66.86 μL (1 mmol) de etilendiamina (en) y se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 min. Posteriormente la solución se colocó en agitación magnética durante 10 min. Posteriormente 78.736 mg (0.68 mmol) de 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$) se disolvió en 10 mL de agua Milli-Q® y 10 mL de DMF, se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 min. A la solución que contenía al $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se le agregó lentamente la solución del $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$, la cual fue transferida al vaso de teflón y reactor de acero, la mezcla se llevó al horno a una temperatura de 200 °C durante 24 h. La muestra se separó por centrifugación y se lavó 5 veces con 30 mL de etanol. Finalmente, las muestras se secaron en una estufa a 60 °C durante 30 min.

4.3.3. Síntesis del material Ni-COOH.

En la síntesis del material Ni-COOH se disolvió 290.79 mg (1 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de agua Milli-Q®, a la cual se le adicionó 33.43 μL (0.5 mmol) de etilendiamina (en) y se colocó en el ultrasonido durante 10 min. Posteriormente 153.7 mg (1.2 mmol) de ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$) se disolvió en 10 mL de agua Milli-Q® y 10 mL de DMF, y se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 min. La solución que contiene $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se le adicionó la solución del $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, y la mezcla fue transferida a un vaso de teflón y un reactor de acero, el cual se llevó al horno a una temperatura de 200 °C durante 24 h. La muestra se separa por centrifugación y se lavó 5 veces con 30 mL de etanol. Finalmente, las muestras se secan en una estufa a 60 °C durante 30 min.

4.4. Preparación del material de níquel soportado sobre el carbón vulcan XC-72Rf.

El carbón vulcan XC-72Rf (90 mg) se colocó en un vial y se dispersó en 10 mL de metanol durante 20 min. En otro vial se colocó el material de níquel (10 mg) correspondiente y se dispersó en 10 mL de etanol durante 30 min, posteriormente se

mezclaron las 2 soluciones, y la mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 1 h, luego se filtró el producto y se secó en un horno a 60 °C durante 30 min.

4.5. Síntesis de nanopartículas de Pt sobre los materiales de Ni soportados sobre carbón vulcan XC-72Rf.

El hexacloroplatinato (IV) de potasio (K_2PtCl_6) (9.6 mg, 0.02 mmol) se disolvió en 20 mL de H_2O por su parte, 20 mg del material de Ni correspondiente en 20 mL de H_2O . Ambas soluciones se mantuvieron en un baño de ultrasonido durante 10 min, y luego se mezclaron, manteniendo agitación constante y una temperatura de 80 °C durante 10 min. Posteriormente, se agregó una solución acuosa de formaldehído a la mezcla, y se dejó la reacción en agitación y a la temperatura de 80 °C durante 12 h, formando un material bimetalico de Pt-Ni/CV con un 10% Pt. La solución resultante se filtró, se secó en una estufa a 60 °C durante 30 min.

4.6. Caracterización fisicoquímica.

Los materiales de Pt-Ni y Ni se caracterizaron mediante:

1. Análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en ingles), se realizó en un analizador termogravimétrico (TA instrument, Q500) con una rampa de temperatura de 20 °C min^{-1} , el análisis se realizó en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C.
2. Difracción de rayos-X (XRD). Este análisis se determinó a partir de un difractómetro de rayos-X marca Brucker, con una fuente de radiación de Cu K_{α} ($\lambda = 1.541$). El equipo se configuró en un arreglo típico Bragg-Brentano. Los espectros fueron obtenidos en un intervalo de ángulo desde 10 hasta 80° de 2θ con una razón $K_{\alpha 2}$ de 0.5, sin monocromador, con un paso de escaneo de 0.02 de 2θ y un tiempo de paso de 0.7 s.
3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y/o de transmisión (TEM), en un microscopio Electrónico de Barrido (JEOL, JSM-7800F Prime).
4. Espectroscopia de emisión por plasma acoplado inductivo (ICP-OES), en el equipo PerkinElmer, Optima 8300. Este análisis permitió conocer la proporción metálica en los electrocatalizadores bimetalicos. Para el análisis de ICP-OES se realizó la calcinación de entre 3-5 mg de cada uno de los catalizadores, después se realizó

una digestión con agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1), seguido de la dilución para la curva de calibración entre 0 y 5 ppm.

4.7. Caracterización electroquímica y estudio de actividad para la ROH en medio alcalino.

La caracterización electroquímica de los materiales se realizó en una estación electroquímica marca Bio-Logic, modelo SP150e, mediante voltamperometría cíclica (VC) y los estudios de actividad electrocatalítica se realizaron por voltamperometría de barrido lineal (VBL) usando un electrodo de disco rotatorio.

4.7.1. Celda electroquímica y tinta catalítica.

La celda que se utilizó es una celda convencional de tres electrodos con un electrodo de trabajo un disco rotatorio de carbón vítreo (ETDRCV) de 5 mm de diámetro (0.1963 cm^2), un electrodo de referencia de Hg/HgO (1 M NaOH) y un contraelectrodo de espiral de platino. Antes de modificar el ETDRCV este se pulió con alúmina de $5 \mu\text{m}$ y posteriormente se enjuagó con agua corriente y después agua desionizada.

La preparación de los electrodos modificados para la evaluación de los materiales obtenidos se llevó a cabo a partir de una tinta base de $550 \mu\text{L}$ de etanol, $150 \mu\text{L}$ de solución comercial de Nafion® 117 al 5% y 2 mg del material evaluado. La tinta catalítica se dispersó en un baño de ultrasonido por aproximadamente 5 min.

4.7.2. Voltamperometría cíclica.

La caracterización por voltamperometría cíclica de los materiales bimetálicos se llevó a cabo usando una solución 0.1 M de KOH en ausencia de oxígeno. Las mediciones se realizaron a una velocidad de barrido de 100 y 50 mV s^{-1} en un intervalo de potencial de -0.1 V a 1.65 V vs RHE.

4.7.3. Estudios de actividad electrocatalítica para la ROH.

En los estudios de la ROH se modificó la superficie de un ETDRCV, con $40 \mu\text{L}$ de tinta, adicionando $5 \mu\text{L}$ en dos ocasiones y luego $10 \mu\text{L}$ en tres ocasiones, con tratamiento térmico en cada adición con el fin de obtener una película fina del material en la superficie del ETDRCV.

El estudio de la actividad electrocatalítica para la ROH de los materiales bimetalicos se realizó mediante voltamperometría de barrido lineal a 10 mV s^{-1} desde -0.3 V a 0.8 V vs RHE a las velocidades de rotación del electrodo de 100 rpm, 400 rpm, 900 rpm, 1600 rpm y 2500 rpm. Antes de realizar las mediciones de actividad se realizó la activación del material haciendo 20 ciclos de potencial a 100 mV s^{-1} (-0.1 V a 1.6 V vs RHE) y cinco ciclos a 50 mV s^{-1} en una solución de KOH 0.1 M saturada con nitrógeno.

Para el estudio de la actividad electrocatalítica de la ROH se satura la solución de KOH 0.1 M con hidrógeno (para asegurar la saturación de la solución se burbujeo el gas durante 20 min y se mantiene el flujo constante de H_2 durante las mediciones). Las curvas de polarización se obtienen a velocidades de rotación diferentes, y se procesan los datos para determinar los parámetros cinéticos de la ROH.

4.8. Caracterización electroquímica y estudio de actividad para la ROU en medio alcalino.

El estudio de la actividad para los materiales monometálicos y bimetalicos para la ROU en medio alcalino se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC) en una estación electroquímica marca Bio-Logic, modelo SP150e.

4.8.1. Celda electroquímica y tinta catalítica.

Una celda convencional de tres electrodos se utilizó con un electrodo de trabajo de carbón vítreo (ETCV) de tres mm de diámetro, un electrodo de referencia de Hg/HgO (1 M NaOH) y un contraelectrodo de espiral de platino.

La tinta para la modificación del electrodo se preparó con 550 μL de etanol, 150 μL de solución comercial de Nafion® 117 al 5% y dos mg del material evaluado. La tinta catalítica se dispersó en un baño de ultrasonido por aproximadamente cinco min.

Antes de modificar el electrodo de trabajo de carbón vítreo se pulió con alúmina de 5 μm y posteriormente se enjuagó con H_2O corriente y después H_2O desionizada.

Para realizar los estudios en la ROU se modificó la superficie de un ETCV con 30 μL de la tinta adicionando 5 μL en seis ocasiones, con tratamiento térmico en cada adición con el fin de obtener una película fina del material en la superficie del ETCV.

4.8.2. Voltamperometría cíclica.

La caracterización por voltamperometría cíclica de los materiales monometálicos y bimetálicos se realizó usando una solución 1 M de KOH en ausencia de oxígeno. Las mediciones se realizaron a una velocidad de barrido de 100, 50 y 20 mV s^{-1} en un intervalo de potencial de -0.1 V a 1.6 V vs RHE.

4.8.3. Estudios de actividad electrocatalítica para la ROU.

El estudio de la actividad electrocatalítica para la ROU de los materiales monometálicos u bimetálicos se realizó mediante voltamperometría cíclica a 100, 50 y 20 mV s^{-1} desde -0.1 V a 1.6 V vs RHE. Antes de realizar las mediciones de actividad se realizó la activación del material haciendo 30 ciclos de potencial a 100 mV s^{-1} (-0.1 V a 1.6 V vs RHE) y tres ciclos a 50 y 20 mV s^{-1} en una solución de KOH 1 M saturada con nitrógeno.

En el estudio de la actividad electrocatalítica de la ROU se preparó una solución de KOH 1 M con urea a 0.5 M saturada con N_2 , y se realizó voltamperometría cíclica con velocidad de barrido de 100, 50 y 20 mV s^{-1} desde -0.1 V a 1.6 V vs RHE, con tres ciclos para cada velocidad.

4.9. Determinación del área electroquímicamente activa.

La determinación del área electroquímicamente activa se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC) en una estación electroquímica marca Bio-Logic, modelo SP150e.

Para determinar el área de sitios electroquímicos activos del platino y níquel en cada material se empleó la técnica de fijación de CO y reducción de $\beta\text{-NiOOH}$ en medio básico.

Las mediciones de fijación de CO (o en inglés, CO stripping) se realizaron con los mismos equipos que se utilizaron para las mediciones de voltamperometría cíclica.

Posteriormente se burbujeó el electrolito de KOH con CO durante 5 min. Inmediatamente se realizó una cronoamperometría aplicando un potencial fijo de -808 mV durante 15 min en todos los catalizadores. Una vez terminada la cronoamperometría se burbujeó el electrolito con Ar para retirar el CO que no se adsorbió sobre la superficie del catalizador. A continuación, se realizó una VC con las mismas condiciones de las VC descritas anteriormente.

Las mediciones de reducción de β -NiOOH se realizaron en una celda de tres electrodos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo (ETCV) de área de 0.07 cm^2 de área, un electrodo de referencia de Hg/HgO (1 M NaOH) y un contraelectrodo de espiral de platino.

El método consiste en un cambio en la corriente en la zona anódica a valores de potencial alto, atribuido a la reacción de oxidación: $\beta\text{-Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \beta\text{-NiOOH} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$. En el sentido catódico se observa la reacción inversa, se integra la zona catódica.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. Caracterización fisicoquímica.

5.1.1. Funcionalización de carbón vulcan XC-72R.

El carbón vulcan XC-72R se funcionalizó en una solución de HNO_3 0.5 mol L^{-1} , a temperatura de reflujo durante 30 min. El carbón vulcan se obtuvo con grupos funcionales como $-\text{CH}_2\text{OH}$ y $-\text{COOH}$, que resultan de la oxidación de la superficie del carbono por el HNO_3 que es un agente oxidante fuerte.³⁸ En la Figura 17 se muestran los termogramas del carbón vulcan XC-72R comercial y el funcionalizado.

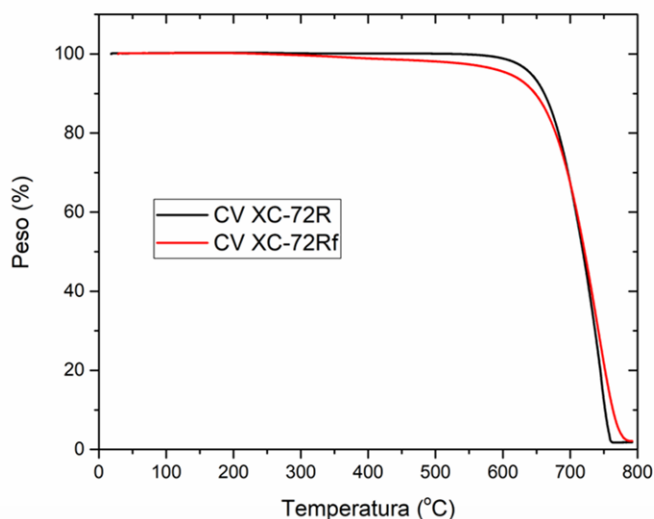


Figura 17. Termograma de CV XC-72R y CV XC-72Rf en aire.

El carbón vulcan XC-72R tiene una descomposición en una sola etapa, que inició en $560 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y finalizó en $770 \text{ }^{\circ}\text{C}$. El material tratado con ácido nítrico 0.5 M , presenta descomposición desde $514 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y termina en $790 \text{ }^{\circ}\text{C}$, esto como resultado de la presencia de grupos funcionales oxidados más lábiles como $-\text{CH}_2\text{OH}$ y $-\text{COOH}$ en la estructura del carbón vulcan que promueve la descomposición térmica dando un porcentaje de residuo de 2.2% en peso, además la presencia de estos grupos funcionales provoca un aumento en la solubilidad del carbón que se observó cuando se dispersa en agua, metanol y etanol.

5.1.2. Materiales a base de níquel.

Mediante la metodología de síntesis solvotérmica se obtuvieron los materiales híbridos $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$, Ni-SH y Ni-COOH , empleando ácido benceno 1,3,5-tricarboxílico $((\text{COOH})_3)$, 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (SH) y ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico (COOH) como ligandos orgánicos y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor metálico.

Los materiales híbridos con base de níquel se caracterizaron mediante estudios de difracción de rayos X para determinar si hay cristalinidad e identificar las fases cristalinas presentes. Cada fase cristalina tiene un patrón de difracción de rayos X característico, lo que permitió la identificación de los componentes cristalinos de las muestras (Figura 18).

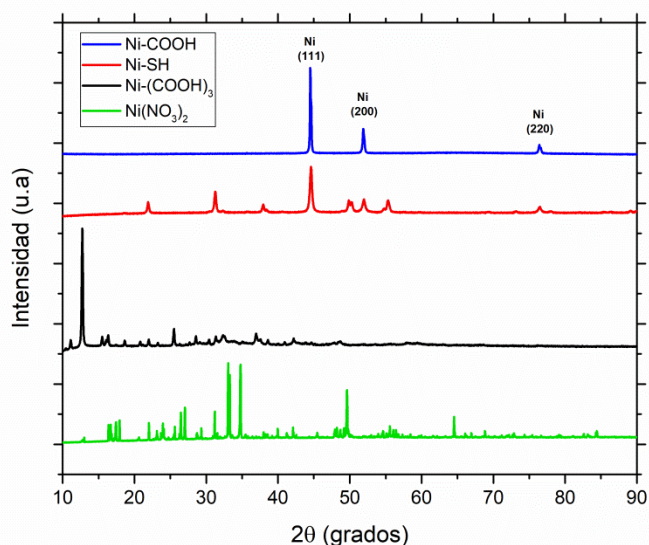


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los materiales híbridos $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$, Ni-SH y Ni-COOH .

El material $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$ fue sintetizado mediante reacción solvotérmica entre el precursor metálico $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y ácido 1,3,5-bencentricarboxílico $((\text{COOH})_3)$, a la condición de temperatura mayor al punto de ebullición de los solventes (DMF y

etanol). La idea principal es que el compuesto orgánico actúe como ligando con el níquel formándose una estructura metal orgánica mediante enlaces coordinados (Figura 19).

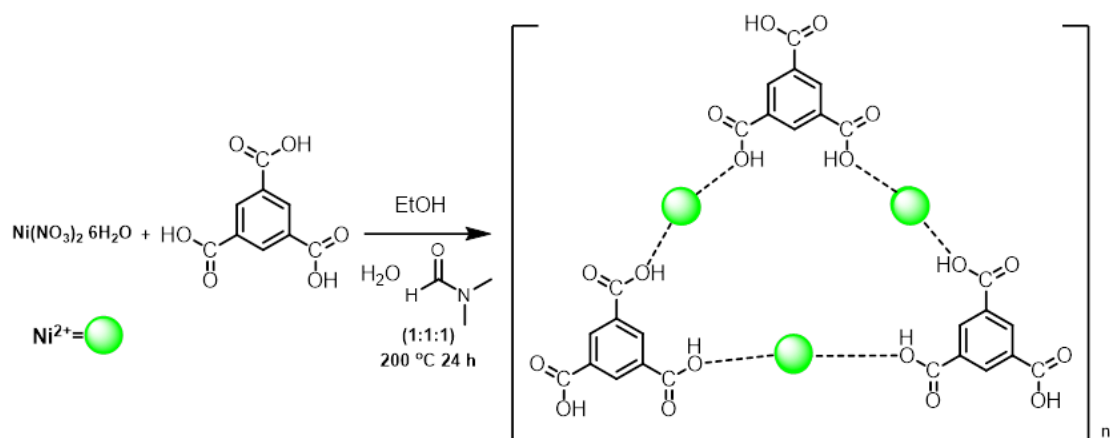


Figura 19. Síntesis del material híbrido $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$.

El patrón de difracción del material híbrido $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$ (Figura 18) tiene un pico intenso en $\sim 12.7^\circ$ y otro pico destacable en $\sim 25^\circ$ y varios picos de difracción a valores de 2θ menores de 50° . Hay reportes que indican que las estructuras metal orgánicas exhiben señales a valores de 2θ bajos.³³

El material híbrido Ni-SH fue sintetizado a partir del precursor metálico $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el ligando orgánico 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (SH), en condiciones solvotérmicas ($200\text{ }^\circ\text{C}$), con la intención de favorecer una reacción de sustitución de ligandos, el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se compleja con etilendiamina para que actúe como un ligando que se une al metal, permitiendo la sustitución de otros ligandos (Figura 20).

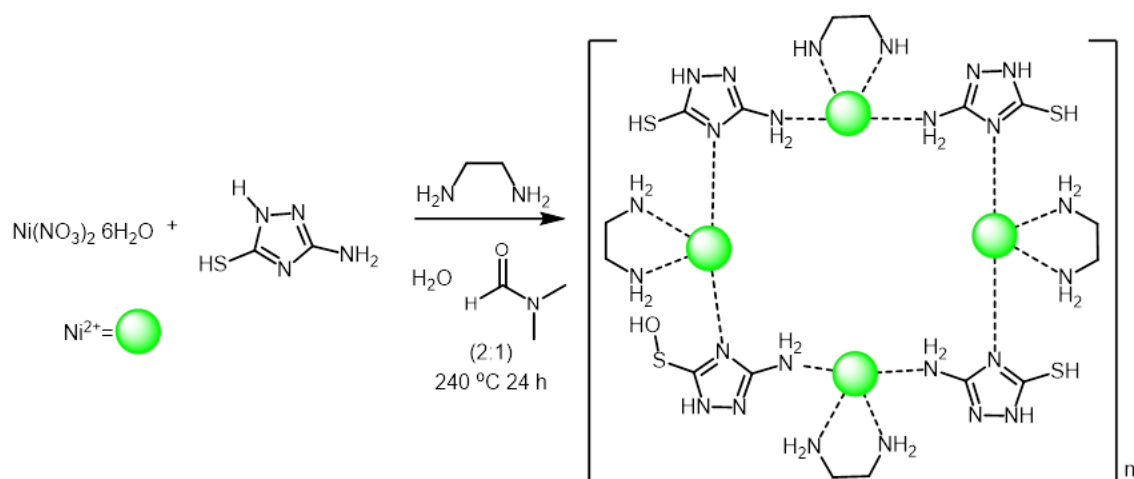


Figura 20. Síntesis del material híbrido Ni-SH.

En el difractograma del material híbrido Ni-SH (Figura 18) se muestran los picos intensos de los planos del níquel metálico con estructura cúbica centrada en las caras (FCC en inglés), en las posiciones $\sim 45.4^\circ$, $\sim 52^\circ$ y $\sim 76.5^\circ$ que corresponden al Ni(111), Ni(200) y Ni(220), respectivamente. La muestra de difracción de rayos X (DRX) indexo para níquel metálico, significa que los patrones de difracción observados son consistentes con la estructura cristalina del níquel en su forma metálica. Esto es un buen indicio de que la muestra contiene níquel en estado metálico con la estructura FCC. La presencia de los picos adicionales en el patrón de difracción de rayos X (DRX) del material híbrido Ni-SH indica la existencia de fases adicionales, impurezas, o alguna modificación en la estructura cristalina del material híbrido Ni-SH.

El material híbrido Ni-COOH fue sintetizado a partir del precursor metálico $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el ligando orgánico ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico (COOH), en condiciones solvotérmicas (200 °C), con la intención de favorecer una reacción de sustitución de ligandos, el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se compleja con etilendiamina para que actúe como un ligando que se une al metal, permitiendo la sustitución de otros ligandos (Figura 21).

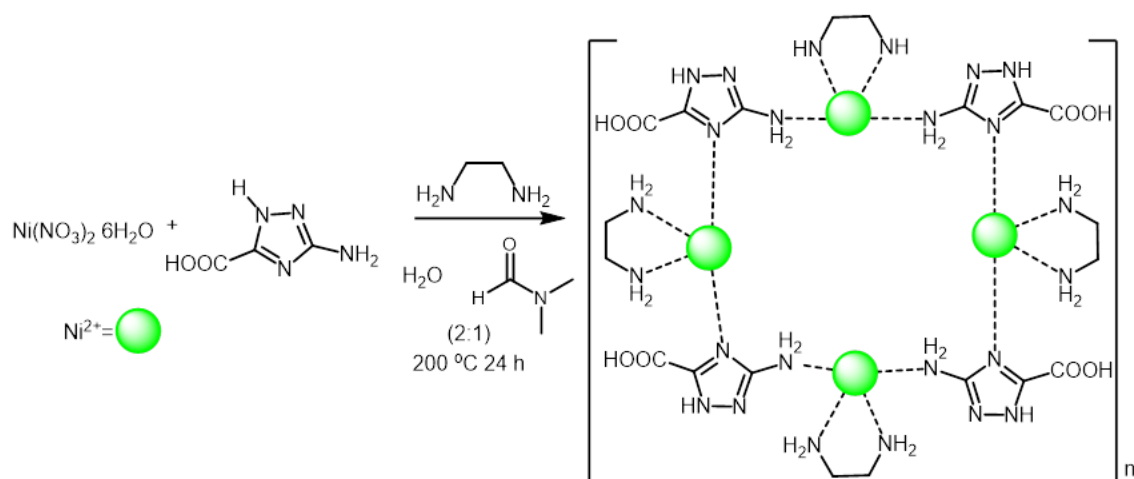


Figura 21. Síntesis del material híbrido Ni-COOH.

En el difractograma del material híbrido Ni-COOH (Figura 18), se identifican únicamente los tres picos distintivos correspondientes a los planos del níquel metálico con estructura FCC. Esto sugiere que el compuesto orgánico desempeñó el papel de agente reductor durante la reacción solvotérmica. Los picos se localizan a 44.5° , 52° y 76.5° , atribuidos a los planos del níquel metálico Ni(111), Ni(200) y Ni(220), respectivamente.

Se utilizó la técnica de DRX como un recurso fundamental para analizar la estructura cristalina de los materiales híbridos. La DRX suministra información acerca de las fases cristalinas. Con el propósito de profundizar en el entendimiento de las propiedades térmicas y el porcentaje de níquel en las muestras se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) a los materiales híbridos (Figura 22).

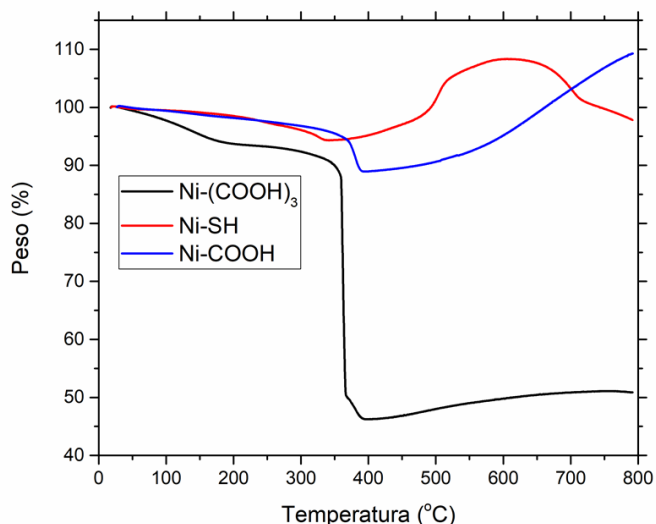


Figura 22. Termograma de los materiales híbridos Ni-(COOH)₃, Ni-SH y Ni-COOH en aire.

El termograma del Ni-(COOH)₃ muestra una caída del 8% desde la temperatura de inicio hasta 360 °C, debido a gases que se desorbieron. Entre 360 y 460 °C ocurre una pérdida del 43% en peso debido a que el ácido trimésico coordinado con el níquel se descompone a una temperatura tardía, indicando que hubo formación de la estructura metal orgánica, debido al aumento de estabilidad térmica. Después de 460 °C hay aumento en el porcentaje de peso debido a la oxidación del níquel residual, dando un residuo final del 50.8%.

El aumento de la estabilidad térmica del compuesto orgánico en el material híbrido se observa de mejor manera en el termograma mostrado en la Figura 23, donde se aprecia que la descomposición térmica del ácido trimésico solo ocurre a 290 °C.

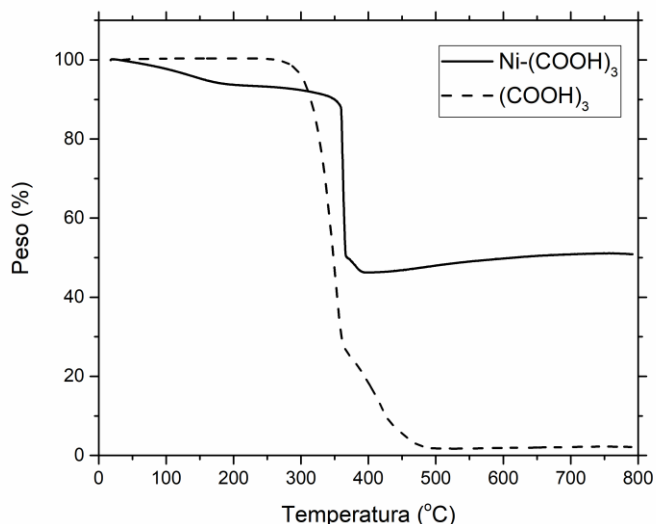


Figura 23. Termograma del material híbrido $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$ y del ligando ácido 1,3,5 bencentricarboxílico (ácido trimésico, $(\text{COOH})_3$) en aire.

La diferencia en el comportamiento de la combustión entre el ácido trimésico solo y el material híbrido $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$ se debió a que el ácido trimésico contiene grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) que son propensos a la oxidación en presencia de oxígeno. La presencia de níquel en $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$ proporcionó estabilidad al complejo y limitó la disponibilidad de sitios reactivos lo que dificultó la descomposición de los ligandos.

Los picos a angulaciones bajas en los patrones de DRX y la observación de la pérdida del ligando en el TGA son consistentes con las características típicas de las estructuras metal orgánicas.

El termograma del material híbrido Ni-SH (Figura 22) presentó una pérdida del porcentaje de peso del 6% hasta 350 °C, esta pérdida de masa es por la desorción de gases del ambiente y la descomposición de la parte orgánica, lo que indica que hay muy poco material orgánico en el material, posteriormente se observó un incremento en el peso del material hasta alcanzar un 108% en peso a 600 °C, posteriormente presentó una segunda pérdida de peso entre 600 °C y 800 °C hasta alcanzar un residuo del 97% en peso. Este aumento de peso en el material se debió

a la ganancia de oxígeno mediante dos vías posibles, una de ellas es que debido al aumento de temperatura y al ambiente oxidante, el níquel superficial sufrió oxidación y formó óxido de níquel, la segunda manera es que según lo reportado por Peers, el oxígeno se adsorbe sobre la superficie de óxido de níquel.³⁹

El aumento de peso observado en la termograma del material híbrido Ni-SH se correlaciona directamente con la oxidación del níquel metálico, como se confirmó mediante el análisis de DRX, el cual indexó en níquel metálico con estructura FCC en la muestra del material híbrido Ni-SH (Figura 18).

En la Figura 24 se muestra el análisis termogravimétrico comparativo entre el 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (SH) y el material híbrido Ni-SH, donde la descomposición térmica de SH comienza en 240 °C, el comportamiento diferente entre ambos termogramas sugiere una presencia baja del ligando orgánico (SH) en el material híbrido, mientras que la presencia de níquel metálico contribuyó a cambios drásticos en el termograma (aumentos de peso resultado de la oxidación del níquel metálico).

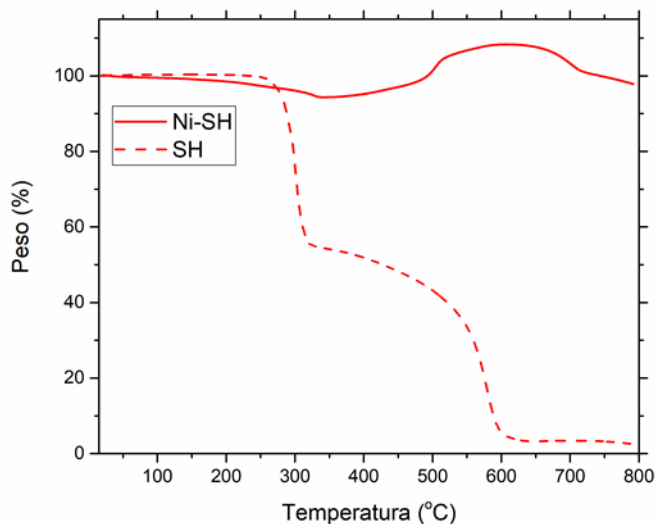


Figura 24. Termograma del material híbrido Ni-SH y del ligando 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (SH) en aire.

En el termograma del material híbrido Ni-COOH (Figura 26) se observó una disminución gradual de peso alcanzando un mínimo del 89% a 400 °C después hay

un cambio en la tendencia y el porcentaje de peso comienza a aumentar hasta alcanzar 109% en peso.

En la Figura 25 se muestra el análisis termogravimétrico comparativo entre el ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico (COOH) y el material híbrido Ni-COOH.

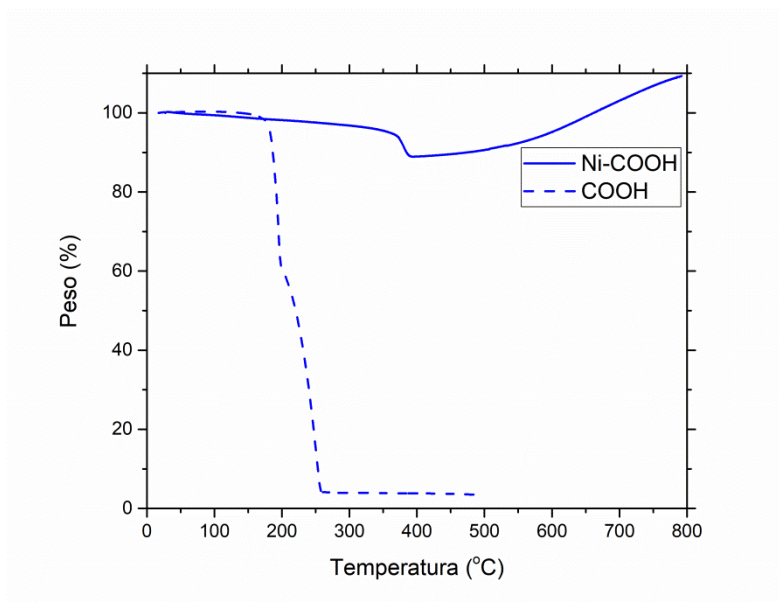


Figura 25. Termograma del material híbrido Ni-COOH y del ligando ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico (COOH) en aire.

En el análisis de difracción de rayos X (DRX) del material híbrido Ni-COOH (Figura 18) se observó exclusivamente los tres picos característicos del níquel metálico el análisis termogravimétrico (TGA) reveló una disminución de peso del 11% hasta 400 °C, sugiriendo una descomposición térmica del ligando que no se coordinó ya que no se manifiesta como un pico en el difractograma, estos resultados podrían sugerir una interacción entre el ligando (COOH) y el níquel donde el ligando actuó como agente reductor en las condiciones de reacción.

Con los resultados anteriores se procedió a evaluar los materiales híbridos en una atmosfera de N₂ (Figura 26). Los resultados muestran un comportamiento similar, al terminar la descomposición térmica de la parte orgánica, se presentó una ganancia de peso debido a que el níquel reacciona con las moléculas de N₂.⁴⁰

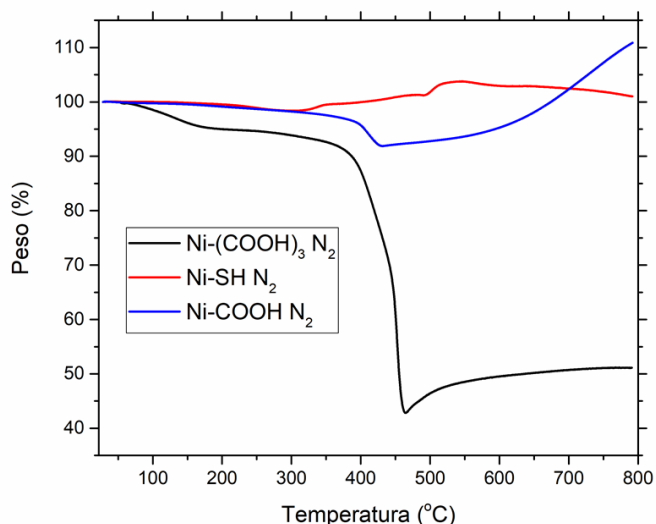


Figura 26. Termograma de los materiales híbridos Ni-(COOH)₃, Ni-SH y Ni-COOH en condiciones atmosféricas de nitrógeno

Aunque cuando el comportamiento es similar en ambas condiciones atmosféricas se observa que las descomposiciones en la atmosfera de N₂ suceden a temperaturas más altas, debido a que no ocurre la combustión de la parte orgánica por falta de oxígeno.

Se realizó un análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La Figura 27 (a) muestra la micrografía SEM del material híbrido Ni-SH con electrones secundarios; en la cual se pudo apreciar la formación de una estructura tridimensional de pequeñas formaciones esféricas agrupadas en forma de racimos, con los cuales se aprecian poros definidos del orden 463 nm conocidos como macroporos y algunos pocos mesoporos. Es importante indicar que no se apreció la formación de partículas metálicas. La composición de esta estructura se determinó mediante EDS.

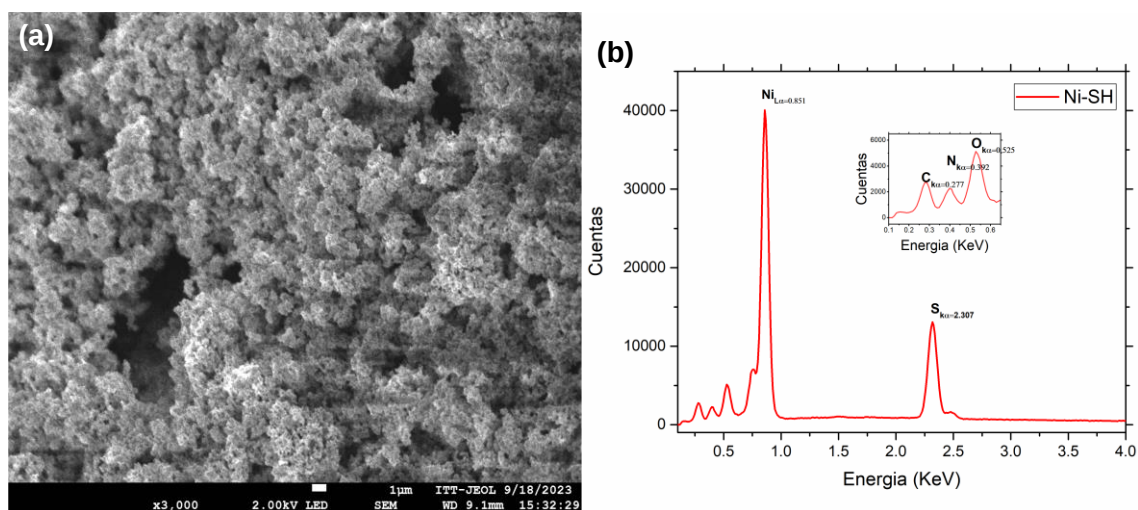


Figura 27. (a) Micrografía SEM del material híbrido Ni-SH. (b) EDS del material híbrido Ni-SH.

El análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) en la Figura 27 (b) muestra los picos característicos de carbono, nitrógeno, oxígeno, níquel y azufre con valores de banda $C_{K\alpha}=0.277$ KeV, $N_{K\alpha}=0.392$ KeV, $O_{K\alpha}=0.525$ KeV, $Ni_{L\alpha}=0.851$ KeV y $S_{K\alpha}=2.307$ KeV, respectivamente.

La energía de los picos corresponde a las líneas características de estos elementos. Basándonos en estos resultados, se estima que la muestra contiene aproximadamente un 2.30% de carbono, 1.31% nitrógeno, 5.03% de oxígeno, 67.54% de níquel y 23.82% de azufre en peso.

La Figura 28 (a) muestra la micrografía SEM del material híbrido Ni-COOH, donde revela una superficie porosa con una estructura 3D de partículas interaccionando con su superficie externa y entre los espacios dejando poros. A una magnificación de 6,000x, los poros aparecen distribuidos de manera uniforme por toda la muestra, creando una textura distintiva y una apariencia tridimensional.

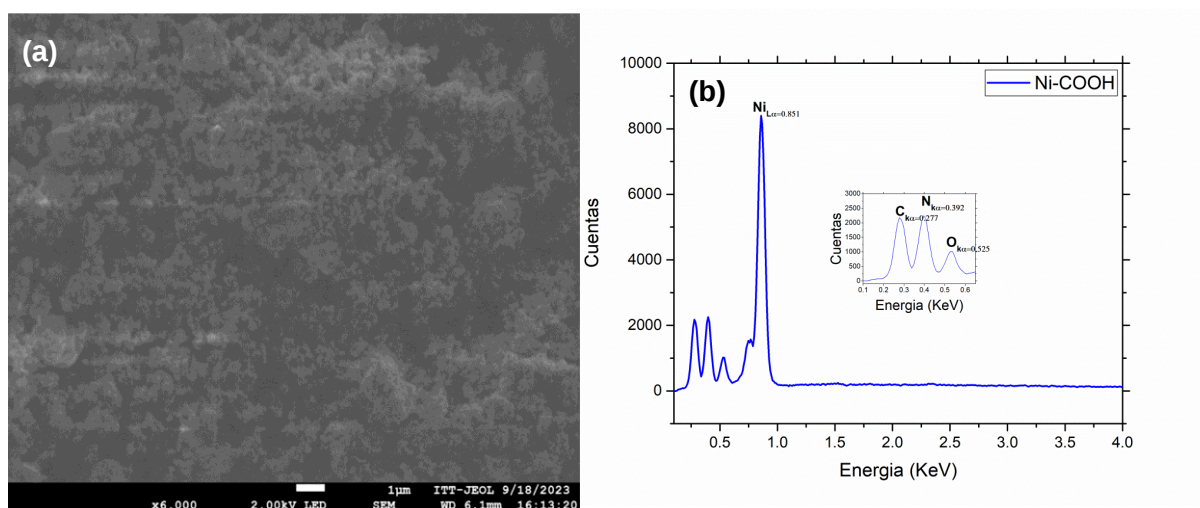


Figura 28. (a) Micrografía SEM del material híbrido Ni-COOH. (b) EDS del material híbrido Ni-COOH.

En la Figura 28 (b), se observan los picos representativos de cuatro elementos principales: carbono, nitrógeno, oxígeno y níquel con valores de banda de $C_{K\alpha}=0.277$ KeV, $N_{K\alpha}=0.392$ KeV, $O_{K\alpha}=0.525$ KeV, $Ni_{L\alpha}=0.851$ KeV, respectivamente. Estos picos están claramente definidos y su energía corresponde a las líneas características de los elementos mencionados.

Analizando estos resultados, se estima que la composición de la muestra es aproximadamente 10.97% de carbono, 10.60% de nitrógeno, 4.60% de oxígeno y 73.86% de níquel. Esta composición revela la presencia significativa de níquel en la muestra, seguido de cerca por carbono y nitrógeno, con una menor proporción de oxígeno.

Para el material híbrido $Ni-(COOH)_3$, se optó por no realizar imágenes de SEM debido a la posible degradación del ligando orgánico bajo la radiación de electrones. Esta decisión se basó en la preservación del equipo de ultra alto vacío, evitando la introducción de muestras potencialmente disruptivas que podrían alterar las condiciones de ultra alto vacío. La prioridad fue mantener la integridad del equipo para garantizar su uso continuo y óptimo rendimiento.

5.1.3. Materiales a base de níquel soportados sobre CV XC-72Rf.

Una vez obtenidos los materiales a base de níquel Ni-(COOH)₃, Ni-SH y Ni-COOH fueron soportados por un método físico sobre CV XC-72Rf obteniendo compositos con aproximadamente 10% de Ni siguiendo la misma metodología. Los compositos se identificaron como 10% Ni-(COOH)₃-CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV, respectivamente.

En el análisis de DRX (Figura 29), se observó que los materiales híbridos soportados sobre CV XC-72Rf conservaron sus picos característicos, confirmando la estabilidad de las fases cristalinas previamente identificadas.

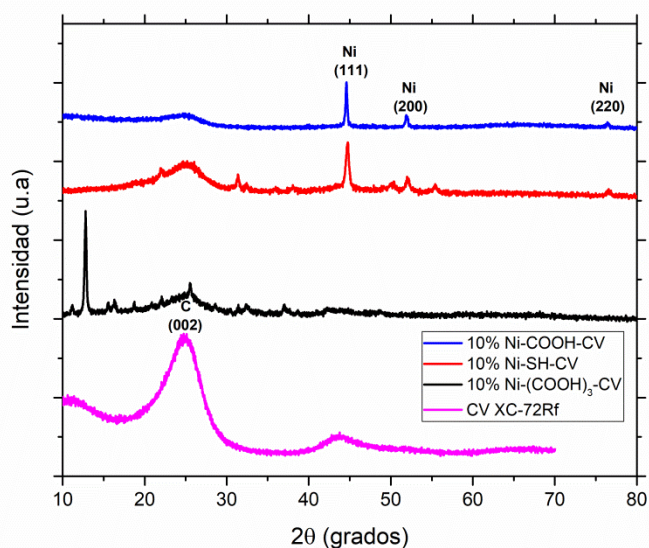


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de los materiales 10% Ni-(COOH)₃-CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV.

Además, se identificó un nuevo pico en los difractogramas, atribuible al carbono vulcan utilizado como sustrato de soporte. En el difractograma del soporte CV XC-72Rf se observa un pico de difracción amplio en 24.6°, correspondiente al plano de difracción (002) del grafito hexagonal.³⁷

A su vez, se realizó una evaluación cuantitativa del tamaño de cristalito utilizando los datos obtenidos en el análisis de DRX. Los valores resultantes del tamaño de cristalito para cada material híbrido soportado sobre CV XC-72Rf, en orden ascendente, son los siguientes: 10% Ni-SH-CV (19.63 nm), 10% Ni-(COOH)₃-CV (30.29 nm) y 10% Ni-COOH-CV (38.11 nm).

En la Figura 30 se muestran los termogramas de los composites con los materiales a base de níquel soportados sobre CV XC-72Rf. El composite 10% Ni-(COOH)₃-CV tuvo un residuo total de 14.4%, que corresponde aproximadamente a 10% de níquel. En el termograma se observó la descomposición en dos etapas, la primera corresponde a la descomposición de la parte orgánica (ácido trimésico) entre 330 y 420 °C, y la segunda etapa está relacionada con la descomposición del soporte CV XC-72Rf; la cual tiene una temperatura final de descomposición un poco menor que la del soporte libre, esto se debe a la presencia del níquel que tiene propiedades oxófilas y promueve la adsorción de oxígeno en la superficie, por lo que acelera la descomposición térmica del soporte.⁴¹

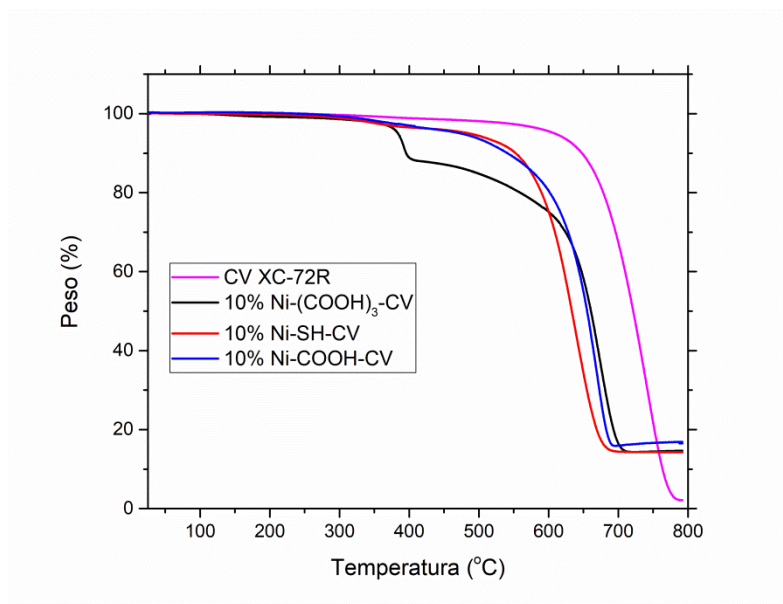


Figura 30. Termograma de los materiales 10% Ni-(COOH)₃-CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV en aire.

El material 10% Ni-SH-CV tuvo un comportamiento más estable en comparación con Ni-SH, esto debido a que el carbón vulcan XC-72Rf tiene sitios que interaccionan con el níquel, como $-\text{COOH}$ y $-\text{CH}_2\text{-OH}$, proporcionando estabilidad con una sola etapa de descomposición entre 470 y 712 °C. La descomposición térmica del soporte a una temperatura más temprana en comparación con el soporte libre es ocasionada por la presencia del níquel que tiene propiedades oxófilas y promueve la adsorción de oxígeno en la superficie por lo que acelera la descomposición térmica del soporte, el material no tiene un porcentaje alto del material orgánico coordinado y se vio reflejado en un sola caída en peso correspondiente al soporte carbonáceo, obteniendo un residuo de 16% en peso, que es cercano al valor esperado de 10% en peso de níquel.

En el material Ni-COOH se soportado sobre CV XC-72Rf el análisis termogravimétrico (Figura 30) reveló un porcentaje de residuo del 16.5% correspondiente al NiO y a las cenizas del soporte debido a la atmósfera de aire, que óxido al níquel presente en la muestra, dando aproximadamente un 10% de níquel. 10% Ni-COOH-CV tuvo un comportamiento más estable en comparación con Ni-COOH, esto debido a que el carbón vulcan XC-72Rf tiene sitios que interaccionan con el níquel, como $-\text{COOH}$ y $-\text{CH}_2\text{-OH}$.

En la Figura 31 (a) se muestra la micrografía del composito 10% Ni-SH-CV donde se muestra al níquel soportados sobre el CV XC-72Rf. Se observa la presencia del soporte CV XC-72Rf, donde una de sus características es su porosidad alta.

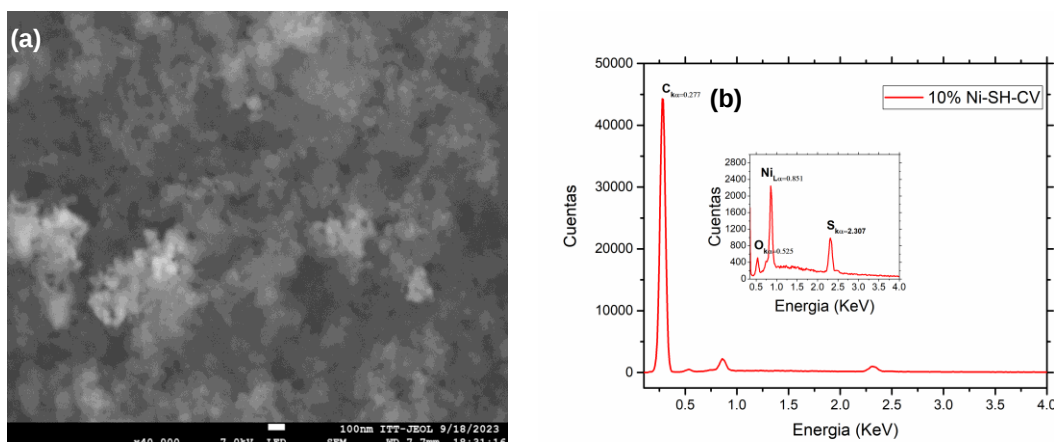


Figura 31. (a) Micrografía SEM del compuesto 10% Ni-SH-CV. (b) Análisis EDS del compuesto 10% Ni-SH-CV.

El análisis EDS 10% Ni-SH-CV (Figura 31 (g)) muestra una disminución grande en la intensidad del pico de azufre ($S_{K\alpha}=2.307$) con respecto al material híbrido Ni-SH, la razón principal es la poca proporción del material híbrido para formar el compuesto.

En la Figura 32 (a) se presenta la micrografía SEM del compuesto 10% Ni-COOH-CV donde se observa al CV XC-72Rf actuando como soporte del material híbrido Ni-COOH, que contenía un porcentaje alto de níquel.

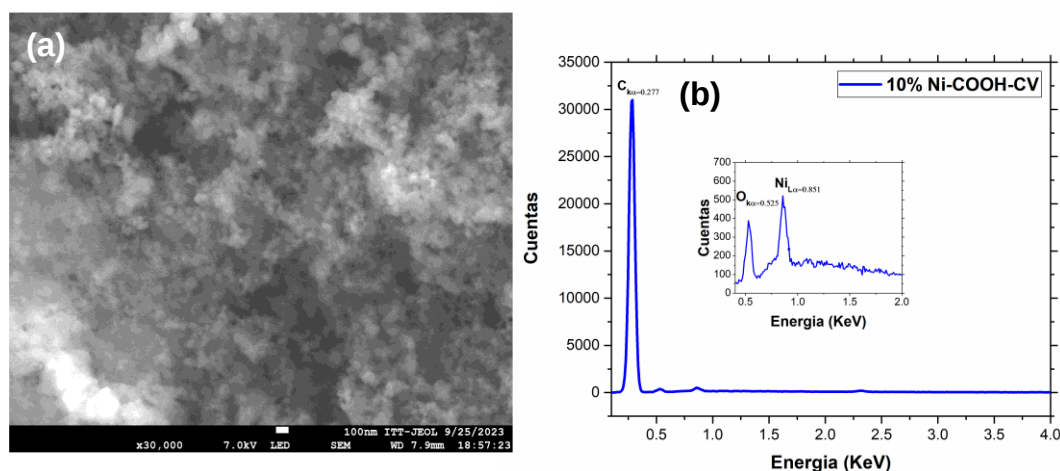


Figura 32. (a) Micrografía SEM del compuesto 10% Ni-COOH-CV. (b) Análisis EDS del compuesto 10% Ni-COOH-CV.

La disminución de la intensidad del pico correspondiente al níquel en el análisis EDS (Figura 32 (b)) se atribuye al elevado contenido de soporte utilizado.

5.1.4. Materiales a base de níquel soportados sobre CV XC-72Rf y decorados con platino.

Los composites de níquel y CV XC-72Rf fueron decorados con platino, utilizando como precursor el K_2PtCl_6 y como agente reductor suave a una solución acuosa de formaldehído, llevando al platino de un estado de oxidación de Pt(IV) a Pt(0), como se muestra en la siguiente ecuación:



A los materiales monometálicos 10% Ni-(COOH)₃-CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV que se les incorporó el platino se les identificó 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt, respectivamente.

Los materiales bimetálicos se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X, y confirmo la presencia de platino, los difractogramas de los materiales bimetálicos se muestran en la Figura 33.

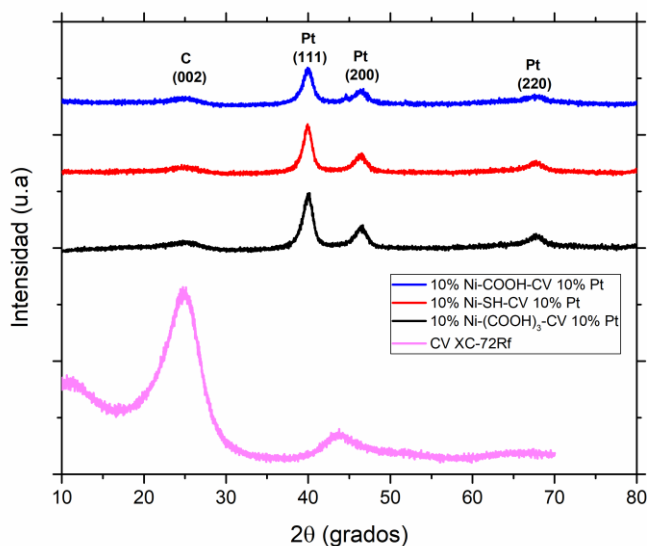


Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de los materiales 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt.

En el difractograma del material bimetalico 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt se aprecian los picos característicos de las partículas de platino metálico con estructura cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en ingles) en $\sim 40.14^\circ$ Pt(111), $\sim 46.6^\circ$ Pt(200) y $\sim 67.7^\circ$ Pt(220), respectivamente.³⁷ Además, se observa el pico distintivo del carbono vulcan a 24.6° , correspondiente al plano de difracción (002) del grafito hexagonal.

El análisis del material 10% Ni-SH-CV 10% Pt muestra los picos característicos de los planos del platino en $\sim 40.14^\circ$, $\sim 46.6^\circ$ y $\sim 67.7^\circ$, y también se observa el plano del carbono C(002) en $\sim 24.6^\circ$, y en comparación con el material Ni-SH, se ven reducidos casi en su totalidad los demás picos del difractograma.

Cuando el material monometálico 10% Ni-COOH-CV se decora con platino, para obtener 10% Ni-COOH-CV 10% Pt, ahora en el difractograma los planos FCC del platino y el plano C(002) del carbón vulcan los que sobresalen.

Los materiales 10% Ni-COOH-CV 10% Pt y 10% Ni-SH-CV 10% Pt indexan a una estructura cúbica centrada en las caras de Pt con ligero desplazamiento

positivo debido a la presencia del níquel. Este desplazamiento fue reportado por Ma y colaboradores, los picos de estos dos materiales bimetalicos son muy similares, sin el pico característico de níquel lo que indica que los productos no son mezclas de metales sino partículas bimetalicas.⁴²

Utilizando los datos obtenidos en el análisis de DRX se llevó a cabo una evaluación cuantitativa del tamaño de cristalito. Los valores resultantes del tamaño de cristalito para cada material bimetalico, en orden ascendente, son los siguientes: 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt (5.69 nm), 10% Ni-SH-CV 10% Pt (6.51 nm), y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt (7.09 nm). El tamaño de cristalito más pequeño indica una síntesis más controlada en la formación de cristales.

La presencia del platino en el material bimetalico fue confirmada mediante DRX que reveló los picos característicos del platino.

En la metodología de síntesis de los tres materiales bimetalicos las relaciones estequiométricas empleadas en el proceso condujeron a la formación de un producto bimetalico con 10% en peso del platino. La verificación del contenido de platino se llevó a cabo mediante TGA (Figura 34).

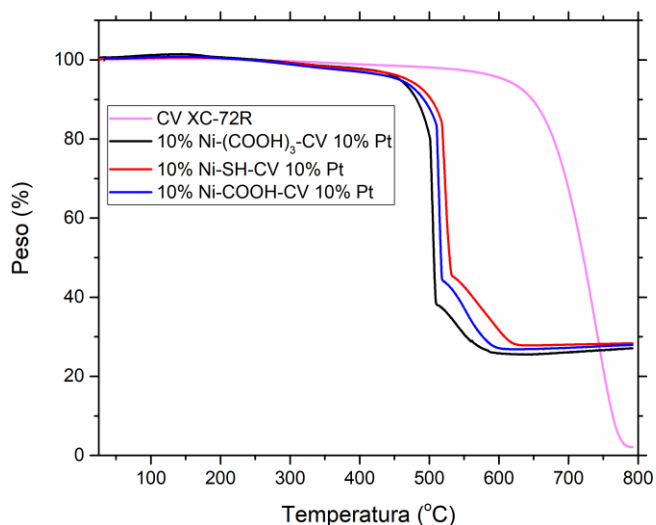


Figura 34. Termograma de los materiales bimetalicos 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt en aire.

El material bimetalico 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt presentó dos etapas de descomposición entre 440 y 595 °C, dando un residuo de 27% que corresponde 10.58% en peso de platino, aunque no se observó la pérdida de peso relacionada al ácido trimésico coordinado, esto debido a la proporción baja de la estructura metal orgánica en el composito.

El material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt tuvo un residuo del 27.5% en peso dando como resultado un porcentaje de Pt del 11.40%, la descomposición del material a una temperatura menor en comparación al CV XC-72Rf es debido a que tanto el níquel como el platino catalizan la combustión del soporte carbonáceo. Con el material bimetalico 10% Ni-COOH-CV 10% Pt el residuo es de aproximadamente 27.80% que corresponde a un 9.80% en peso de platino.

Las propiedades térmicas de los tres materiales bimetalicos fueron muy similares, pero la temperatura en donde suceden las pérdidas de peso por la descomposición del soporte carbonáceo es menor en 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt luego el 10% Ni-COOH-CV 10% Pt 10% y finalmente 10% Ni-SH-CV 10% Pt, esto podría indicar que hay exposición mayor del platino en la superficie del soporte en 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt. Este hallazgo coincide con el análisis de DRX, que reveló que 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt obtuvo el tamaño de cristalito menor.

En la Figura 35 (a) se muestra la micrografía SEM del material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt en el cual se observan las nanopartículas de platino con una dispersión alta entre ellas y un tamaño homogéneo de 30 nm de diámetro.

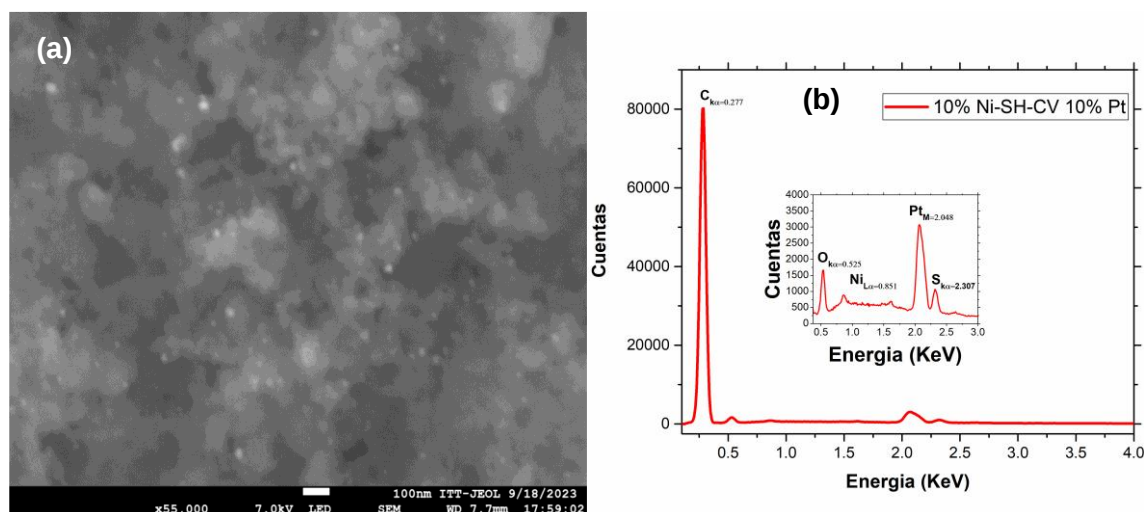


Figura 35. (a) Micrografía SEM del material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt. (b) Análisis EDS del material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt.

En el análisis EDS (Figura 35 (b)) del material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt se ve el pico que corresponde al platino con una intensidad de 3,000 cuencas.

La micrografía SEM (Figura 36 (a)) del material bimetalico 10% Ni-COOH-CV 10% Pt muestra la presencia de nanopartículas de platino con una distribución de tamaño no homogénea completamente pues se observan cúmulos de platino (200 nm), aun así la dispersión de las nanopartículas es buena, las nanopartículas que no forman aglomerados tienen un diámetro promedio de 61 nm.

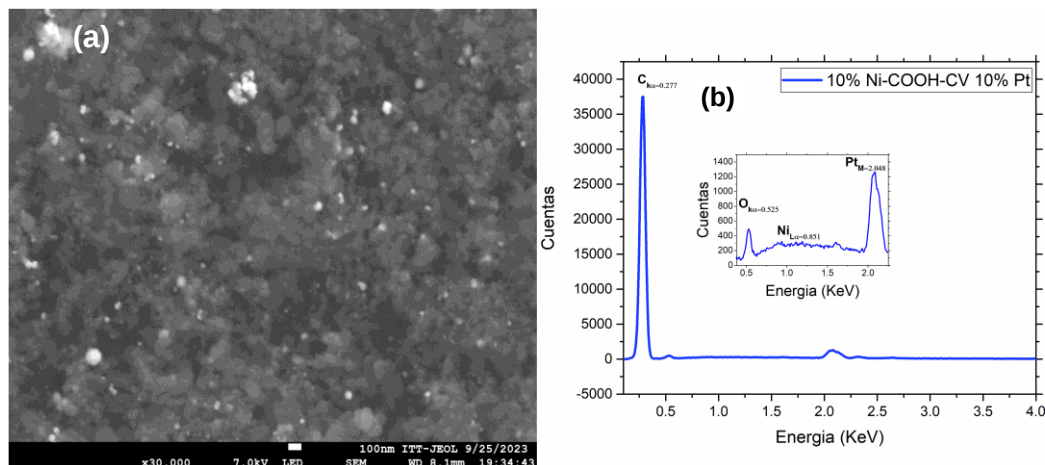


Figura 36. (a) Micrografía SEM del material bimetalico 10% Ni-COOH-CV 10% Pt. (b) Análisis EDS del material bimetalico 10% Ni-COOH-CV 10% Pt.

El análisis EDS (Figura 36 (b)) del material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt muestra al pico característico del platino, pero es importante destacar es que el pico del níquel casi desapareció.

5.2. Caracterización electroquímica.

La caracterización electroquímica de los materiales se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC) y los estudios de actividad electrocatalítica se realizaron por voltamperometría de barrido lineal (VBL) usando un electrodo de disco rotatorio.

5.2.1. Área electroquímicamente activa de níquel.

Para determinar el área electroquímicamente activa de níquel (AEA_{Ni}) en los materiales monometálicos y bimetalicos se llevó a cabo el análisis mediante el método de reducción de β -NiOOH. El método consiste en un cambio en la corriente en la zona anódica a valores de potencial alto, atribuido a la reacción de oxidación: β -Ni(OH)₂ + OH⁻ → β -NiOOH + e⁻ + H₂O. En el sentido catódico se observa la reacción

inversa, se integra la zona catódica, estos datos se utilizan para calcular el área electroquímicamente activa de níquel (AEA_{Ni}) mediante la siguiente ecuación:

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

Donde $Q_{\beta-NiOOH}$ es el área bajo la curva del pico de reducción de β -NiOOH, la densidad de carga específica es $420 \mu C/cm^2$ y L_{Ni} es la masa de níquel. El AEA_{Ni} refleja la capacidad del material para participar en reacciones electroquímicas, lo cual es crucial en aplicaciones como celdas de combustible.

En la Figura 37 a) resulta evidente que el material 10% Ni-SH-CV es el que presenta los picos de oxidación y reducción de níquel más intensas, lo que indica que tiene un área superficial de Ni expuesto mayor, seguido de 10% Ni-COOH-CV y el que presenta área menor de Ni expuesto es el material 10% Ni-(COOH)₃-CV. Esta observación es coherente con el análisis de DRX, ya que el tamaño de cristalito menor implica una mayor cantidad de bordes y sitios activos en la superficie del material. Los valores resultantes del tamaño de cristalito para cada material híbrido soportado sobre CV XC-72Rf, en orden ascendente, son los siguientes: 10% Ni-SH-CV (19.63 nm), 10% Ni-(COOH)₃-CV (30.29 nm) y 10% Ni-COOH-CV (38.11 nm).

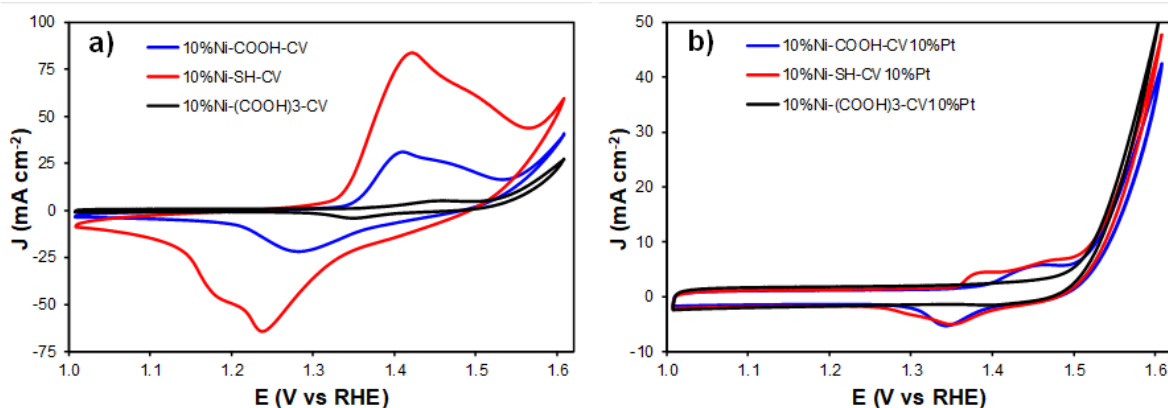


Figura 37. Voltamperometría cíclica obtenido de la determinación de los sitios electroquímicamente activos de Ni mediante la reducción de β -NiOOH en medio de KOH 1 M. a) Materiales monometálicos de Ni b) materiales bimetalógicos Pt-Ni.

En la Figura 37 b) se observa que las señales de oxidación y reducción son mucho menos intensas en los materiales bimetalicos. En este caso lo que resulta evidente es que el material 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt prácticamente no muestra la señal de reducción del β -NiOOH, lo que indica que no hay superficie de Ni expuesta en este material, lo que confirma la idea de que en el caso del material Ni-(COOH)₃ si hubo la formación de la estructura metal orgánica ya que los iones Ni²⁺ están unidos al ligando.

En la Tabla 1 se enlistan los valores del área electroquímicamente activa de níquel de catalizadores monometálicos y bimetalicos por el método de reducción del β -NiOOH.

Tabla 1. Área electroquímicamente activa de níquel de catalizadores monometálicos y bimetalicos por el método de reducción del β -NiOOH, usando masa de níquel a través de TGA.

Material	$Q_{\beta\text{-NiOOH}}$ (mC)	L_{Ni} (g)	AE_{Ni} (m ² g ⁻¹)
10% Ni-SH-CV	5.741	8.78×10^{-6}	155.73
10% Ni-COOH-CV	1.678	9.17×10^{-6}	43.056
10% Ni-(COOH) ₃ -CV	0.162	8.21×10^{-6}	4.70
10% Ni-SH-CV 10% Pt	0.195	8.78×10^{-6}	5.29
10% Ni-COOH-CV 10% Pt	0.171	9.17×10^{-6}	4.44
10% Ni-(COOH) ₃ -CV 10% Pt	0.006	8.21×10^{-6}	0.17

En los datos de la Tabla 1 se puede observar que los materiales bimetalicos tuvieron una disminución en el AE_{Ni} con respecto al material monometálico de procedencia. En el caso del material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt hay una disminución del 96.6% de AE_{Ni} con respecto a 10% Ni-SH-CV, en el 10% Ni-

COOH-CV 10% Pt el AE_{Ni} disminuyó en un 89.7% en comparación con 10% Ni-COOH-CV y en 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt la caída del AE_{Ni} fue del 96.4%.

La introducción de platino en los materiales monometálicos tuvo un impacto significativo en el AE_{Ni} relacionado con la exposición de los átomos de níquel en la superficie del material. La modificación de la superficie afectó la accesibilidad de los sitios activos de níquel. Además, durante la etapa de incorporación de platino, es posible que se haya perdido níquel en forma de óxido. Este fenómeno está relacionado con las condiciones de síntesis. La pérdida de níquel en forma de óxido resulta también en una disminución adicional del AE_{Ni} .

5.2.2. Área electroquímicamente activa de platino.

El área electroquímicamente activa del platino (AE_{Pt}) se determinó mediante H_{UPD} (deposición de potencial bajo, por sus siglas en ingles) y redisolución de CO (CO stripping). Estas técnicas proporcionan información detallada sobre la respuesta electroquímica del platino en la superficie del electrodo.

De la Figura 38 se deduce que el AE_{Pt} es mayor en el material 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt, seguido del 10% Ni-SH-CV 10% Pt. El material 10% Ni-COOH-CV 10% Pt es el que muestra AE_{Pt} menor de los materiales bimetalicos sintetizados, utilizando el método de H_{UPD} . Esta tendencia en el AE_{Pt} está correlacionada con los resultados del análisis de tamaño de cristalito obtenido mediante DRX. El material 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt que exhibe el AE_{Pt} más alto, también mostro el tamaño de cristalito más pequeño en comparación con los demás materiales bimetalicos. Los valores resultantes del tamaño de cristalito para cada material bimetalico, en orden ascendente, son los siguientes: 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt (5.69 nm), 10% Ni-SH-CV 10% Pt (6.51 nm), y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt (7.09 nm). También es de notarse que el Pt/C mostro AE_{Pt} menor que los materiales bimetalicos sintetizados.

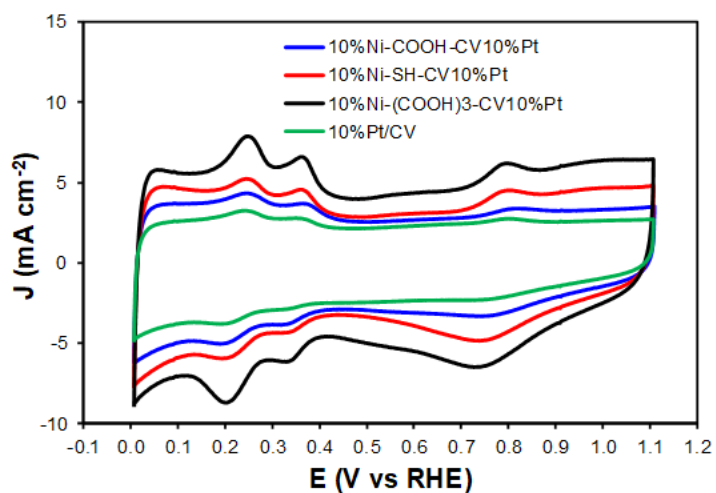


Figura 38. Voltamperograma cíclico en medio de KOH 1 M saturado con argón a una velocidad de barrido de 100 mV/s de los materiales bimetalicos 10%Ni-SH-CV 10%Pt, 10%Ni-COOH-CV 10%Pt, 10%Ni-(COOH)₃-CV 10%Pt y el material Pt/CV sintetizado con fines de comparación.

En la Tabla 2 se enlistan los valores del área electroquímicamente activa de platino de catalizadores bimetalicos por el método de H_{UPD} , Con base en los porcentajes de composición proporcionados por los análisis termogravimétricos.

Tabla 2. Área electroquímicamente activa de catalizadores bimetálicos y de Pt/C por el método de H_{UPD} .

Material	Q_{HUPD} (mC)	L_{Pt} (g)	AEA_{Pt} (m ² g ⁻¹)
10% Ni-SH-CV 10% Pt	0.468	8.9×10^{-6}	12.52
10% Ni-COOH-CV 10% Pt	0.340	8.79×10^{-6}	9.20
10% Ni-(COOH) ₃ -CV 10% Pt	0.567	9.21×10^{-6}	14.65
10% Pt/CV	0.178	8.57×10^{-6}	4.94

Se determinó el AEA_{Pt} se determinó por el método de redisolución de CO, esta técnica permite recubrir toda la superficie activa del catalizador con CO permitiendo determinar indirectamente el área superficial químicamente activa del catalizador. En la Figura 39 se puede observar que el área electroquímicamente activa de Pt es mayor en el material 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt debido a que el voltamperograma cíclico de la redisolución de CO (punteado) tiene área bajo la curva mayor, lo que representa carga eléctrica mayor asociada directamente proporcional al AEA_{Pt} , seguido del 10% Ni-SH-CV 10% Pt.

Aunque las dos técnicas (H_{UPD} y redisolución de CO) estén diseñadas para medir la misma propiedad (AEA_{Pt}), no proporcionan valores numéricos idénticos debido a las diferencias en las condiciones experimentales, las especies adsorbidas y la sensibilidad de cada técnica. Sin embargo, lo importante es que se observó las tendencias generales.

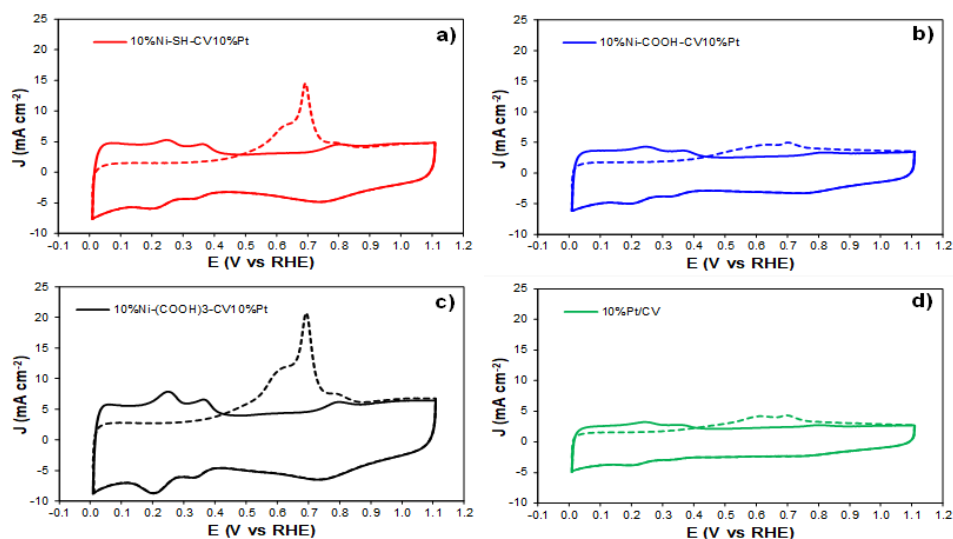


Figura 39. Voltamperograma cíclico de la redisolución de CO (punteado) en comparación con la activación en medio de KOH 1 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s para los materiales a) 10%Ni-SH-CV 10%Pt, b) 10%Ni-COOH-CV 10%Pt, c) 10%Ni-(COOH)₃-CV 10%Pt y d) 10%Pt/CV.

En la Tabla 3 se resumen los valores del área electroquímicamente activa de platino de catalizadores bimetálicos por el método de redisolución con base en la información obtenida del análisis termogravimétrico.

Tabla 3. Área electroquímicamente activa de catalizadores bimetálicos y de Pt/C por el método de redisolución de CO.

Material	Q_{CO} (mC)	L_{Pt} (g)	AEA_{Pt} (m ² g ⁻¹)
10%Ni-SH-CV 10%Pt	0.837	8.9×10^{-6}	22.40
10%Ni-COOH-CV 10%Pt	0.414	8.79×10^{-6}	11.20
10%Ni-(COOH) ₃ -CV 10%Pt	1.305	9.21×10^{-6}	33.72
10%Pt/CV	0.422	8.57×10^{-6}	11.72

5.2.3. Evaluación de los materiales bimetálicos en la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH).

Los materiales se evaluaron como electrocatalizadores en la ROH mediante una polarización lineal anódica a velocidad de electrodo de disco rotatorio de 100, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, con una velocidad de barrido de 10 mV/s en KOH 0.1 mol L⁻¹ saturado con H₂. Como se muestra en la Figura 40 en todos los materiales se presentan aumentos en la densidad de corriente con respecto a las velocidades de rotación esta tendencia se atribuye a la facilitación del transporte de H₂ hacia el electrodo mediante el mecanismo de convección.

El aumento en la densidad de corriente a potenciales anódicos indica que la reacción procede a velocidad mayor ya que la densidad de corriente es una medida de la velocidad de una reacción electroquímica.

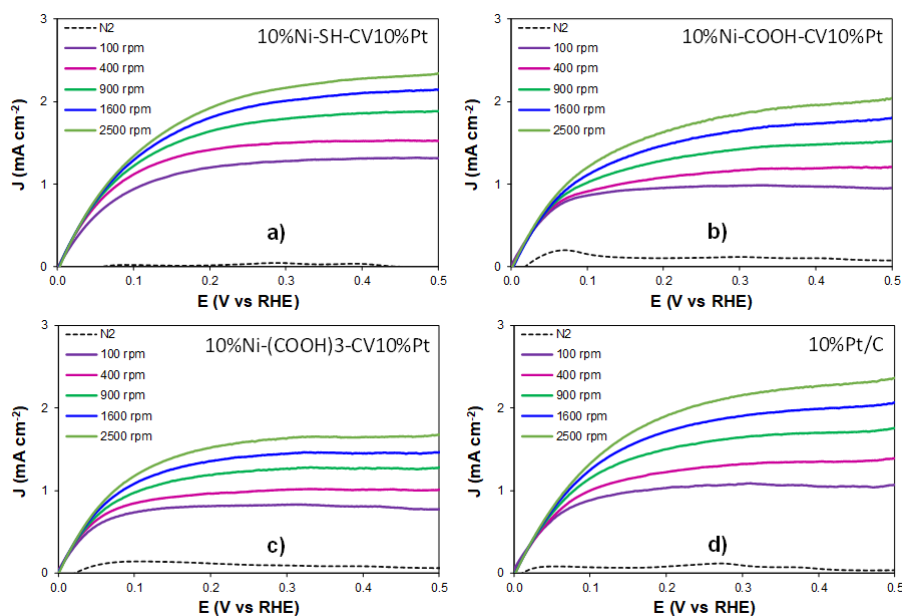


Figura 40. Curvas de polarización a velocidades de rotación distintas en la ROH en solución de KOH 0.1M saturada con H₂. a) 10% Ni-SH-CV 10% Pt, b) 10% Ni-COOH-CV c) 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt y d) Pt/CV.

En la Figura 41 se presentan la comparación de los voltamperogramas lineales a la velocidad del electrodo de disco rotatorio de 1600 rpm. La elección de 1600 rpm se basó la literatura existente, donde esta velocidad ha demostrado ser adecuada para obtener mediciones precisas y reproducibles de los voltamperogramas lineales.

Por la densidad de corriente límite se puede inferir que el material bimetálico con actividad mayor en la ROH es 10% Ni-SH-CV 10% Pt y el de actividad menor es 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt.,

El voltaje necesario para alcanzar una densidad de corriente específica es un indicador crucial de la actividad electrocatalítica. Los materiales 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt, requieren un voltaje de aproximadamente 0.239 V y 0.176 V, respectivamente, para alcanzar una densidad de corriente de 1.40 mA cm⁻². Mientras que el electrocatalizador de 10% Pt/C solo requiere un potencial de 0.123 V, pero el material 10% Ni-SH-CV 10% Pt logró la misma densidad de corriente a un potencial aún más bajo, registrando 0.116 V. Esta característica resalta la eficiencia electrocatalítica de este material en comparación los demás electrocatalizadores.

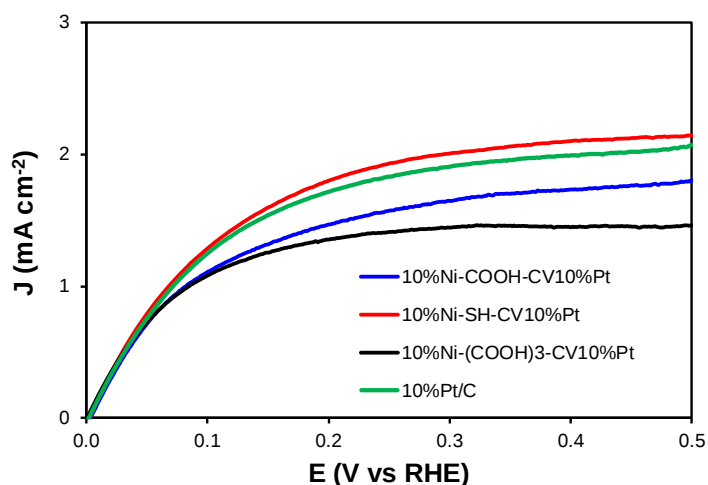


Figura 41. Comparación de curvas de polarización a 1600 rpm en la ROH en KOH 0.1 M saturado en H_2 de los diferentes materiales bimetálicos Pt-Ni/CV y Pt/C.

En la Tabla 4 se enlistan los parámetros cinéticos en la ROH. En esta tabla se visualiza que los potenciales de media onda de los materiales bimetálicos sintetizados están entre 0.05 V y 0.066 V, similar al del Pt/C que tiene un $E_{1/2}$ de 0.063 V.

El parámetro cinético densidad de corriente de intercambio fue mayor en el material 10% Ni-SH-CV 10% Pt, seguido del 10% Ni-COOH-CV 10% Pt y el más bajo resultado el 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt.

Este último material es el que por el método de reducción de β -NiOOH presentó área electroquímicamente activa de Ni menor, pero sí es el que tuvo área electroquímicamente activa mayor de Pt.

Por otro lado, el material 10% Ni-SH-CV 10% Pt que mostró actividad mayor en la ROH tiene área electroquímicamente activa mayor de Ni y es el segundo material que muestra área electroquímicamente activa mayor de Pt. El material 10% Ni-COOH-CV 10% Pt tiene Ni electroquímicamente activo, pero es el que tiene área electroquímicamente activa menor de Pt.

A pesar de no exhibir AE_{Pt} mayor el material bimetalico 10% Ni-SH-CV 10% Pt demostró una eficiencia mejor en la ROH. Este hallazgo, aparentemente contradictorio, sugiere la presencia de un efecto bifuncional, donde la actividad electrocatalítica es influenciada no solo por el platino, sino también por la contribución del níquel. Aunque el AE_{Pt} no es la más destacada, el hecho de que el material 10% Ni-SH-CV 10% Pt tenga una AE_{Ni} mayor explica su desempeño en la ROH. Este fenómeno refleja la interacción sinérgica entre los dos metales, donde el níquel y el platino colaboran en la facilitación de la adsorción y desorción de especies reactivas (OH^- e H_2) durante la ROH.

Tabla 4. Parámetros cinéticos para la ROH de los electrocatalizadores basados en diferentes proporciones bimetalicos y de Pt/C.

Material	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	J_L (mA cm ⁻²)	Pendiente Tafel (mV dec ⁻¹)	J_o (A cm ⁻²)
10%Ni-SH-CV 10%Pt	0.066	2.11	69.91	58.0×10^{-5}
10%Ni-COOH-CV 10%Pt	0.055	1.73	58.90	50.2×10^{-5}
10%Ni-(COOH) ₃ -CV 10%Pt	0.050	1.45	68.31	49.5×10^{-5}
10%Pt/CV	0.063	1.99	59.14	5.2×10^{-5}

5.2.4. Evaluación de los materiales en la reacción de oxidación de urea (ROU).

El mecanismo de oxidación de urea, en el cual el níquel actúa como catalizador, implica una transferencia de seis electrones. A potenciales anódicos altos, el níquel experimenta oxidación y se convierte en NiOOH, que actúa como un agente catalizador crucial en condiciones alcalinas.⁴

5.2.4.1. Evaluación de materiales de níquel soportados sobre carbón vulcan XC-72Rf.

Como se observa en la Figura 42 a), cuando solo está el electrolito KOH 1 M, el pico anódico observado se debe a la oxidación del níquel en la interfaz electrodo-electrolito para formar a la entidad catalítica (NiOOH) que participa en la reacción de oxidación de urea.

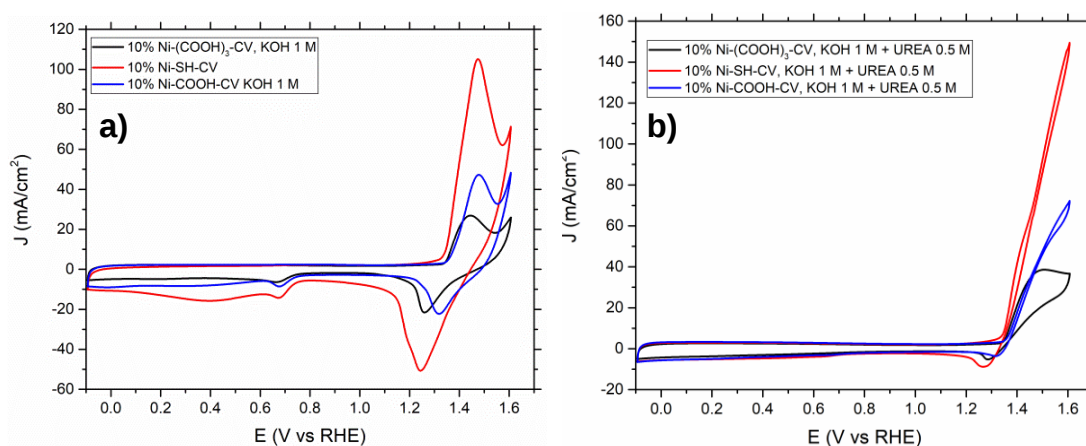


Figura 42. Voltamperometría cíclica (VC) a 100 mV/s a) 10% Ni-(COOH)₃-CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV, solo con KOH 1 M b) 10% Ni-(COOH)₃-CV, 10% Ni-SH-CV y 10% Ni-COOH-CV, con urea 0.5 M y KOH 1 M.

Las diferencias de densidad de corriente entre los tres materiales, a pesar de la formación de la misma entidad catalítica es la exposición superficial, revelando una tendencia constante entre la actividad electrocatalítica, el AE_{Ni} y el tamaño de cristalito en los tres materiales monometálicos. El material 10% Ni-SH-CV que exhibe la mayor densidad de corriente también presenta el AE_{Ni} mayor, indicando una disponibilidad mayor de sitios activos de níquel que a potenciales anódicos se convierten en NiOOH. Se destaca que el material que presenta el AE_{Ni} mayor también exhibe un desplazamiento ligero hacia potenciales más bajos para comenzar a elevarse la densidad de corriente. Esto sugiere una eficiencia electroquímica mayor y puede interpretarse como un indicador de la capacidad del electrocatalizador.

En el voltamperograma de la Figura 42 b) se observa que en presencia de la urea a 0.5 M hay aumento en las densidades de corriente y en la forma de los voltamperogramas resultado de la influencia de la urea en la respuesta electroquímica de los materiales indicando una interacción entre la urea y la superficie del electrodo.

Cuando se comparan los voltamperogramas teniendo un medio electrolítico con urea a 0.5 M (Figura 42 b)), se ve claramente que el aumento en intensidad de la densidad de corriente debido a la oxidación de la urea, así que el material que fue sintetizado a partir del 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol soportado con carbón vulcan XC-72Rf, tiene actividad mejor en la reacción de oxidación de urea.

Para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} , el material 10% Ni-(COOH)₃-CV requirió un voltaje de 1.37 V, mientras que el material 10% Ni-SH-CV necesitó 1.35 V y el material 10% Ni-COOH-CV demandó 1.38 V. Estos resultados indican que el material de 10% Ni-SH-CV exhibe una actividad mayor para la reacción de oxidación de urea, ya que logra la misma densidad de corriente con un voltaje más bajo en comparación con los otros materiales.

Esto se relaciona con su AEANi mayor. El AEANi refleja la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie del material para participar en la reacción electroquímica. Dado que el material 10% Ni-SH-CV exhibió el AEANi mayor.

5.2.4.2. Evaluación de materiales de níquel soportadas sobre carbón vulcan XC-72Rf y decoradas con platino.

Los materiales 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt fueron estudiados la ROU en las mismas condiciones de los materiales de níquel soportadas sobre carbón vulcan XC-72Rf. En la Figura 42 se muestran los estudios de VC bajo estas condiciones.

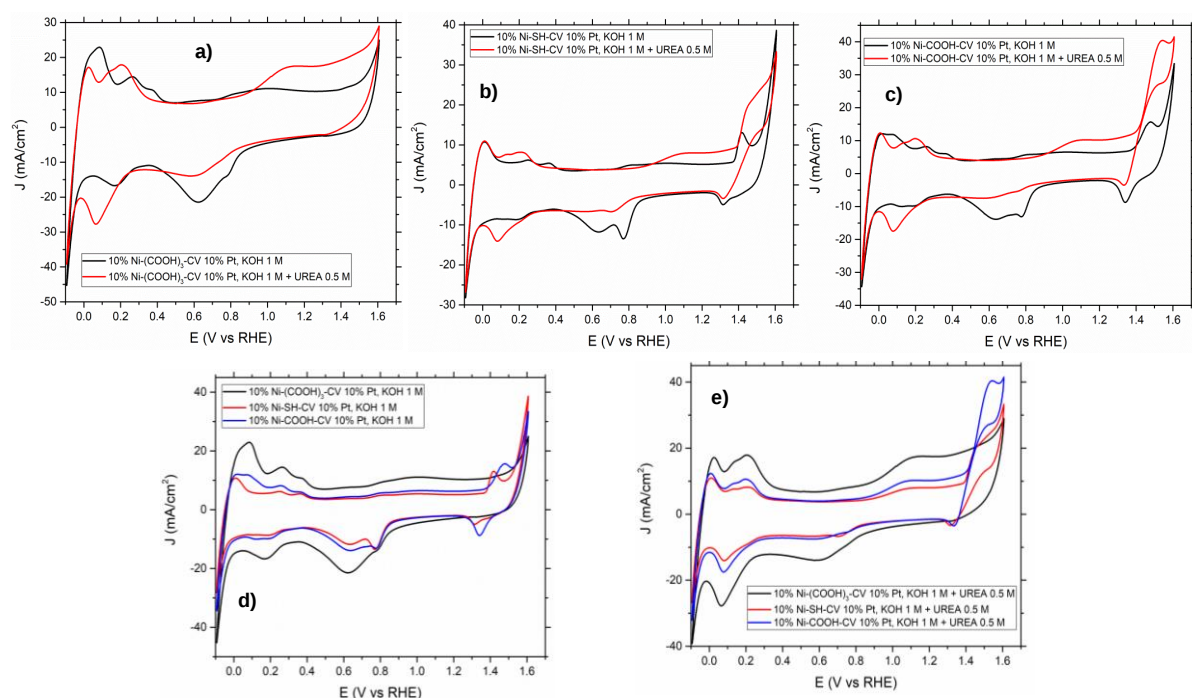


Figura 43. Voltamperometría cíclica (VC) a) 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt b) 10% Ni-SH-CV 10% Pt c) 10% Ni-COOH-CV 10% Pt d) 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt, solo con KOH 1 M e) 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt, 10% Ni-SH-CV 10% Pt y 10% Ni-COOH-CV 10% Pt, con KOH 1 M, urea 0.5 M. Todas las VC a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

En las VC de los materiales bimetalicos (Figura 43 (a-c)), se observa sección de desorción-adsorción de H₂ entre -0.1 y 0.4 V vs RHE, demostrando la presencia de platino en el material. Esta región está asociada con la adsorción y desorción de

hidrógeno en la superficie del platino. Por otro lado, la presencia de níquel se observa en la zona de potenciales anódicos en forma de NiOOH, específicamente entre 1.3 y 1.6 V vs RHE. Sin embargo, con el material 10% Ni-(COOH)₃-CV 10% Pt no se nota ese pico característico, lo cual concuerda con el valor obtenido de AE_{Ni} de $0.17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que fue el más bajo de todos.

Una vez que los materiales están en contacto con la urea hay aumento en la densidad de corriente no tan considerable comparado con los materiales sin decorado de platino.

De hecho se puede observar en las Figura 43 (a-c) que hay cambios en los picos de los planos cristalinos del platino a potenciales catódicos aumentando o disminuyendo su intensidad, lo que indica que hay interacción entre la urea o sus productos de oxidación con el platino ocasionando que el electrocatalizador de platino se envenene, ya que uno de los productos de la ROU es el CO₂.

En la Figura 43 e) se observa que el material bimetalico 10% Ni-COOH-CV 10% Pt es el que tuvo actividad catalítica mayor, y los otros materiales bimetalicos tuvieron densidades de corriente muy similares, pero no superiores a lo obtenido con el material monometalicos respectivo.

VI. CONCLUSIONES.

El uso de ácido trimésico como ligando junto con nitrato de níquel permitió la síntesis del MOF por condiciones solvotermales, sin embargo, al sustituirlo por derivados de triazol como son 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol y ácido 3-amino-1,2,4-triazol-5-carboxílico; las condiciones solvotermales empleadas favorecieron la oxidación y reducción del grupo amino en posición 3 y de los iones Ni^{2+} con ello generando nanopartículas de Ni. Las nanopartículas de Ni sintetizadas por este método presentaron una actividad electrocatalítica buena en la ROU, siendo el material proveniente del derivado 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol el que presentó una actividad mayor en la oxidación de urea, en el caso de los materiales bimetálicos hubo envenenamiento por CO_2 con lo cual no hubo actividad electrocatalítica. Sin embargo, en la ROH los electrocatalizadores de níquel no presentan actividad buena; pero al realizar la incorporación de nanopartículas de Pt al material de Ni-SH-CV su actividad electrocatalítica incrementó, debido al efecto bifuncional, ya que el níquel debilita el orbital d del Pt haciendo que el paso limitante de la recombinación entre el hidrógeno y el hidróxido adsorbido sea efectivo, con respecto a los materiales Ni-COOH, $\text{Ni}-(\text{COOH})_3$ y Pt/C.

VII. REFERENCIAS.

- [1] Aguilón Martínez, J. E.; Islas Samperio, J. M.; Martínez Jiménez, A. Riegelhaupt, E. Energía del Hidrógeno *Energías Alternativas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico Para México. Energías alternas Propuestas de Investigación y Desarrollo tecnológico para México*, Primera edición; Academia Mexicana de Ciencias, México, **2010**, 105-118.
- [2] Schmidt-Rohr K. How batteries store and release energy: explaining basic electrochemistry. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 1801–1810.
- [3] Inal, O. B.; Deniz, C. Assessment of fuel cell types for ships: Based on multi-criteria decision analysis. *J. Clean. Prod.* **2020**, 265, 121734.
- [4] Sayed, E. T.; Eisa, T.; Mohamed, H. O.; Abdelkareem, M. A.; Allagui, A.; Alawadhi, H.; Chae, K.-J. Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities. *J. Power Sources* **2019**, 417, 159–175.
- [5] Urbańczyk, E.; Jaroń, A.; Simka, W. Electrocatalytic oxidation of urea on a sintered Ni–Pt electrode. *J. Appl. Electrochem.* **2016**, 47, 133–138.
- [6] Yoon, J.; Lee, D.; Lee, Y. N.; Yoon, Y. S.; Kim, D.-J. Solid solution palladium-nickel bimetallic anode catalysts by co-sputtering for direct urea fuel cells (DUFC). *J. Power Sources* **2019**, 431, 259–264.
- [7] Mirzaei, P.; Bastide, S.; Dassý, A.; Bensimon, R.; Bourgon, J.; Aghajani, A.; Zlotea, C.; Muller-Bouvet, D.; Cachet-Vivier, C. Electrochemical oxidation of urea on nickel-rhodium nanoparticles/carbon composites. *Electrochimica Acta* **2019**, 297, 715–724.
- [8] Wu, M.-S.; Chen, F.-Y.; Lai, Y.-H.; Sie, Y.-J. Electrocatalytic oxidation of urea in alkaline solution using nickel/nickel oxide nanoparticles derived from nickel-organic framework. *Electrochimica Acta* **2017**, 258, 167–174.

- [9] *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology, s. f.
- [10] Forootan Fard, H.; Khodaverdi, M.; Pourfayaz, F.; Ahmadi, M. H. Application of *N*-doped carbon nanotube-supported Pt-Ru as electrocatalyst layer in passive direct methanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 25307–25316.
- [11] Oshchepkov, A. G.; Bonnefont, A.; Pronkin, S. N.; Cherstiouk, O. V.; Ulhaq-Bouillet, C.; Papaefthimiou, V.; Parmon, V. N.; Savinova, E. R. Nanostructured nickel nanoparticles supported on vulcan carbon as a highly active catalyst for the hydrogen oxidation reaction in alkaline media. *J. Power Sources* **2018**, *402*, 447–452.
- [12] Dao, X.; Nie, M.; Sun, H.; Dong, W.; Xue, Z.; Li, Q.; Liao, J.; Wang, X.; Zhao, X.; Yang, D.; Teng L. Electrochemical performance of metal-organic framework MOF(Ni) doped graphene. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 16741-16749.
- [13] Meier, D. C.; Goodman, D. W. The influence of metal cluster size on adsorption energies: CO adsorbed on Au clusters supported on TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1892–1899.
- [14] Svalova, A. I.; Stishenko, P. V. Distribution of active site types on Au nanoparticles with different structures: Study of thermal dependence. *Procedia Eng.* **2016**, *152*, 67–72.
- [15] Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G.; Yan, Y. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy & Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1509.
- [16] Safizadeh, F.; Ghali, E.; Houlachi, G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 256–274.

- [17] Banik, S.; Mahajan, A.; Bhattacharya, S. K. Size control synthesis of pure Ni nanoparticles and anodic-oxidation of Butan-1-ol in alkali. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *235*, 121747.
- [18] Hossain, M. I.; Glover, T. G. Kinetics of water adsorption in UiO-66 MOF. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 10550–10558.
- [19] Hemmer, K.; Cokoja, M.; Fischer, R. A. Exploitation of intrinsic confinement effects of MOFs in catalysis. *ChemCatChem* **2020**, *13*, 1-10.
- [20] Du, W.; Bai, Y.-L.; Xu, J.; Zhao, H.; Zhang, L.; Li, X.; Zhang, J. Advanced metal-organic frameworks (MOFs) and their derived electrode materials for supercapacitors. *J. Power Sources* **2018**, *402*, 281–295.
- [21] Shahrokhian, S.; Khaki Sanati, E.; Hosseini, H. Direct growth of metal-organic frameworks thin film arrays on glassy carbon electrode based on rapid conversion step mediated by copper clusters and hydroxide nanotubes for fabrication of a high performance non-enzymatic glucose sensing platform. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *112*, 100–107.
- [22] Ezzati, M.; Shahrokhian, S.; Hosseini, H. *In Situ* two-step preparation of 3D NiCo-BTC MOFs on a glassy carbon electrode and a graphitic screen printed electrode as nonenzymatic glucose-sensing platforms. *ACS Sustain. Chem. & Eng.* **2020**, *8*, 14340–14352.
- [23] Shahrokhian, S.; Ezzati, M.; Hosseini, H. Fabrication of a sensitive and fast response electrochemical glucose sensing platform based on co-based metal-organic frameworks obtained from rapid *in situ* conversion of electrodeposited cobalt hydroxide intermediates. *Talanta* **2020**, *210*, 120696.
- [24] Davydova, E. S.; Mukerjee, S.; Jaouen, F.; Dekel, D. R. Electrocatalysts for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolytes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6665–6690.
- [25] Alesker, M.; Page, M.; Shviro, M.; Paska, Y.; Gershinsky, G.; Dekel, D. R.; Zitoun, D. Palladium/nickel bifunctional electrocatalyst for hydrogen

- oxidation reaction in alkaline membrane fuel cell. *J. Power Sources* **2016**, *304*, 332–339.
- [26] Cruz-Reyes, I.; Trujillo-Navarrete, B.; García-Tapia, K.; Salazar Gastélum, M. I.; Paraguay-Delgado, F.; Félix-Navarro, R. M. Pd/MnO₂ as a bifunctional electrocatalyst for potential application in alkaline fuel cells. *Fuel* **2020**, *279*, 118470.
- [27] Ramaswamy, N.; Mukerjee, S. Alkaline anion-exchange membrane fuel cells: Challenges in electrocatalysis and interfacial charge transfer. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11945–11979.
- [28] McCrum, I. T.; Koper, M. T. M. The role of adsorbed hydroxide in hydrogen evolution reaction kinetics on modified platinum. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 891–899.
- [29] Ma, Y.; Ma, C.; Wang, Y.; Wang, K. Advanced nickel-based catalysts for urea oxidation reaction: Challenges and developments. *Catalysts* **2020**, *12*, 337.
- [30] Boggs, B. K.; King, R. L.; Botte, G. G. Urea electrolysis: Direct hydrogen production from urine. *Chem. Commun.* **2009**, *32*, 4859.
- [31] Daramola, D. A.; Singh, D.; Botte, G. G. Dissociation rates of urea in the presence of NiOOH catalyst: A DFT Analysis. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11513–11521.
- [32] Guo, F.; Ye, K.; Du, M.; Huang, X.; Cheng, K.; Wang, G.; Cao, D. Electrochemical impedance analysis of urea electro-oxidation mechanism on nickel catalyst in alkaline medium. *Electrochimica Acta* **2016**, *210*, 474–482.
- [33] Yuan, M.; Wang, R.; Sun, Z.; Lin, L.; Yang, H.; Li, H.; Nan, C.; Sun, G.; Ma, S. Morphology-controlled synthesis of Ni-MOFs with highly enhanced electrocatalytic performance for urea oxidation. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11449–11457.

- [34] Zhang, Q.; Kazim, F. M.; Ma, S.; Qu, K.; Li, M.; Wang, Y.; Hu, H.; Cai, W.; Yang, Z. Nitrogen dopants in nickel nanoparticles embedded carbon nanotubes promote overall urea oxidation. *Appl. Catal. B* **2021**, *280*, 119436.
- [35] Raman, V.; Gándara, F.; Azman, N. H. N.; Mohamed Tahir, M. I.; Abdul Rahman, M. B.; Sulaiman, Y. Facile synthesis and characterization of novel Mn-1,2,4-triazole framework (UPMOF-4) as a promising electrode material for supercapattery device. *J. Energy Storage* **2023**, *62*, 106867.
- [36] Yang, Q.; Song, X.; Ge, J.; Zhao, G.; Zhang, W.; Xie, G.; Chen, S.; Gao, S. A 2D nickel-based energetic MOFs incorporating 3,5-diamino-1,2,4-triazole and malonic acid: Synthesis, crystal structure and thermochemical study. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *92*, 132–138.
- [37] Gao, X.; Wang, Y.; Xie, H.; Liu, T.; Chu, W. High activity of a Pt decorated Ni/C nanocatalyst for hydrogen oxidation. *Chin. J. Catal.* **2017**, *38*, 396–403.
- [38] Reyes-Rodríguez, J. L.; Sathish-Kumar, K.; Solorza-Feria, O. Synthesis and functionalization of green carbon as a Pt catalyst support for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 17253–17263.
- [39] Peers, A. The kinetics of adsorption of carbon monoxide, hydrogen, and oxygen on finely divided nickel oxide. *J. Catal.* **1965**, *4*, 672–684.
- [40] Wriedt, H. A. The N-Ni (nitrogen-nickel) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1985**, *6*, 558–563.
- [41] 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.
- [42] Wang, S.; Zhang, D.; Ma, Y.; Zhang, H.; Gao, J.; Nie, Y.; Sun, X. Aqueous solution synthesis of Pt–M (M = Fe, Co, Ni) bimetallic nanoparticles and their catalysis for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2014**, *6*, 12429–12435.