



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Diseño racional de catalizadores NiO–Nb para aplicaciones energéticas mediante síntesis verde asistida por extracto de Aloe vera

POR

Mario Sebastián Labraña Rosales

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía:

Tatiana Bustamante Betancur

Ingeniero Supervisor:

Mg. Freddy Vargas Mena

Profesor Comisión:

Diego Becerra Riquelme

Agosto 2025

Concepción

(Chile)

© 2025 Mario Sebastián Labraña Rosales

© 2025 Mario Sebastián Labraña Rosales

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

A mi familia, en especial a mis padres y hermana por ser un apoyo incondicional para mí y un pilar fundamental durante toda mi vida.

A mi profesora guía Tatiana y mi supervisor Freddy, por su enorme disposición para resolver mis dudas y orientarme durante todo el desarrollo de la investigación.

A todos los integrantes del laboratorio CarboCat, por la contribución de ideas, las conversaciones durante los meses de trabajo, la amabilidad, disposición a colaborar y el buen ambiente.

A mis amigos por el apoyo durante estos meses finales, las conversaciones y las risas.

Por último, agradecer a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) a través del proyecto FONDECYT Iniciación N°11240126 y la Beca de Doctorado Nacional folio 21230414 por financiar parte de esta investigación.

Resumen

En esta investigación se desarrolló un enfoque de síntesis verde para la obtención de nanopartículas bimetalicas de óxido de níquel dopadas con niobio (NiO-Nb), utilizando extracto de Aloe vera como agente reductor y estabilizante natural. Esta estrategia apunta a sustituir métodos tradicionales que emplean precursores tóxicos y costosos, alineándose con los principios de la química sustentable. Las nanopartículas fueron diseñadas como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), un proceso clave en tecnologías electroquímicas como las celdas de combustible de cerámica protónica (PCFCs).

El estudio se basó en un diseño racional que consideró el ajuste sistemático de parámetros críticos como la concentración de extracto vegetal, el agente surfactante, la temperatura de calcinación, el pH de la solución, la velocidad de agitación y el contenido de Nb. A través de caracterizaciones estructurales como XRD, Raman, TEM, SEM-EDS y caracterizaciones fisicoquímicas como TGA, BET, TPR-H₂, se determinó que la formulación con 10% de extracto de Aloe vera y un dopaje de 5% en masa de Nb permiten obtener nanopartículas con buena cristalinidad, tamaño reducido (~10-12 nm), buena superficie específica y una dispersión homogénea del dopante. La disminución en el consumo de H₂, observada en TPR-H₂ para las muestras dopadas con Nb, refleja un cambio en la naturaleza de los sitios reducibles, posiblemente debido a la incorporación de Nb que genera especies más estables frente a la reducción.

La evaluación electroquímica en celda de tres electrodos, mediante técnicas como voltametría cíclica (CV) y voltametría de barrido lineal (LSV) de electrodos de Au recubiertos con los electrocatalizadores de NiO-Nb sintetizados, revelaron que los electrodos de Au/NiO-5%Nb exhiben la mejor respuesta redox, con un sobrepotencial de inicio más favorable y mayor simetría anódica/catódica, superando a los electrodos de Au/NiO-3%Nb, Au/NiO-7%Nb y al electrodo de Au sin recubrimiento con electrocatalizador tanto para ORR como OER.

En conjunto los resultados validan la viabilidad de una ruta de síntesis verde para obtener electrocatalizadores activos y sostenibles para la ORR, destacando la formulación con 10% de extracto de Aloe vera y 5% de Nb como la más prometedora dentro del rango de condiciones evaluadas.

Abstract

In this research, a green synthesis approach was developed for the preparation of niobium-doped nickel oxide bimetallic nanoparticles (NiO–Nb), using Aloe vera extract as a natural reducing and stabilizing agent. This strategy aims to replace traditional methods that involve toxic and costly precursors, aligning with the principles of sustainable chemistry. The nanoparticles were designed as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR), a key process in electrochemical technologies such as protonic ceramic fuel cells (PCFCs).

The study was based on a rational design that systematically adjusted critical parameters such as plant extract concentration, surfactant agent, calcination temperature, solution pH, stirring rate, and Nb content. Through structural characterizations such as XRD, Raman, TEM, SEM-EDS, and physicochemical techniques including TGA, BET, and H₂-TPR, it was determined that the formulation with 10% Aloe vera extract and 5 wt.% Nb doping yields nanoparticles with good crystallinity, reduced size (~10-12 nm), high specific surface area, and homogeneous dopant dispersion. The decrease in H₂ consumption observed in H₂-TPR for the Nb-doped samples reflects a change in the nature of reducible sites, possibly due to the incorporation of Nb leading to more stable species against reduction.

Electrochemical evaluation using techniques such as cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV) in a three-electrode cell setup with Au electrodes coated with the synthesized NiO–Nb electrocatalysts revealed that Au/NiO–5%Nb electrodes exhibit the best redox response, with a more favorable onset overpotential and greater anodic/cathodic symmetry, outperforming the Au/NiO–3%Nb, Au/NiO–7%Nb electrodes, and the bare Au electrode without electrocatalyst coating both in ORR and in OER.

Overall, the results validate the feasibility of a green synthesis route for obtaining active and sustainable electrocatalysts for the ORR, highlighting the formulation with 10% Aloe vera extract and 5% Nb as the most promising within the evaluated range of conditions.

Índice

1.	Introducción.....	1
2.	Objetivos.....	5
2.1.	Objetivo general.....	5
2.2.	Objetivos específicos.....	5
3.	Materiales y métodos.....	6
3.1.	Síntesis de nanopartículas monometálicas de NiO	6
3.1.1.	Primera iteración: síntesis de nanopartículas monometálicas de NiO con variación del contenido de Aloe vera.....	6
3.1.2.	Segunda iteración: síntesis de nanopartículas monometálicas de NiO con variación del contenido de Aloe vera.....	7
3.1.3.	Tercera iteración: síntesis de nanopartículas monometálicas de NiO con variación del contenido de Aloe vera.....	8
3.2.	Síntesis de nanopartículas bimetalicas de NiO-Nb	9
3.2.1.	Primera iteración: síntesis de nanopartículas bimetalicas de NiO-Nb con variación del contenido de Aloe vera.....	9
3.2.2.	Segunda iteración: síntesis de nanopartículas bimetalicas de NiO-Nb con variación del contenido de Aloe vera.....	10
3.2.3.	Síntesis de nanopartículas bimetalicas de NiO-Nb con variación del contenido de niobio.....	10
3.3.	Caracterización.....	11
3.3.1.	Espectroscopía Raman	11
3.3.2.	Difracción de Rayos X (DRX).....	11
3.3.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	12
3.3.4.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) + Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	12

3.3.5.	Adsorción-desorción de N ₂	12
3.3.6.	Reducción a Temperatura Programada (TPR-H ₂).....	13
3.3.7.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	13
3.4.	Evaluación Electroquímica	14
3.4.1.	Preparación de tintas, electrodos y electrolito.....	14
3.4.2.	Armado de la celda electroquímica de tres electrodos.....	14
3.4.3.	Voltametría cíclica (CV)	14
3.4.4.	Voltametría de barrido lineal (LSV) en condiciones de ORR	15
4.	Resultados.....	16
4.1.	Síntesis: Condiciones experimentales y diseño racional.....	16
4.1.1.	Efecto del Aloe vera en la síntesis de NiO.....	16
4.1.2.	Efecto del contenido de Aloe vera en sistema monometálico.....	17
4.1.3.	Efecto del contenido de Aloe vera en sistema bimetalico.....	21
4.1.4.	Contenido de Niobio	24
4.2.	Caracterización Fisicoquímica de muestras con diferente contenido de Niobio.	27
4.2.1.	Adsorción-desorción de N ₂	27
4.2.2.	Reducción de Temperatura Programada (TPR-H ₂).....	27
4.3.	Evaluación Electroquímica	29
4.3.1.	Voltametría Cíclica (CV)	29
4.3.2.	Voltametría de Barrido Lineal (LSV)	32
5.	Conclusiones.....	35
6.	Referencias	37
7.	Anexos.	40
7.1.	Metodología de filtrado.....	40
7.2.	Instrumentos y Equipos utilizados durante la evaluación electroquímica	41

7.2.1.	Potenciostato BioLogic BP-300	41
7.2.2.	Electrodo serigrafiado de oro Metrohm DropSense C223BT	41
7.2.3.	Celda de 3 electrodos	42
7.3.	Masas de producto de síntesis	42
7.4.	Cálculo de tamaño de cristales por la ecuación de Scherrer	43
7.5.	Cálculo de moles de H_2 consumidos en TPR- H_2	44
7.6.	Cálculo de masa del precursor metálico necesaria para síntesis de NPs monometálicas.	45
7.7.	Cálculo de masas de precursores metálicos necesaria para síntesis de NPs bimetálicas.	45
7.8.	Difractogramas XRD superpuestos.....	46
7.9.	Espectroscopias Raman de muestras NiO con diferente contenido de Aloe vera.	47
7.10.	Resultados SEM.....	50
7.10.1.	Micrografías SEM	50
7.10.2.	Descripción morfológica	54
7.11.	Resultados LSV para zona anódica (OER)	60

1. Introducción

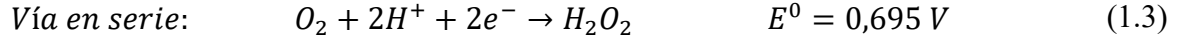
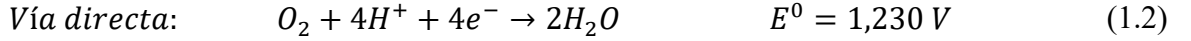
Desde la revolución industrial, la creciente demanda energética global, junto con la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, ha motivado el desarrollo de tecnologías energéticas basadas en fuentes renovables y ambientalmente sostenibles [1]. En este contexto, las tecnologías electroquímicas han cobrado especial relevancia, al tratarse de dispositivos capaces de convertir energía eléctrica en energía química (celdas de electrolisis) para el almacenamiento y transporte de energía; y energía química en energía eléctrica (celdas galvánicas) para la producción y uso de electricidad a partir de reacciones electroquímicas específicas [2]. Dentro de las celdas de tipo galvánicas, destacan las llamadas celdas de combustible, las cuales aprovechan la alta densidad energética de moléculas como el H_2 (entre 120 – 142 MJ/kg), para generar energía limpia, siendo su principal subproducto el agua [3]. Existen diferentes tipos de celdas de combustible, usualmente clasificadas según la composición de su electrolito. Algunas de las principales son: de membrana polimérica (PEMFC), cuya eficiencia (η) varía entre 40% y 50%; alcalinas (AFC) (η : 50 – 70%) y las de óxido sólido (SOFC), capaces de superar el 70% de eficiencia de conversión, pero limitadas por sus altas temperaturas de operación (T : 500-1000 °C) [4].

Dentro de estas últimas se ha desarrollado una subcategoría conocida como celdas de combustible de cerámicas protónicas (PCFC por sus siglas en inglés). Las PCFC poseen un electrolito sólido capaz de transportar protones H^+ en lugar de iones O^{2-} , siendo esta su principal ventaja, pues la conducción de H^+ requiere de una menor energía de activación, atribuida a los distintos mecanismos de transporte de ambos casos: mientras los O^{2-} migran mediante saltos entre vacancias aniónicas, los H^+ se desplazan a través de la red en forma de especies hidroxilo (OH^-), por medio de un mecanismo tipo Grotthuss que implica una reorganización local mínima y, por tanto, una barrera energética más baja [5]. Una PCFC tiene 3 componentes principales: ánodo, electrolito y cátodo. El ánodo, es generalmente un electrodo poroso que desencadena la reacción de oxidación de hidrogeno (HOR), liberando protones y electrones.

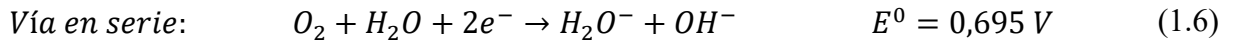
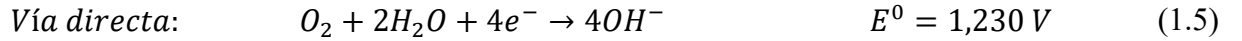


El electrolito es normalmente una delgada lámina de cerámica densa que permite la transferencia de protones al mismo tiempo que bloquea el paso de los electrones. Por otra parte, el cátodo es el electrodo donde ocurre la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en la cual el O_2 procedente del gas alimentado es primero adsorbido sobre la superficie catalítica del electrodo, luego dissociado en átomos individuales, y finalmente reducido mediante la incorporación de electrones procedentes del circuito externo. El oxígeno reducido finalmente reacciona con los protones provenientes del electrolito para

formar agua. La ORR es conocida por su cinética lenta y es el cuello de botella para la comercialización de las PCFC. Esta reacción puede ocurrir a través de 2 rutas principalmente: la vía directa de 4 electrones; y la vía en serie mediada por peróxidos, de 2 electrones [3]. En medio ácido:



En medio básico, la ORR se ve notablemente favorecida, debido a una mejor transferencia de cargas y un entorno menos corrosivo que el medio ácido, permitiendo emplear catalizadores no nobles [6]:



La vía de 2 electrones es la más lenta y por ello la menos deseable, mientras que la vía directa es más rápida y se ve favorecida en cátodos que emplean metales nobles como catalizadores, por ejemplo, el platino (Pt)[3, 6]. Sin embargo, este metal es costoso y escaso, por lo cual, es imperativo desarrollar catalizadores alternativos que ofrezcan una actividad catalítica competitiva y escalable en relación al Pt, pero con una mayor disponibilidad y un menor costo. Una alternativa prometedora se encuentra en los electrocatalizadores basados en níquel (Ni), un metal mucho más abundante y de menor costo que el Pt [7].

Los catalizadores basados en óxidos de níquel han sido estudiados en condiciones de ORR y han demostrado ser buenos candidatos para catalizar la reacción de evolución de oxígeno (OER) en medios alcalinos, debido a su abundancia y su estructura electrónica privilegiada. Sin embargo, este material presenta baja selectividad hacia la vía directa de la ORR, baja conductividad eléctrica y además experimenta sinterización después de múltiples ciclos, limitando su actividad en ORR [8, 9]. Una forma de mejorar su desempeño es incrementar la actividad intrínseca modificando la estructura electrónica del material mediante dopajes, aleaciones, ingeniería de defectos o ingeniería de heteroestructuras para bajar el sobrepotencial y acelerar la cinética catalítica [10]. El Niobio (Nb) es un metal de transición utilizado con frecuencia en aplicaciones electroquímicas como un agente dopante por su excelente conductividad eléctrica, su buena estabilidad cíclica y alta constante dieléctrica [11]. La incorporación de Nb provoca la contracción de la banda-d y por ende una mayor densidad electrónica de estados (DOS) cercana al nivel de Fermi, en contraste con el Ni puro. De esta forma, se puede también facilitar la adsorción de O_2 , mejorando la actividad catalítica [10].

La mejora en la conductividad eléctrica por dopaje con Nb se debe a que se produce un desbalance de

cargas cuando el ion Nb^{5+} desplaza al ion Ni^{2+} en la red, lo que se conoce como dopaje sustitucional, por lo cual se necesitan 3 electrones extra para balancear las cargas [12]. Así, al introducir Nb, se incluyen portadores de carga adicionales dentro de la estructura de materiales como el óxido de níquel (NiO), mejorando su movilidad electrónica y conductividad eléctrica, lo cual a su vez aumenta la velocidad de transferencia de electrones durante las reacciones electroquímicas [11]. De esta manera, la adición de Nb a la estructura del NiO, genera defectos estructurales, incluyendo vacancias de oxígeno capaces de mejorar la actividad catalítica [13]. Adicionalmente, el dopaje con Nb es capaz de mejorar la resistencia mecánica y térmica del material [12].

En cuanto a la estabilidad del sistema Ni-Nb, se ha estudiado una gran variedad de fases intermetálicas presentes en este sistema con una energía de formación negativa. Según estos estudios es necesario mantener una composición baja de Nb, ya que en caso contrario se favorece la formación de fases que disminuyen el rendimiento electroquímico y perjudican la integridad mecánica del material [14].

La obtención controlada de estos nanomateriales basados en NiO se ve afectada por el método de síntesis empleado, en este sentido existen diversas formas de sintetizar nanomateriales, muchas de las cuales involucran procedimientos costosos y químicos tóxicos y/o perjudiciales para el medio ambiente [15]. Es por esto, que las metodologías de síntesis verde, es decir, los procesos para obtener nanomateriales a partir de extractos de plantas, enzimas y/o microorganismos, han ganado relevancia durante los últimos años, gracias a su relación costo-beneficio, que puede atribuirse a su sencillez de implementación, seguridad y menor huella de carbono [16]. Una de las metodologías compatibles con la química verde es la precipitación húmeda, en la cual a una solución de una o más sales, se agregan: un agente reductor para reducir los cationes metálicos, un agente surfactante para prevenir la aglomeración y un agente precipitante que modifica el pH de la solución. En este método poco costoso, el agente reductor puede ser reemplazado por materiales verdes, las condiciones de reacción se pueden controlar de forma sencilla, utilizando equipos fáciles de manejar y permitiendo controlar el crecimiento de las partículas [22]. Dentro de los materiales verdes, los extractos de plantas destacan por su amplia disponibilidad, efectividad y propiedades naturales [15].

El Aloe vera es una planta suculenta que tiene una amplia biodisponibilidad a lo largo del planeta pudiendo ser plantada en ambientes tanto húmedos como secos [17]. Esta planta es rica en polisacáridos, vitaminas, saponinas, flavonoides, polifenoles y fitoquímicos como aloina A, aloesina y aloe-emodina que actúan como agentes quelantes, estabilizando los iones metálicos mediante la formación de complejos de coordinación [18], estos complejos al pasar por un proceso de calcinación se descomponen térmicamente y se oxidan, resultando en la formación de óxidos metálicos [19]. Por

ende, el Aloe vera ha emergido como una alternativa viable para reemplazar a los agentes reductores y surfactantes en la síntesis de nano-óxidos metálicos permitiendo una regulación del tamaño y la morfología de las nanopartículas (NPs) sintetizadas [16]. Sin embargo, al emprender esta ruta de síntesis surgen desafíos como encontrar los parámetros de síntesis adecuados para obtener una morfología compatible con la funcionalización intermetálica de las NPs y también con las aplicaciones energéticas establecidas en el contexto de las tecnologías electroquímicas de nuestro interés.

Dentro de estos parámetros, se encuentra el contenido de extracto de Aloe vera, el cual tiene capacidades reductoras y estabilizantes, afectando nucleación y crecimiento de las NPs [20]. Se reporta que, al aumentar la cantidad de extracto, las NPs formadas tienen un menor tamaño promedio y mayor uniformidad de tamaño y morfología [21], pero se ha reportado que una cantidad excesiva de extracto se asocia con un aumento de residuos carbonosos en el producto [19]. Importante también es la elección del agente surfactante, el cual influye directamente en la morfología de las NPs, dirigiendo la estructura [22], además la pasivación de la superficie de las NPs con un surfactante adecuado reduce la aglomeración de las NPs, lo cual puede mejorar su actividad catalítica [23]. La temperatura de calcinación es otra variable importante para la síntesis de NPs, ya que influye en la composición, en el grado de aglomeración y en el tamaño promedio de las NPs, ya que altas temperaturas favorecen la aglomeración a través de los defectos de superficie en las NPs [24]. Otro factor a considerar es la velocidad de agitación, que afecta el transporte de masa y la distribución de precursores durante la nucleación. A una mayor velocidad de agitación, se reducen los gradientes locales de concentración y se favorece la nucleación simultánea, sin embargo, una velocidad de agitación excesiva puede aumentar la dispersión en el tamaño de las NPs [25]. También surge la necesidad de estudiar el efecto del contenido de Nb en la síntesis y en el rendimiento de los electrocatalizadores de NiO-Nb. El radio iónico del Nb^{5+} en coordinación octaédrica es aproximadamente 0,74 Å mientras que el radio iónico del Ni^{2+} es de aproximadamente 0,69 Å [26], por ende, al ser mayor el radio iónico del Nb^{5+} , se dificulta su incorporación en la red cristalina del NiO, no obstante, bajos niveles de dopaje con Nb (< 10%wt) pueden producir una sustitución efectiva entre los metales. Al variar el contenido másico de Nb dentro de un bajo nivel de dopaje, es esperable se produzcan diferentes efectos tanto en la estructura cristalina como en la composición de las NPs debido a la aparición de fases segregadas como Nb_2O_5 y NiNb_2O_6 , las cuales además pueden reducir la conductividad electrónica o alterar la conectividad de grano [27, 28]. Así, durante el desarrollo de esta investigación se realizó un diseño racional de electrocatalizadores de NiO-Nb, en el cual se fueron ajustando cuidadosamente diferentes factores críticos que afectan el producto de la síntesis.

2. Objetivos.

2.1. Objetivo general.

Diseñar y evaluar catalizadores de óxido de níquel dopados con niobio ($\text{NiO-X\%Nb}$, $X = 3, 5, 7$), obtenidos mediante síntesis verde asistida por extracto de Aloe vera, con aplicación en sistemas electroquímicos para conversión energética.

2.2. Objetivos específicos.

- Sintetizar catalizadores NiO-Nb mediante un enfoque de síntesis verde, utilizando extracto de Aloe vera como agente reductor y estabilizante.
- Caracterizar las propiedades físicas, químicas y estructurales de los materiales obtenidos mediante técnicas como XRD, SEM-EDS, TEM, Raman, TGA y TPR- H_2 .
- Evaluar la actividad electrocatalítica de los catalizadores sintetizados hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR), empleando voltametría cíclica (CV) y voltametría de barrido lineal (LSV) en celda de tres electrodos.

3. Materiales y métodos.

3.1. Síntesis de nanopartículas monometálicas de NiO

En principio, mediante un método de precipitación asistida por extracto de Aloe vera, se sintetizaron NPs de NiO, para de esta forma determinar los parámetros de síntesis más convenientes y en una etapa posterior agregar el precursor de Nb dentro de la síntesis.

Los reactivos utilizados como: nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hidrato de oxalato de niobato (V) de amonio, $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, polivinilpirrolidona de peso atómico 40 kDa (PVP40) e hidróxido de sodio (NaOH), fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, mientras que el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) utilizado es de marca Merck.

3.1.1. Primera iteración: síntesis de nanopartículas monometálicas de NiO con variación del contenido de Aloe vera.

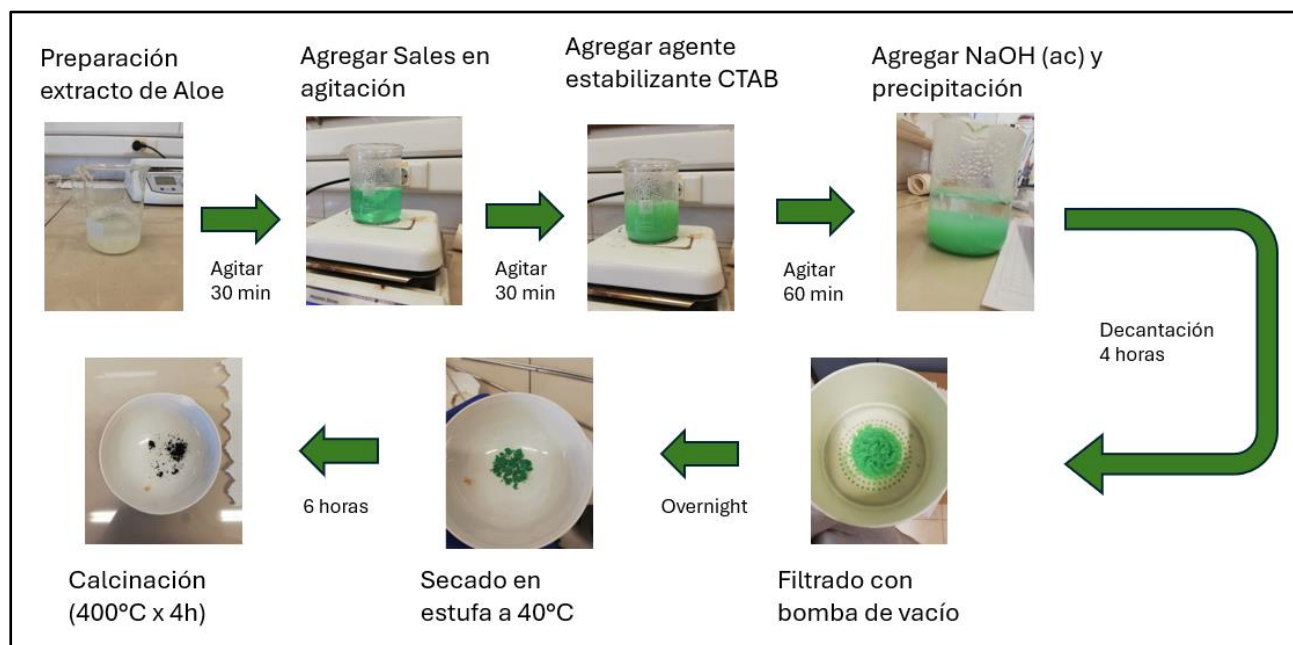


Figura 3.1. Metodología de síntesis de nanopartículas por precipitación asistida con extracto de Aloe vera.

En primer lugar, se preparó el extracto de Aloe vera, quitando las espinas y la piel de las hojas de Aloe vera, para obtener el gel que se encuentra dentro de estas, este se colocó dentro de un vaso de precipitado de 1 Litro y luego utilizando una licuadora de mano se trituró el gel durante 2 minutos para obtener un extracto de Aloe vera fluidizado, el cual se almacenó en un tubo tipo Falcon de 50 mL y se mantuvo refrigerado para ralentizar su oxidación natural. Se hizo variar el contenido de extracto de Aloe vera en la síntesis, agregando 0g, 5g, 10g, 15g y 20g del extracto para una misma cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para esto se colocó un vaso de precipitado de 400 mL sobre una balanza

analítica con precisión de 0,1 mg, se taró el vaso y luego se vertió el extracto de Aloe vera hasta que alcanzar la masa deseada, seguidamente se completó con agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 100 mL. Se introdujo un imán de tamaño mediano al vaso de precipitado y este se colocó sobre un agitador magnético a 300 RPM y 80°C por 30 minutos. A continuación, se agregó directamente a la solución en agitación el precursor metálico $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se dejó homogeneizar la solución por 30 minutos más. Luego en un vaso de precipitado de 50 mL se preparó una solución acuosa del agente estabilizante CTAB, para esto se diluyeron 0,06g del agente en 20 mL de agua destilada, medidos en un matraz aforado de 20 mL, esta solución acuosa se agregó a la solución principal manteniendo la agitación a 300 RPM y 80°C por 60 minutos adicionales. Se preparó una solución acuosa de NaOH diluyendo 0,6g en 20 mL de agua destilada medidos en un matraz aforado de 20 mL. Esta solución se agregó gota a gota a la solución principal utilizando una micropipeta de 1mL hasta alcanzar un pH levemente básico cercano a 8, medido in situ usando un pH-metro con electrodo de vidrio. Se mantuvo la agitación hasta asegurar que la muestra ya no fuera translúcida y se dejó decantar la muestra en reposo durante 4 horas. A continuación, se preparó el sistema de filtrado utilizando un matraz kitasato, un embudo Buchner, papel filtro, una piseta con agua destilada y una bomba de vacío, se filtró la solución para eliminar la mayor cantidad posible de agua. Luego se extrajo el papel filtro del sistema de filtrado, para secar la muestra en una estufa a 40°C durante la noche. Finalmente se extrajo la muestra de la estufa y con el apoyo de una espátula se extrajo la muestra del papel filtro y se colocó en un mortero para pulverizarla, utilizando nuevamente la espátula se traspasó la muestra a un crisol de porcelana, el cual se colocó en una mufla para su calcinación a 400°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto.

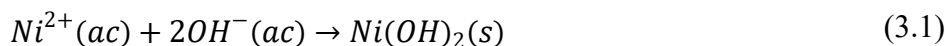
Tabla 3.1. Masas de reactivos utilizados en la primera iteración de la síntesis de NPs monometálicas de NiO.

Muestra	Masa de Aloe vera [g]	Masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [g]	Masa de CTAB [g]
NiO - 0% Aloe vera	0	1,3516	0,0309
NiO - 5% Aloe vera	4,9924	2,6182	0,0605
NiO - 10% Aloe vera	10,0054	2,6180	0,0604
NiO - 15% Aloe vera	15,0005	2,6185	0,0605
NiO - 20% Aloe vera	19,9999	2,6176	0,0603

3.1.2. Segunda iteración: síntesis de nanopartículas monometálicas de NiO con variación del contenido de Aloe vera.

Para obtener mejores rendimientos de síntesis en términos de masa recuperada desde los precursores, se decidió modificar el pH objetivo de la solución desde un pH 8 hasta un pH 12, favoreciendo de esta

forma la precipitación de los precursores metálicos, debido a la presencia de grupos hidroxilo suficientes en solución, los cuales captan los iones Ni^{2+} resultando en un precipitado de hidróxido de níquel (II) ($Ni(OH)_2$).



Para esto, se aumentó también la concentración de la solución de NaOH utilizada, pasando esta a ser una solución 2M, para preparar esta solución, en un vaso de precipitado de 200 mL se disolvieron 8g de NaOH en 100 mL de agua destilada medidos en un matraz aforado de 100 mL, el cual se agregó gota a gota a la solución principal, hasta llegar a un pH cercano, pero no mayor a 12. Para el resto del procedimiento se procedió de la misma manera que en la primera iteración de la metodología de síntesis de NPs monometálicas de NiO.

3.1.3. Tercera iteración: síntesis de nanopartículas monometálicas de NiO con variación del contenido de Aloe vera.

Debido a criterios tanto morfológicos como a consideraciones de sustentabilidad, se modificó el agente estabilizante a utilizar en la síntesis. Originalmente se utilizó el surfactante catiónico CTAB, el cual puede promover de forma efectiva el crecimiento anisotrópico de cristales para obtener partículas con tamaño y morfología controlados. La carga positiva del CTAB es atraída por la superficie del NiO con carga negativa para formar una bicapa, así las moléculas de CTAB se adsorben sobre la cara cristalina del NiO formando una fase orgánica, la cual inhibe el crecimiento del cristal, resultando en una disminución del tamaño de partícula y cristalinidad [29]. Aunque este agente demostró cierta eficiencia como agente estabilizador y dispersante en formulaciones previas, su toxicidad resulta incompatible con un enfoque de síntesis más limpio y reproducible. Además, su degradación térmica genera residuos inorgánicos persistentes, como trazas de bromuro, que tienen el potencial de interferir con la funcionalización superficial del NiO y su desempeño catalítico. Por lo tanto, se cambió por el surfactante estérico polivinilpirrolidona de masa atómica 40 kDa (PVP 40), el cual se une a los iones Ni^{2+} mediante fuertes enlaces iónicos con el grupo amida de la cadena polimérica, actuando como agente estabilizante para los metales disueltos, a través de estabilización estérica y electrostática. Inicialmente el PVP se descompone parcialmente en cadenas poliméricas más cortas que se adsorben sobre los iones metálicos. Como resultado, se genera una buena dispersión de los iones en las cavidades y redes, este mecanismo continúa hasta la etapa de secado. El PVP también influye en la etapa de nucleación de las NPs durante la calcinación, promoviendo la impedancia estérica que evita la aglomeración de NPs [30]. Se ha determinado que la síntesis con PVP resulta en partículas con menor tamaño promedio y una distribución de tamaños más uniforme que la síntesis

utilizando CTAB, esto se suma a su baja toxicidad y su capacidad de degradarse completamente durante la calcinación [30].

De esta forma luego de agregar el precursor metálico ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) se prepara una solución de PVP 40 en un vaso de precipitado de 50 mL, diluyendo 0,06g de este agente en 20 mL de agua destilada, esta solución se agrega durante la agitación a la solución principal, y al igual que en iteraciones anteriores de la metodología, se deja agitando por 1 hora adicional, para luego proceder con el resto de los pasos de la síntesis de la misma forma que en la segunda iteración de la metodología.

3.2. Síntesis de nanopartículas bimetálicas de NiO-Nb

En base a los resultados preliminares obtenidos para la síntesis de NPs monometálicas, se aplicaron las modificaciones al protocolo de síntesis de NPs bimetálicas con Ni y Nb. De esta forma, se sintetizaron catalizadores bimetálicos basados en Ni-Nb mediante el método de precipitación asistida por síntesis verde con Aloe vera, utilizando diferentes cantidades de Aloe vera y de $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.2.1. Primera iteración: síntesis de nanopartículas bimetálicas de NiO-Nb con variación del contenido de Aloe vera.

En primer lugar, se preparó el extracto de Aloe vera como se explica en la sección 3.1.1 del presente informe. Se prepararon soluciones con diferentes cantidades de extracto de Aloe vera, 0g, 5g, 10g y 15g para una misma cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y una misma cantidad de Nb (5% en peso). Para esto se colocó un vaso de precipitado de 400 mL sobre una balanza, se taró y luego se vertió el extracto de Aloe vera hasta que la balanza marcara la masa deseada, seguidamente se completó con agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 100 mL. Se introdujo un imán de tamaño mediano al vaso de precipitado y este se colocó sobre un agitador magnético a 300 RPM y 80°C por 30 minutos. A continuación, se agregaron directamente a la solución en agitación los precursores metálicos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en las cantidades necesarias para obtener un catalizador al 5% en masa de Nb y se dejó homogeneizar la solución por 30 minutos más. Luego en un vaso de precipitado de 50 mL se preparó una solución acuosa del agente estabilizante PVP 40, para esto en un vaso de precipitado de 50 mL se diluyó el agente en 20 mL de agua destilada, medidos en un matraz aforado de 20 mL, esta solución acuosa se agregó a la solución principal manteniendo la agitación por 60 minutos adicionales. Se preparó una solución acuosa de NaOH 2M diluyendo 8g en 100 mL de agua destilada medidos en un matraz aforado de 100 mL. Esta solución se agregó gota a gota a la solución principal utilizando una micropipeta de 1mL hasta alcanzar un pH superior a 11 pero no mayor a 12, esto se controló con un pH-metro con electrodo de vidrio. Se mantuvo la agitación

hasta asegurar que la muestra no fuera translúcida y se dejó decantar la muestra en reposo durante 4 horas. A continuación, se realizaron los procesos de filtrado, secado y calcinación como se describen en la sección 3.1.1 del presente informe.

Tabla 3.2. Masas de reactivos utilizados en la primera iteración de la síntesis de NPs bimetálicas de NiO-Nb.

Muestra	Masa de Aloe vera [g]	Masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [g]	Masa de precursor de Nb* [g]	Masa de PVP40 [g]
NiO – 5%Nb - 0% A. v.	0	2,7701	0,0959	0,0610
NiO – 5%Nb - 5% A. v.	5,0034	2,7696	0,0959	0,0605
NiO – 5%Nb - 10% A. v.	10,0752	2,7711	0,0964	0,0606
NiO – 5%Nb - 15% A. v.	15,0005	2,7690	0,0961	0,0604

*Precursor de Nb: $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.2.2. Segunda iteración: síntesis de nanopartículas bimetálicas de NiO-Nb con variación del contenido de Aloe vera.

Como consecuencia de los resultados expuestos en la sección 4.1.2, se modificó la temperatura de calcinación, aumentándola desde 400°C a 550°C, garantizando de esta forma la completa eliminación de la materia orgánica sin comprometer la estabilidad estructural de las NPs de NiO-X%Nb.

Tabla 3.3. Masas de reactivos utilizados en la síntesis de NPs bimetálicas de NiO-Nb.

Muestra	Masa de Aloe vera [g]	Masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [g]	Masa de precursor de Nb* [g]	Masa de PVP40 [g]
NiO – 5%Nb - 0% A. v.	0	2,7701	0,0963	0,0609
NiO – 5%Nb - 5% A. v.	5,0307	2,7714	0,0961	0,0609
NiO – 5%Nb - 10% A. v.	10,0557	2,7707	0,0960	0,0604
NiO – 5%Nb - 15% A. v.	15,0005	2,7690	0,0961	0,0604

*Precursor de Nb: $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.2.3. Síntesis de nanopartículas bimetálicas de NiO-Nb con variación del contenido de niobio.

Se prepararon soluciones con diferentes cantidades de oxalato de Nb, para obtener diferentes razones de Nb en peso, 3%, 5% y 7% para una misma cantidad de Aloe vera, esta cantidad de Aloe vera se definió como 10g de extracto en base a los resultados expuestos en la sección 4.1.2. mejorar la homogeneidad del medio de reacción, asegurar una distribución más uniforme de los reactivos y favorecer una nucleación simultánea, factores críticos para el control morfológico y la dispersión del dopante. La agitación intensificada permite minimizar gradientes locales de concentración y temperatura, reduciendo así la formación de aglomerados durante el crecimiento de las partículas y

promoviendo una distribución más eficiente del Nb en la matriz de NiO.

Tabla 3.4. Masas de reactivos utilizados en la síntesis de NPs bimetálicas de NiO-Nb, variando el contenido de niobio.

Muestra	Masa de Aloe vera [g]	Masa de Ni(NO ₃) ₂ [g]	Masa de precursor de Nb* [g]	Masa de PVP40 [g]
NiO – 3%Nb - 10% A. v.	10,0380	2,8276	0,0577	0,0605
NiO – 5%Nb - 10% A. v.	10,0840	2,7697	0,0960	0,0606
NiO– 7%Nb - 10% A. v.	10,0931	2,7108	0,1343	0,0602

*Precursor de Nb: (NH₄)[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)]·6H₂O

3.3. Caracterización

3.3.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que se utiliza para el análisis de propiedades estructurales y magnéticas. En esta técnica, la muestra se irradia con un haz láser cuya longitud puede ser cualquiera entre ultravioleta, visible, infrarrojo cercano o infrarrojo y se estudia la luz dispersada, que presenta frecuencia que cambia con respecto a la línea excitante. De modo que en la espectroscopía Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado [31].

Las muestras fueron analizadas en el Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT) de la Universidad de Concepción, utilizando un espectrómetro Raman modelo LabRAM HR Evolution con radiación de 633 nm.

3.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica utilizada para identificar fases cristalinas dentro de los catalizadores mediante parámetros estructurales de red, y para obtener una estimación del tamaño de partícula. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra pulverizada en un detector móvil, el cual escanea la intensidad de la radiación difractada como función del ángulo 2θ que se forma entre el haz que incide y el difractado. Los resultados se grafican en un difractogramas que se analizan utilizando el software HighScore Plus para determinar las fases cristalinas presentes en la muestra y luego se calcula el diámetro del cristalito utilizando la ecuación de Scherrer que relaciona el tamaño del cristal con el ancho del pico [32].

$$\bar{d} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es la posición angular del pico en el difractograma, K es una constante que depende del método de medición del ancho del pico que se representa por β

y se considera como la mitad de la anchura máxima del pico de difracción (FWHM), por ende, la constante K es 0,89.

Las muestras fueron analizadas en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción, en un difractómetro Bruker AXS D4 con radiación CuK α ($\lambda = 0,154$ nm), a una velocidad de barrido estándar para un rango de medición angular de 10° a 90°.

3.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es una técnica en la cual la muestra se ilumina por un haz de electrones y tras un fenómeno de difracción, los electrones dispersados son focalizados para obtener una imagen de la estructura interna del material, en la cual se puede observar la morfología y la dispersión de las partículas [31]. Se puede obtener la distribución de tamaño de las partículas a partir de estas imágenes y de software de medición y conteo como ImageJ, además se puede calcular el diámetro promedio de las partículas con la siguiente fórmula [33].

$$\bar{d}_p = \frac{\sum_i d_i \cdot n_i}{n_i} \quad (3.3)$$

Donde n_i representa el número de partículas con un diámetro d_i .

Las muestras fueron analizadas en el Centro de Espectroscopia y Microscopía Electrónica (CESMI) de la Universidad de Concepción con el equipo JEOL/JEM-1200 EX II.

3.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) + Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es una técnica que consiste en la construcción de imágenes a partir de electrones emitidos desde la superficie, produciendo información topográfica superficial. Las imágenes SEM muestran la morfología de la muestra y pueden proveer información sobre la composición elemental y la uniformidad de la muestra mediante la Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), esta técnica acoplada al SEM se basa en la fluorescencia de rayos X que ocurre cuando la muestra interactúa con un haz de electrones, la cual se puede analizar para producir mapas de composición elemental, que permiten determinar si la muestra es uniforme o si existe segregación de algunos elementos [34].

Estas técnicas se aplicaron a las muestras en el Centro de Espectroscopia y Microscopía Electrónica (CESMI) de la Universidad de Concepción con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ZEISS GeminiSEM 360.

3.3.5. Adsorción-desorción de N₂

La adsorción/desorción de N₂ es una técnica fundamental usada para medir el área específica de

materiales porosos, como sólidos y polvos. Esta se basa en la adsorción de moléculas de un gas, generalmente N_2 , en la superficie de un material. Cuando el gas es expuesto a un sólido, este se adhiere a la superficie debido a fuerzas atractivas, formando una capa de moléculas adsorbidas. El proceso se lleva a cabo exponiendo el material sólido al gas N_2 a una temperatura conocida (77 K) mientras la presión del gas se incrementa gradualmente. La información obtenida es representada en una isoterma de adsorción donde se grafica el volumen de gas adsorbido a diferentes presiones relativas. A partir de esta, el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) permite determinar el área superficial específica del material. Además, mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se pueden calcular el volumen total y el tamaño promedio de los poros [35].

Esta caracterización se realizó sobre los catalizadores de NiO decorados con diferentes cantidades en de Nb en el equipo Micromeritics Gemini VII 2390 en el laboratorio CarboCat de la Facultad de Ingeniería Química en la Universidad de Concepción.

3.3.6. Reducción a Temperatura Programada (TPR- H_2)

La Reducción a Temperatura Programada (TPR) es una técnica termoanalítica que consiste en aplicar un flujo de gas reductor, como H_2 , para reducir el material mientras la temperatura aumenta de forma gradual en el tiempo. Se mide la variación en la concentración del gas utilizando un detector de conductividad térmica (TCD), obteniendo así los perfiles de reducción. De esta forma se puede distinguir entre diferentes especies reducibles presentes en el material, ya que cada especie tiene diferentes propiedades de reducción como por ejemplo la temperatura de reducción [34].

El área bajo la curva del perfil TPR representa el consumo total de H_2 , en moles de H_2 /tiempo. Conociendo este valor y la curva de calibración del equipo, se calculan los moles de H_2 consumidos. Esta caracterización se realizó utilizando el equipo Quantchrome ChemBET Pulsar TPR/TPD del laboratorio CarboCat en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. El análisis fue llevado a cabo con un flujo de H_2 hasta 800°C con una rampa de 10°C/min.

3.3.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura y entrega información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original. Esta técnica se realiza en una termobalanza donde la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada [31].

El análisis TGA fue utilizado con el fin de refinar el protocolo de tratamiento térmico en la metodología de síntesis para las composiciones dopadas con Nb, para de esta forma asegurar la eliminación eficiente de residuos carbonosos sin comprometer la estabilidad de las partículas durante

el tratamiento térmico del material. Se realizó en el laboratorio CarboCat de la facultad de Ingeniería Civil Química en la Universidad de Concepción, utilizando el equipo NETZSCH STA 409 PC/PG, utilizando Aire como atmósfera, hasta 800°C con una rampa de 5°C/min.

3.4. Evaluación Electroquímica

3.4.1. Preparación de tintas, electrodos y electrolito

Para preparar la tinta, inicialmente se masaron 5 mg del catalizador de NiO-Nb calcinado, luego se diluyó el catalizador añadiendo 950 μL de isopropanol y 50 μL de PVP40 al 1% como aglutinante, esta mezcla pasó por un proceso de sonicación durante 30 minutos para obtener una suspensión homogénea. Luego para preparar el electrodo de trabajo, se colocó el electrodo serigrafiado de oro (Au) de baja temperatura Metrohm DropSense C223BT de 1,6 mm de diámetro en una superficie limpia, donde se realizó el Drop-casting, depositando 5-10 μL de tinta sobre el área activa, para después dejar secando el electrodo a temperatura ambiente por 15 minutos y de forma posterior se verificó que la capa formada de catalizador fuese uniforme y que no existiesen grietas. Para preparar el electrolito, se disolvieron 0,660g de Hidróxido de Potasio (KOH) en 100 mL de agua ultrapura, obteniendo una solución 0.1 M. Luego, se purgó esta solución con oxígeno (O_2) durante 30 minutos.

3.4.2. Armado de la celda electroquímica de tres electrodos.

Inicialmente se ensambló la celda C002 y se llenó con 50 mL de electrolito, en esta celda se insertó el electrodo de trabajo (Au modificado), el electrodo de Contra (Pt) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl). Luego, se instaló la entrada de gas lo más alejada posible del electrodo de trabajo para evitar la formación de burbujas sobre este. A continuación, se especifican las conexiones al Potenciostato.

Tabla 3.5. Conexiones al Potenciostato

Electrodo	Cable	Puerto en Potenciostato
Trabajo (Au)	Rojo	Working (WE)
Referencia (Ag/AgCl)	Blanco	Reference (RE)
Contra (Pt)	Azul	Counter (CE)

Por último, se realizó la purga con oxígeno antes de la medición, para esto se purgó por 30 minutos y luego se cerró la celda, quedando en modo estático.

3.4.3. Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica (CV) es una técnica electroquímica comúnmente utilizada para investigar los procesos de reducción y oxidación de especies moleculares, además de estudiar las reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones. Esta técnica se lleva a cabo variando el potencial

de forma lineal a una cierta velocidad de barrido. Inicialmente se realiza un escaneo hacia adelante, en el cual el potencial se barre positivamente desde el potencial de inicio hasta el potencial de conmutación (trazo anódico), donde se invierte la dirección de barrido y el potencial se barre negativamente hasta volver al potencial de inicio (trazo catódico). Al graficar la corriente medida durante la variación del potencial se obtiene el voltamograma del proceso. A partir de este se puede obtener la separación pico a pico (ΔE_p), que corresponde a la diferencia de potenciales entre el pico anódico y el catódico, y permite determinar la reversibilidad del proceso [36].

Esta técnica se aplicó a las muestras en una celda clásica de 3 electrodos, utilizando un potenciostato BioLogic BP-300 en el departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Concepción. Se realizó un barrido entre 0,2V y 1,2V vs. RHE, con una velocidad de barrido igual a 50 mV/s por 5 ciclos. Como el electrodo de referencia utilizado es un electrodo de Ag/AgCl, se corrigieron los potenciales aplicados mediante la siguiente ecuación derivada de la ley de Nernst.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E^0_{Ag/AgCl} + 0,059 \cdot pH \quad (3.4)$$

Donde E_{RHE} es el potencial ajustado a la referencia del electrodo reversible de hidrógeno (RHE), $E_{Ag/AgCl}$ es el potencial medido utilizando el electrodo de referencia de Ag/AgCl, pH es el pH de la solución y $E^0_{Ag/AgCl}$ es el potencial del electrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) contra la referencia del electrodo RHE y equivale a 0,197 V. Para cada muestra, los datos obtenidos de potencial y de corriente se promediaron entre los cinco ciclos.

3.4.4. Voltametría de barrido lineal (LSV) en condiciones de ORR

La Voltametría de barrido lineal (LSV) es un método que consiste en variar linealmente el potencial del electrodo de trabajo entre un valor inicial y final definidos, es decir en una sola dirección, a través del tiempo, con cierta velocidad de barrido. En esta técnica se registra la corriente como función del potencial y se representa esta relación en lo que se conoce como voltamograma. El análisis de estas curvas permite estudiar la reversibilidad de la reacción redox, determinar potenciales formales y coeficientes de difusión de especies redox [37].

Esta técnica se aplicó a las muestras en una celda clásica de 3 electrodos en el departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Concepción. Se realizó un barrido desde 1,2V a 0,2V vs. RHE, a una velocidad de 5 mV/s. Se obtuvo el potencial de inicio y la corriente límite. Con la ecuación 3.4 se corrigieron los potenciales aplicados.

4. Resultados

4.1. Síntesis: Condiciones experimentales y diseño racional

4.1.1. Efecto del Aloe vera en la síntesis de NiO

Al comparar la morfología entre las muestras sintetizadas mediante precipitación convencional (Figura 4.1.a y 4.1.b) y aquellas obtenidas a través de precipitación asistida con extracto de Aloe vera (Figura 4.1.c y 4.1.d), se evidencian diferencias estructurales significativas que reafirman la elección de este extracto como agente funcional en la síntesis de las NPs de NiO.

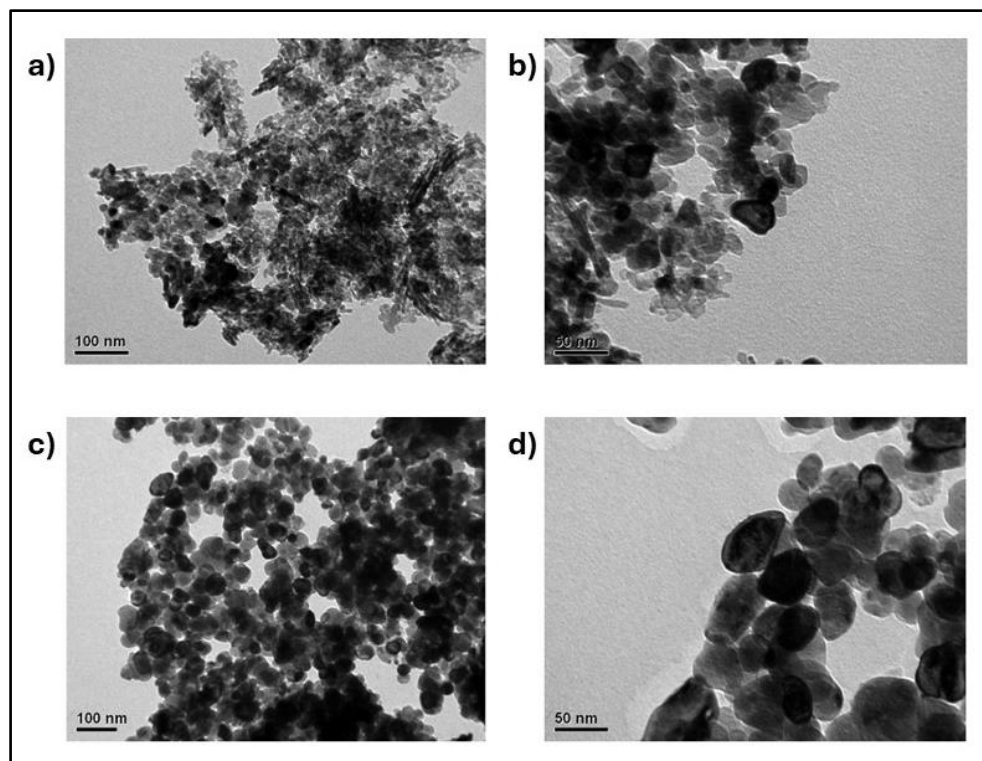


Figura 4.1. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de NiO sintetizadas mediante un método de precipitación convencional (a, b) y un método de precipitación asistido por extracto de Aloe vera (c, d). En este sentido, el método de precipitación convencional da lugar a la formación de partículas agregadas con morfologías irregulares, variaciones visuales en el tamaño aparente y a un mayor aumento se observan dominios individuales con bordes mal definidos, lo que sugiere una cinética de crecimiento poco controlada y ausencia de un agente estabilizante eficaz durante la nucleación. Mientras que el uso del extracto de Aloe vera permite obtener NPs con morfología más definida, apariencia cuasi-esférica y menor tendencia a la aglomeración. Esto es atribuible a la presencia de polisacáridos, compuestos fenólicos y otros metabolitos secundarios presentes en el extracto vegetal utilizado [15], los cuales actúan simultáneamente como agentes reductores suaves y estabilizantes estéricos durante el proceso de nucleación y crecimiento [20]. Para las NPs sintetizadas mediante el

método bioasistido la menor tendencia a la aglomeración y una morfología cuasi-esférica, concuerdan con los resultados obtenidos por S. P. Chandran, *et al* [21] e indican una nucleación más controlada acompañada de una posible estabilización estérica por parte del extracto, estas características permiten un mayor control sobre la superficie específica activa y además sientan una base morfológica más adecuada para etapas posteriores de funcionalización superficial, como la decoración con Nb. Así, la incorporación de Aloe vera permite una síntesis más efectiva y reproducible, alineada con los principios de química verde y dirigida al diseño racional de electrocatalizadores con arquitectura nanométrica controlada.

4.1.2. Efecto del contenido de Aloe vera en sistema monometálico

A continuación, se presentan las caracterizaciones morfológicas y estructurales de las muestras sintetizadas con diferentes concentraciones de extracto de Aloe vera (0, 5, 10, 15 y 20 g por cada 100 mL de agua destilada) las cuales permitieron establecer tendencias claras en la influencia del agente vegetal sobre la calidad y el rendimiento del material. Particularmente, la formulación con un 10% de extracto de Aloe vera evidenció un equilibrio favorable entre masa recuperada, uniformidad morfológica y cristalinidad estructural. A nivel superficial, las micrografías SEM revelaron partículas con bordes más definidos y una textura granular más controlada que en las formulaciones con 0% y 5%, indicando un efecto estabilizante más pronunciado del extracto vegetal sobre los procesos de nucleación y crecimiento.

En la figura 4.2 se observa como las micrografías SEM de la muestra preparada sin extracto de Aloe vera exhibe partículas de morfología irregular con bordes ásperos y alta tendencia a la aglomeración, además de presentar una textura superficial que revela una cristalización primaria deficiente. El difractograma de rayos X de esta muestra (figura 4.1.2.c) evidencia la detección de los planos (104), (111), (200), (220), (311) y (222) característicos de la fase cúbica centrada en las caras (FCC) de NiO en concordancia con la tarjeta JCPDS 01-078-0648 de la ICDD (International Centre for Diffraction Data), sin identificar fases secundarias. Esto indica la existencia de fases cristalinas bien definidas, pero sin un control significativo sobre la microestructura final.

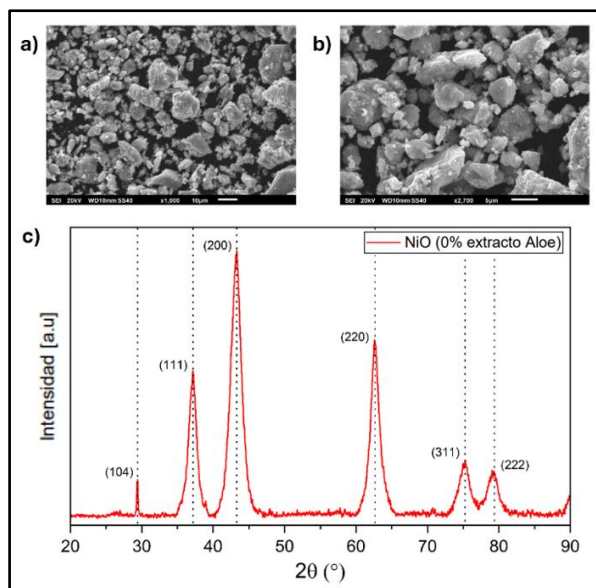


Figura 4.2. Caracterización morfológica y estructural de nanopartículas de NiO sintetizadas sin extracto de Aloe vera.

(a, b) Micrografías SEM a 10 μm y 5 μm de resolución, respectivamente. (c) Difractograma de rayos X.

En la figura 4.3, las imágenes obtenidas por SEM de la muestra sintetizada con 5% de extracto de Aloe vera, revelan que las partículas formadas tienen una morfología más homogénea en comparación con la muestra sintetizada sin extracto, con menor grado de aglomeración y superficies más regulares. Esto indica que el uso del extracto en baja cantidad induce una moderación del crecimiento, promoviendo dominios de morfología más uniforme. El difractograma XRD de esta muestra confirma la preservación de la fase cúbica de NiO sin aparición de fases residuales. La intensificación de los picos sugiere un incremento en la cristalinidad y posible reducción de defectos estructurales.

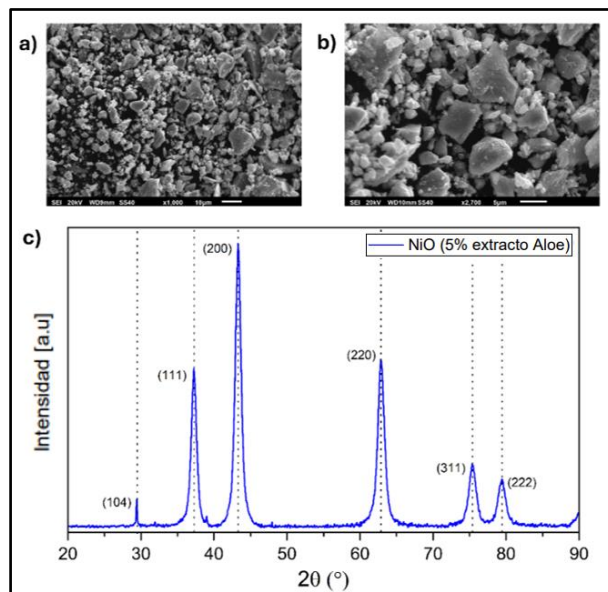


Figura 4.3. Caracterización morfológica y estructural de nanopartículas de NiO sintetizadas con 5% de extracto de Aloe vera. (a, b) Micrografías SEM a 10 μm y 5 μm de resolución, respectivamente. (c) Difractograma de rayos X.

En la figura 4.4, la caracterización por micrografía SEM, revela que para la muestra sintetizada con 10% de extracto de Aloe vera, las partículas presentan una morfología granular más uniforme, acompañada de superficies más suaves y la presencia de aglomerados menos compactos que las formulaciones anteriores con 0% y 5% de extracto. Esto demuestra el efecto positivo del extracto en el control de los procesos de nucleación y crecimiento, atribuible a una acción estabilizante más intensa en consecuencia de una mayor cantidad de extracto durante la síntesis. Mientras que el difractograma XRD muestra picos más definidos y estrechos que las muestras anteriores, identificando los mismos planos cristalinos, lo cual evidencia un aumento en la cristalinidad global de la muestra manteniendo fases cristalinas bien definidas.

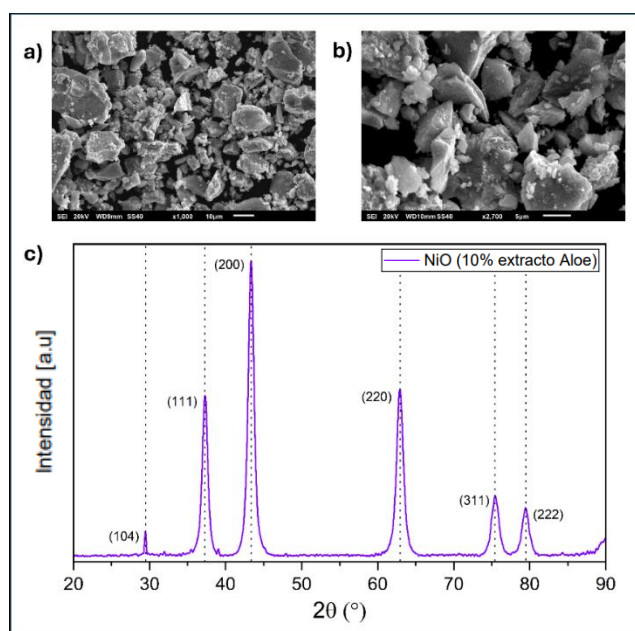


Figura 4.4. Caracterización morfológica y estructural de nanopartículas de NiO sintetizadas con 10% de extracto de Aloe vera. (a, b) Micrografías SEM a 10 μm y 5 μm de resolución, respectivamente. (c) Difractograma de rayos X. Utilizando la ecuación de Scherrer se calcularon los tamaños promedios de los cristales para cada muestra obteniendo los siguientes resultados,

Tabla 4.1. Tamaño de las partículas monometálicas.

Muestra	$\bar{d}_v$ [nm]
NiO (0% Aloe vera)	10,6
NiO (5% Aloe vera)	16,7
NiO (10% Aloe vera)	17,2

Se observa un aumento en el diámetro promedio de partícula al adicionar Aloe vera a la síntesis, el cual aumenta levemente al agregar una mayor cantidad de extracto de Aloe vera.

Las micrografías SEM también pusieron en evidencia una aglomeración considerable del material lo

que sugiere que, si bien el extracto vegetal contribuye al control de la morfología individual, su concentración elevada puede promover procesos de coalescencia durante el secado o calcinación. Esta limitación fue corroborada mediante análisis elemental por EDS (Tabla 4.1), el cual detectó la presencia de carbono residual en la superficie de las partículas, atribuible a una combustión incompleta del material orgánico presente en el extracto vegetal. Esto llevó a la realización de un estudio termogravimétrico (TGA) con el fin de refinar el protocolo de tratamiento térmico en la metodología de síntesis para el sistema bimetalico y así asegurar la eliminación eficiente de residuos carbonosos sin comprometer la formación ni la estabilidad de la fase óxida en los sistemas NiO-X%Nb.

Tabla 4.2. Composición elemental determinada por EDS para muestra de NiO (Aloe 10%).

Elemento	% en masa	% atómico	Sigma	Conteo neto	K-ratio	Línea
C	10,03	25,29	0,00	505506	0,0072383	K
O	20,55	38,90	0,01	3116507	0,2480835	K
Ni	69,41	35,80	0,02	13430005	1,5094078	K
Total	100,00	100,00	—	—	—	—

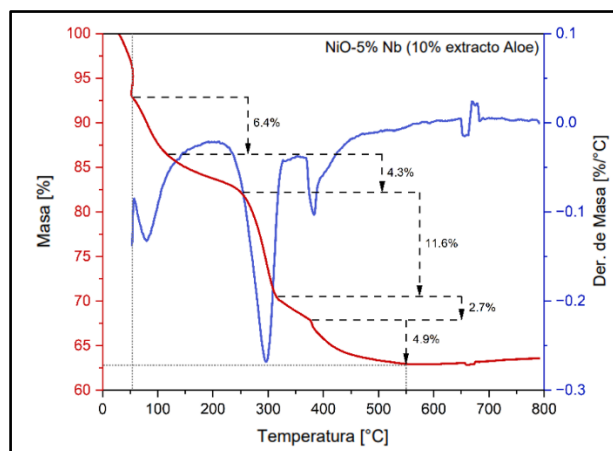


Figura 4.5. Análisis termogravimétrico (TGA/DTG) de una muestra de NiO decorado con 5 % en masa de Nb, sintetizada mediante un método bioasistido con extracto de Aloe vera.

La figura 4.5 muestra los resultados del análisis TGA, donde la curva de pérdida de masa en color rojo y su derivada en color azul, muestran múltiples eventos térmicos asociados a la descomposición secuencial de componentes orgánicos residuales provenientes del extracto vegetal, así como a la transformación de precursores metálicos. El primer evento con pérdidas del 6,4% entre 50–120 °C se atribuye a la eliminación de agua adsorbida y compuestos volátiles. La segunda y la tercera etapa, con pérdidas del 4,3 % y 11,6 % respectivamente, entre 120–320 °C, corresponden a la degradación térmica de biopolímeros y la conversión progresiva de complejos metálicos. Finalmente, las pérdidas

menores del 2,7% y 4,9% entre 320–550 °C sugieren la combustión residual de especies carbonáceas y la estabilización de la fase óxida. A partir de estos resultados, se modificó el protocolo de calcinación para asegurar la eliminación de los residuos carbonosos como se indica en la sección 3.2.2.

Adicionalmente, se observó que, al incrementar la concentración de extracto a 15% y 20%, el rendimiento de síntesis, en términos de masa recuperada, comenzó a disminuir (tabla 7.1 en anexos), lo cual sugiere una saturación del sistema y la generación de subproductos orgánicos que interfieren con la formación eficiente de la fase NiO. Este comportamiento reafirma que la condición con 10% representa un punto de inflexión funcional, donde se maximiza la eficiencia sintética sin comprometer severamente la pureza o la morfología del material.

4.1.3. Efecto del contenido de Aloe vera en sistema bimetalico

A continuación, se presentan las caracterizaciones realizadas por XRD y por Espectroscopía Raman de las muestras sintetizadas con diferentes concentraciones de extracto de Aloe vera – 0, 5, 10 y 15 g por cada 100 mL de agua destilada y un 5% en masa de Nb – las cuales permitieron determinar la influencia del agente vegetal sobre el sistema bimetalico NiO-Nb.

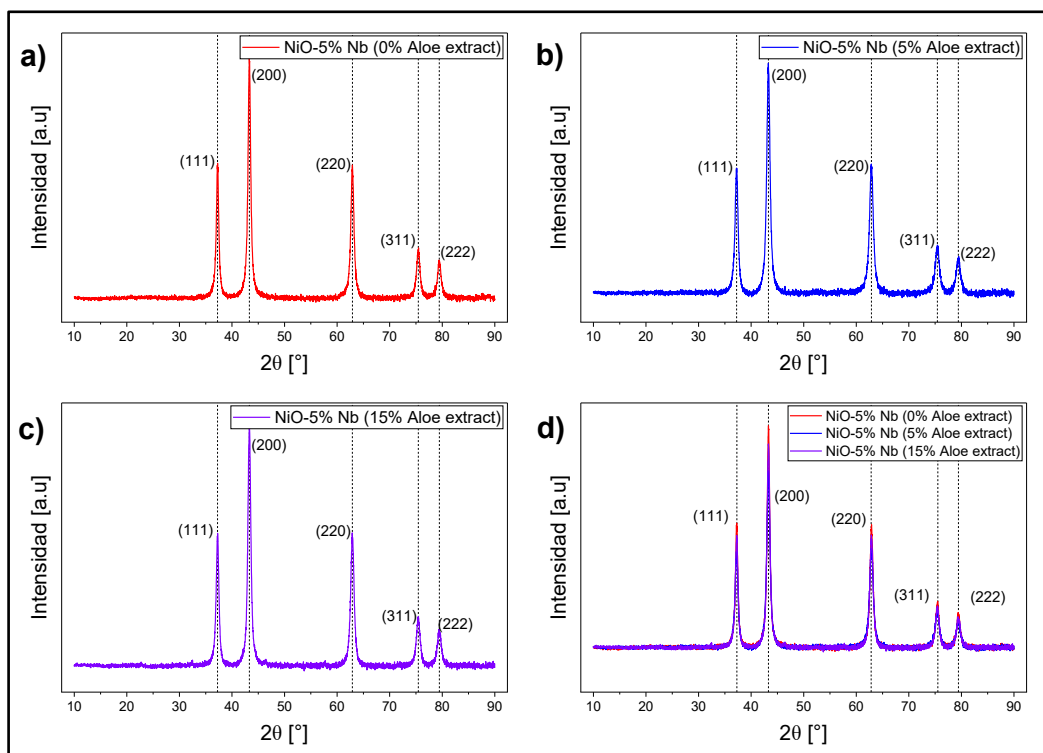


Figura 4.6. Difractogramas XRD de las muestras de NiO – 5%Nb. (a) Muestra sintetizada con 0% de extracto de Aloe vera. (b) Muestra sintetizada con 5% de extracto de Aloe vera. (c) Muestra sintetizada con 15% de extracto de Aloe vera. (d) Difractogramas XRD superpuestos de las muestras de NiO – 5%Nb.

En la figura 4.6 se exhibe la caracterización por Difracción de Rayos X para las muestras preparadas con 0, 5 y 15% de extracto de Aloe vera y decoradas con un 5% de Nb. Utilizando la ecuación de

Scherrer se calcularon los tamaños promedios de los cristales para cada muestra obteniendo los siguientes resultados,

Tabla 4.3. Tamaño de las partículas bimetálicas.

Muestra	$\bar{d}_v$ [nm]
NiO-5%Nb (0% Aloe vera)	12,2
NiO-5%Nb (5% Aloe vera)	10,3
NiO-5%Nb (15% Aloe vera)	11,5

Se observa en la tabla 4.3 que la muestra preparada sin extracto de Aloe vera obtuvo el mayor tamaño promedio como era de esperarse, y que el menor tamaño promedio se obtuvo para la muestra preparada con 5% de extracto de Aloe vera. Al comparar con los resultados mostrados anteriormente en la tabla 4.2, se puede notar una homogeneización de los tamaños de cristalita, ya que la diferencia de tamaños entre muestras es notoriamente menor que la observada para las partículas monometálicas, además de la obtención de un tamaño de partícula incluso menor al de la formulación monometálica sin extracto de Aloe vera (10,6 nm) en la muestra de NiO-5%Nb preparada con 5% del extracto (10,3 nm), esto nos dice que los cambios realizados en la síntesis utilizando el enfoque de diseño racional, como el ajuste de la temperatura de calcinación, cambio del agente surfactante (CTAB a PVP40), cambio de pH objetivo de la solución durante la síntesis (pH 8 a pH 12) y la incorporación de Nb, han sido efectivos para reducir el tamaño de las NPs sintetizadas con Aloe vera.

A continuación, se presenta la caracterización conjunta por SEM y espectroscopia Raman de las muestras sintetizadas con 5, 10 y 15% de extracto de Aloe vera y un 5% en masa de Nb.

En la figura 4.7, la imagen SEM de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con 5% de extracto de Aloe vera (figura 4.7.a), muestra una morfología irregular, con agregados heterogéneos y partículas de geometría poco definida. Se observa una aglomeración significativa, lo que sugiere una limitada acción estabilizante del extracto en esta concentración. Mientras que el espectro Raman (figura 4.7.b) revela bandas características de NiO en torno a ~ 520 y ~ 1080 cm^{-1} , atribuibles a modos fonónicos TO de primer orden y la combinación de modos 2LO respectivamente [38], con una banda ancha en la región $400\text{--}600$ cm^{-1} atribuible a modos 1P relacionados con el desorden y defectos estructurales [39], lo que indica una menor calidad cristalina y posibles residuos orgánicos parcialmente eliminados, la banda que aparece a 190 cm^{-1} , se atribuye a modos fonónicos 1P en el borde de la zona de Brillouin, que aparecen de forma más intensa en materiales nanoparticulados, debido a la presencia de defectos superficiales y el efecto de superficie [40]. Estos resultados sugieren que esta concentración de

extracto no ofrece una estabilización suficiente del sistema durante las etapas de crecimiento y nucleación.

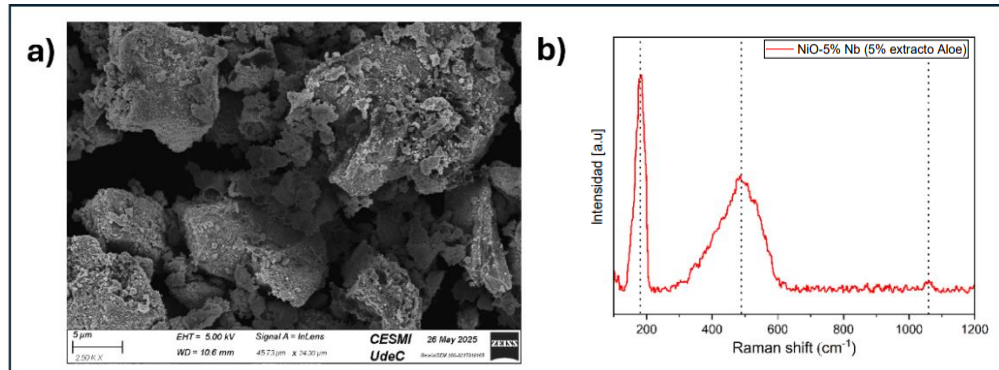


Figura 4.7. Caracterización morfológica y espectroscópica de una muestra de NiO–5%Nb sintetizada con 5% de extracto de Aloe vera. (a) Imagen SEM de la muestra con escala de 5 µm. (b) Espectro Raman de la muestra.

La figura 4.8, muestra una micrografía SEM de las partículas de NiO–5%Nb sintetizadas con 10% de extracto de Aloe vera (figura 4.8.a), evidenciando partículas de morfología más definida que para la muestra sintetizada con un 5% de extracto, con superficies menos rugosas, una aglomeración notablemente menor y una variación de tamaños visiblemente menor en comparación. El espectro Raman (figura 4.8.b) muestra bandas estrechas y bien definidas de NiO (~ 520 y ~ 1080 cm^{-1}), junto con una banda cercana a 800 cm^{-1} atribuible a fases mixtas como Nb-O-Ni [39] y la banda cerca de 190 cm^{-1} que se atribuye a modos fonónicos 1P en el borde de la zona de Brillouin. La mayor definición de las bandas de NiO se puede atribuir a una mayor cristalinidad inducida por el extracto de Aloe vera, mientras que la menor intensidad de la banda de fondo sugiere una reducción significativa de residuos orgánicos, atribuible al tratamiento térmico optimizado.

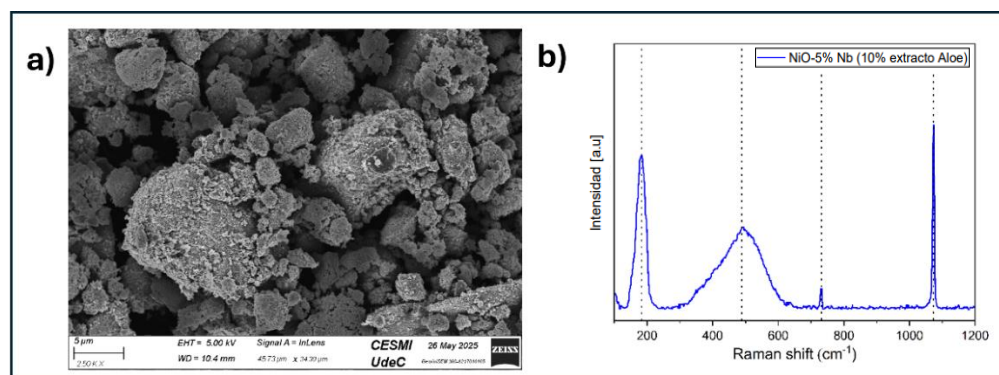


Figura 4.8. Caracterización morfológica y espectroscópica de una muestra de NiO–5%Nb sintetizada con 10% de extracto de Aloe vera. (a) Micrografía SEM de la muestra con escala de 5 µm. (b) Espectro Raman de la muestra.

La figura 4.9, muestra una micrografía SEM de las partículas de NiO–5%Nb sintetizadas con 15% de extracto de Aloe vera (figura 4.9.a), donde se observó una pérdida de calidad morfológica, con un

aumento en la aglomeración, superficies altamente rugosas y partículas parcialmente fusionadas, lo cual puede deberse a un exceso de materia orgánica proveniente del extracto de Aloe vera, que dificulta el control del crecimiento y favorece la aglomeración. El espectro Raman correspondiente (figura 4.9.b) reflejó esta degradación estructural mediante la presencia de una banda ancha dominante en la región $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, pérdida de resolución en las bandas altas y un aumento en la intensidad de la banda 1P cercana a 570 cm^{-1} , lo cual sugiere una mayor presencia de defectos estructurales, desorden cristalino e interferencias derivadas de residuos parcialmente calcinados [38].

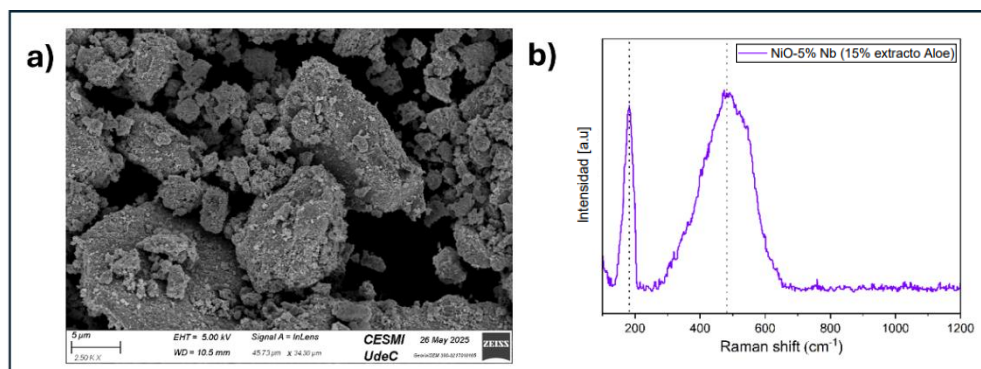


Figura 4.9. Caracterización morfológica y espectroscópica de una muestra de NiO–5%Nb sintetizada con 15% de extracto de Aloe vera. (a) Imagen SEM de la muestra con escala de $5\text{ }\mu\text{m}$. (b) Espectro Raman de la muestra.

Los resultados mostrados en las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 indican que la formulación con 10% de Aloe vera presenta la morfología más homogénea y menos aglomerada, lo cual es favorable para procesos posteriores de funcionalización, además los resultados de espectroscopía Raman muestran una estructura más ordenada y de manera especialmente relevante, la muestra con 10% fue la única que presentó una banda atribuible a especies que contienen Nb, la cual se caracteriza por modos cercanos a 800 cm^{-1} [39], a pesar de haber sido sintetizadas las tres muestras con el mismo contenido nominal de dopante. Por lo tanto, la formulación con un 10% de extracto de Aloe vera representa la condición más adecuada para avanzar en la siguiente etapa del diseño racional, en la cual se mantuvo constante esta concentración de extracto y se procedió a estudiar el efecto de variar el contenido de Nb como dopante funcional.

4.1.4. Contenido de Niobio

Antes de proceder con la variación sistemática del contenido de Nb en las muestras, buscando mejorar la dinámica de mezcla durante la etapa de precipitación, se incrementó la velocidad de agitación desde 300 RPM hasta 600 RPM como se indica en la sección 3.2.3. Este ajuste fue esencial para mejorar la reproducibilidad estructural en las muestras con diferente contenido de dopante.

En la figura 4.10, las micrografías SEM en escala de $5\text{ }\mu\text{m}$ y $2\text{ }\mu\text{m}$ muestran partículas de morfología

granular homogénea para la muestra de NiO con 3% en masa de Nb nominal, con superficies suavizadas y menor tendencia a la aglomeración respecto a formulaciones previas. La arquitectura compacta y la distribución de tamaño superficial estrecha evidencian el efecto positivo de los ajustes implementados en la síntesis. El mapeo elemental EDS para Ni, O y Nb confirma una distribución superficial uniforme de los elementos, sin evidencia de segregación. El espectro EDS semicuantitativo indica una incorporación superficial efectiva de Nb (1,1 % en masa), en buena concordancia con el valor nominal, lo que sugiere una estabilización eficaz del dopante en la matriz durante la síntesis.

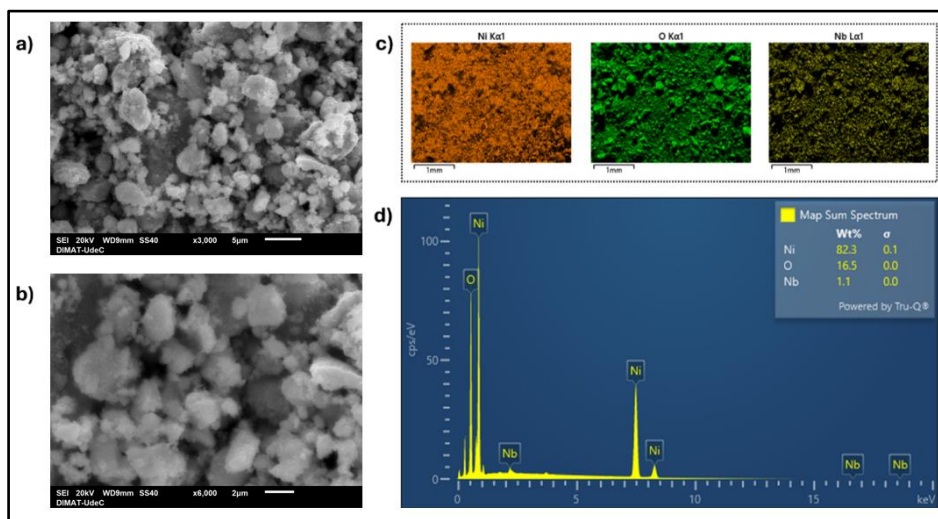


Figura 4.10. Caracterización morfológica y elemental de la muestra de NiO con 3% en masa de Nb nominal. (a, b)

Micrografías SEM en escala de 5µm y 2µm (c) Mapeo elemental EDS para Ni, O y Nb. (d) Espectro EDS.

Las imágenes SEM mostradas en la figura 4.11 correspondientes a la muestra revelan que para la muestra de NiO con 5% en masa de Nb nominal, se forman partículas con estructura compacta y la superficie muestra una distribución de granos más coherente y menos rugosa lo que refleja una evolución positiva en la homogeneidad del sistema. La superficie muestra una distribución de granos más coherente y menos rugosa. El análisis elemental por mapeo EDS de las partículas, muestra una distribución uniforme de los tres elementos principales, lo que respalda la buena integración del Nb en la muestra. El espectro EDS evidencia un contenido superficial de Nb de 1.9 % en masa, correspondiente a una razón de incorporación ligeramente superior respecto al caso sintetizado con 3 % de Nb nominal, lo cual sugiere una mejor accesibilidad y retención del dopante bajo estas condiciones.

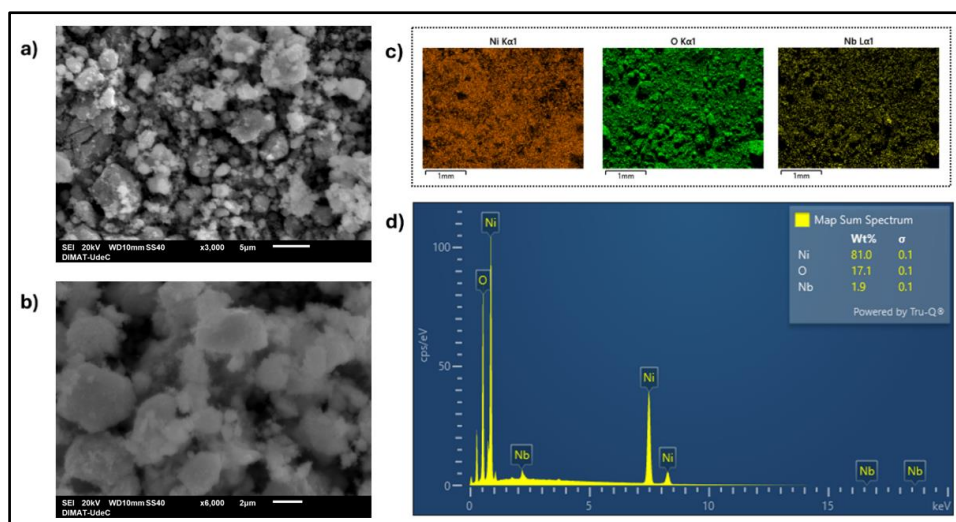


Figura 4.11. Caracterización morfológica y elemental de la muestra de NiO con 5% en masa de Nb nominal. (a, b)

Micrografías SEM en escala de 5 μm y 2 μm (c) Mapeo elemental EDS para Ni, O y Nb. (d) Espectro EDS.

En la figura 4.12, se muestran las micrografías SEM de la muestra de NiO con 7% en masa de Nb nominal. Las micrografías SEM revelan un sistema de partículas bien desarrollado, con menor aglomeración y predominio de partículas submicrométricas, indicativas de un crecimiento más controlado. El tamaño promedio se mantiene dentro de la escala submicrométrica, con escasa evidencia de fusión. Los mapas elementales EDS muestran una distribución superficial continua del Nb, junto con una cobertura homogénea de Ni y O. El análisis cuantitativo indica un contenido superficial de Nb de 2.8 % en masa, confirmando la tendencia de mayor incorporación a medida que aumenta la carga nominal, y evidenciando la capacidad del sistema para tolerar niveles crecientes de dopante sin pérdida de uniformidad superficial.

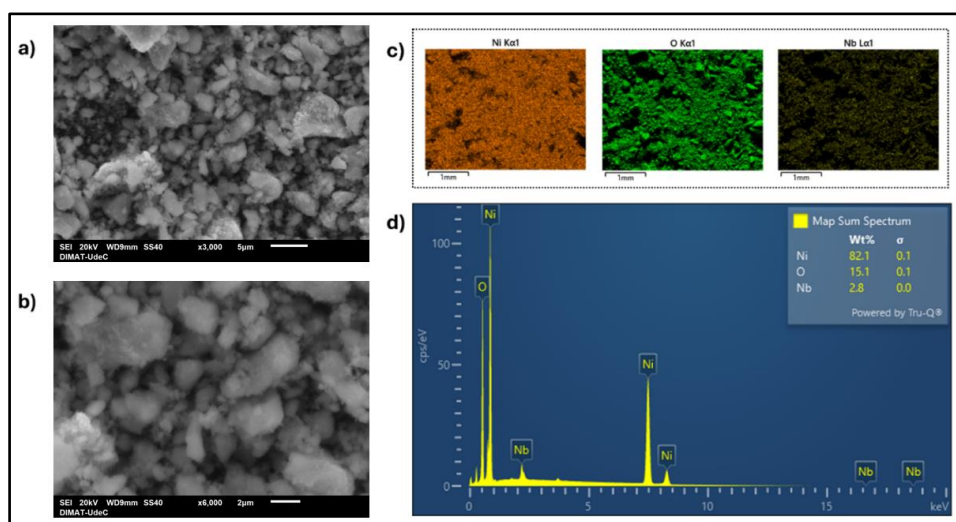


Figura 4.12. Caracterización morfológica y elemental de la muestra de NiO con 7% en masa de Nb nominal. (a, b) Micrografías SEM en escala de 5 μm y 2 μm (c) Mapeo elemental EDS para Ni, O y Nb. (d) Espectro EDS.

4.2. Caracterización Fisicoquímica de muestras con diferente contenido de Niobio.

4.2.1. Adsorción-desorción de N₂

A continuación, se presentan los principales resultados obtenidas a partir de la adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores de NiO dopados con 3%, 5% y 7% en masa de Nb.

En la tabla 4.4, se evidencia que para diferentes contenidos de Nb las propiedades estructurales del catalizador se ven modificadas.

Tabla 4.4. Propiedades estructurales obtenidas a partir de la adsorción-desorción de N₂ para muestras con diferente contenido de niobio (3%, 5% y 7%).

Muestra	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	V _{poro} [cm ³ g ⁻¹]	d _{poro} [nm]
NiO-3%Nb	38	0,0029	13,9
NiO-5%Nb	48	0,0031	12,7
NiO-7%Nb	54	0,0027	12,6

Así, para un mayor contenido de Nb se observa que aumenta el área superficial específica, esto concuerda con los resultados obtenidos por E. Rojas *et al.* [39], quienes encontraron una tendencia al aumento del área superficial específica al aumentar el contenido de Nb, además reportan un valor de 20 m²/g para el catalizador de NiO sin Nb y un valor de 57 m²/g para el área específica con un 10% de Nb, por lo tanto los valores obtenidos para los catalizadores con un 3, 5 y 7% se encuentran dentro del rango esperado. Esta tendencia positiva en el área específica podría deberse a que al haber un mayor contenido de Nb se espera un aumento en la cantidad de defectos superficiales, los cuales pueden actuar como nuevos sitios de adsorción [13]. Esta tendencia es prometedora para electrocatalizadores, especialmente en aplicaciones como la ORR, ya que un aumento en la superficie específica del catalizador puede aumentar la eficiencia de interacciones en la superficie, mejora la adhesión superficial y favorece reacciones superficiales como la transferencia de carga [41]. De acuerdo con Liu *et al.* [42], una mayor área superficial, puede proveer una mayor cantidad de sitios activos al igual que canales de transporte eficientes para la ORR. Y según Xu *et al.* [43] el área superficial es importante para exponer múltiples sitios activos, de esta forma otorgando más puntos de interacción, permitiendo la transferencia de carga de los productos de reacción y generando burbujas, de esta forma mejorando la actividad catalítica.

4.2.2. Reducción de Temperatura Programada (TPR-H₂)

A continuación, se presentan los principales resultados obtenidas a partir de la caracterización por TPR-H₂ para los catalizadores de NiO dopados con 3%, 5% y 7% en masa de Nb.

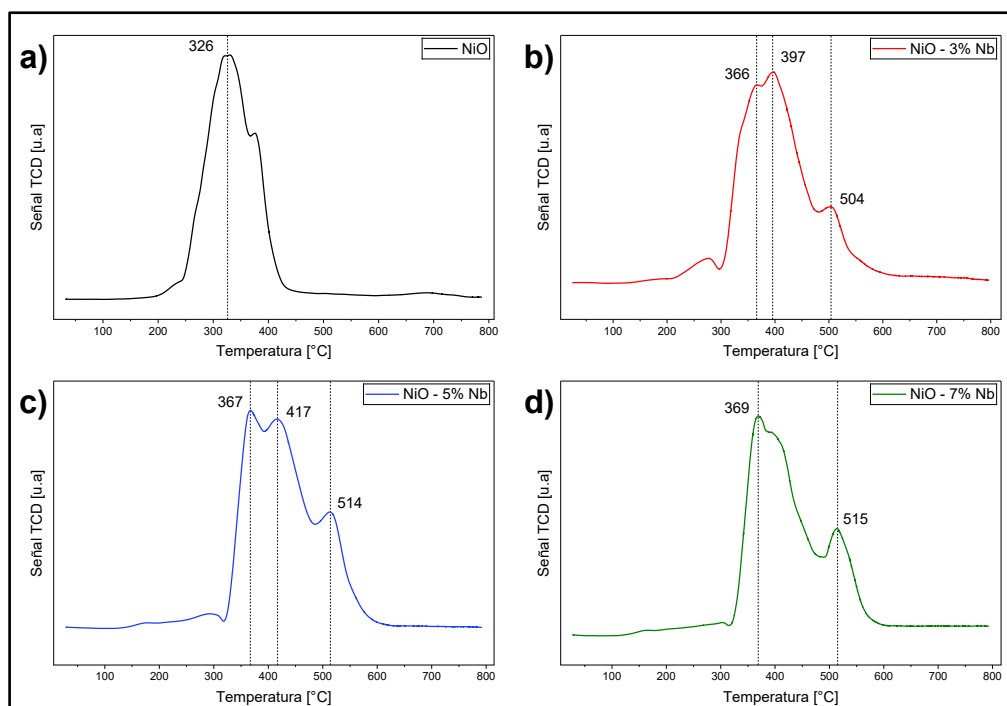


Figura 4.13. Perfiles TPR-H₂. (a) Catalizador NiO sin dopar. (b) Catalizador NiO – 3%Nb. (c) Catalizador NiO – 5%Nb. (d) Catalizador NiO – 7%Nb.

Según lo reportado por E. Rojas *et al.* [39], el perfil TPR de su muestra de NiO exhibe un único pico de reducción a 335°C característico de esta especie y que se atribuye a la reducción del Ni²⁺ a Ni⁰, junto con un codo a 266°C el cual se atribuye a la reducción de Ni³⁺ a Ni²⁺ y se presenta generalmente en presencia de NiO no estequiométrico, esto coincide de buena forma con el perfil TPR obtenido también para NiO en la figura 4.13.a, donde se aprecia un peak de reducción principal a una temperatura de 326°C aproximadamente, mientras que no se presenta ningún peak o codo a una menor temperatura, lo cual indica que el NiO formado es estequiométrico. Mientras que según los perfiles TPR obtenidos por J. Wang *et al.* [44] para las especies Ni-Nb-O se exhibe un único peak entre 360-370°C aproximadamente, esto coincide con los perfiles obtenidos para las muestras dopadas con Nb, donde en la figura 4.13.b correspondiente a la muestra sintetizada con un 3% de Nb se exhibe un peak importante a 366°C, en la figura 4.13.c correspondiente a la muestra con un 5% de Nb este mismo peak se presenta a 367°C y con una mayor intensidad, mientras que en la figura 4.13.d correspondiente a la muestra con un 7% de Nb, este peak se presenta a 369°C con una intensidad mayor a las muestras con menor contenido de Nb. Los perfiles de las tres muestras dopadas con Nb presentan un hombro entre 500-520°C aproximadamente, este peak crece y se desplaza levemente hacia mayores temperaturas al aumentar la cantidad de Nb en la muestra, por lo tanto es atribuible a la reducción de dominios de NiO que contienen Nb, probablemente a fases mixtas Nb-Ni-O [39], esto junto al claro

desplazamiento del peak principal de las 3 muestras que contienen Nb en comparación a la muestra de NiO puro, nos indica que el dopaje con Nb estabiliza las especies de NiO, por lo tanto, requieren una mayor temperatura para reducirse. Se descarta la presencia de Nb₂O₅ en cantidades significativas, debido a la ausencia de peaks a temperaturas superiores a 600°C, esto coincide con el trabajo realizado por J. Wang *et al.* [44], quién logró detectar peaks de Nb₂O₅ únicamente en muestras con contenidos de Nb superiores al 35%.

4.3. Evaluación Electroquímica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de la evaluación electroquímica de los electrocatalizadores de NiO sintetizados con un 10% de extracto de Aloe vera y dopados con diferentes cantidades de Nb (3%, 5% y 7% en masa).

4.3.1. Voltametría Cíclica (CV)

A partir de los datos obtenidos de la técnica de voltametría cíclica (CV) se confeccionaron las siguientes gráficas para las pruebas realizadas en el electrodo de Au sin recubrir con electrocatalizadores de NiO-Nb y también para los electrodos de Au recubiertos con los electrocatalizadores de NiO-Nb.

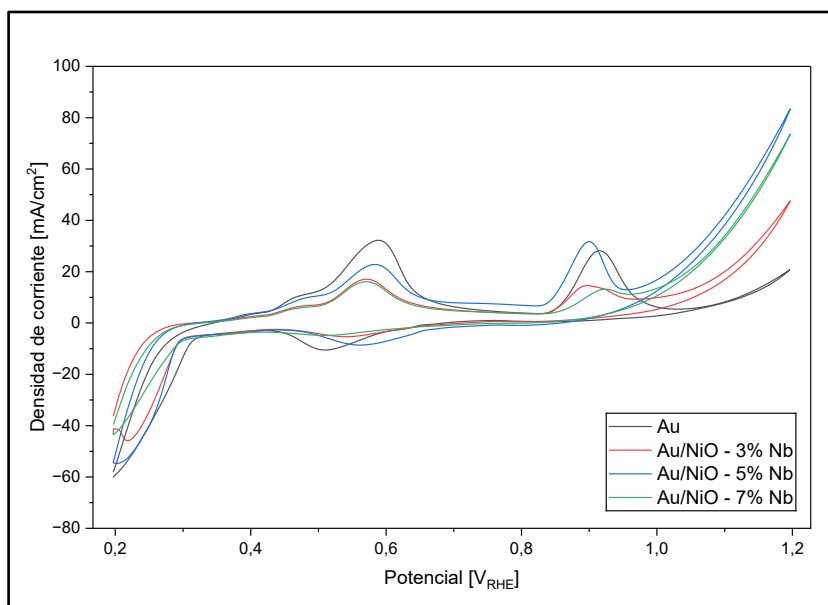
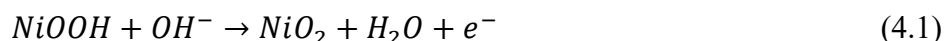


Figura 4.14. Voltametría Cíclica (CV) realizadas para cuatro electrodos de oro serigrafiado, uno sin recubrimiento y tres con recubrimiento de NiO – 3% Nb, NiO – 5% Nb y NiO – 7% Nb, en solución 0,1M KOH saturada con O₂.

La forma de los ciclos expuestos en la figura 4.14, para las cuatro mediciones permiten identificar tres picos principales atribuibles a diferentes reacciones redox, dos picos de corriente positiva registrados durante el barrido hacia adelante, conocidos como picos anódicos, y que corresponden a la oxidación del electrodo, donde el primero se manifiesta entre 0,55 y 0,60 V_{RHE}, el cual según la literatura es

atribuible a la oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} , en esta reacción el OH^- participa como ligando formando NiOOH , una especie superficial muy activa para adsorber y reducir O_2 [45]. Mientras que el segundo pico anódico que se observa entre 0,88 y 0,95 V_{RHE} , se atribuye a una oxidación adicional del Ni^{3+} a Ni^{4+} donde participa otro grupo OH^- reaccionando con el NiOOH para formar H_2O y NiO_2 , una especie sumamente activa para la OER.



Esta oxidación es de carácter irreversible al no tener un pico catódico correspondiente, a diferencia del pico anódico anterior. El pico de corriente negativa registrado durante el barrido en reversa entre 0,5 y 0,6 V_{RHE} , conocido como pico catódico, corresponde al proceso inverso del pico anódico inicial, es decir, la reducción de los iones Ni^{3+} a Ni^{2+} , recuperando el NiO [45].

Cabe mencionar la importante densidad de corriente evidenciada en estos mismos rangos de potencial para el electrodo de Au sin recubrimiento, atribuibles a procesos oxidativos del oro en medio alcalino formando AuOH , AuO e incluso Au_2O_3 . La disminución de la densidad de corriente al recubrir los electrodos con NiO-Nb , se puede deber al bloqueo físico de la superficie de Au y la menor intensidad de corriente de los procesos redox del Níquel, especialmente en el primer pico anódico, pasando a ser este una contribución tanto de oxidaciones parciales del Au no cubierto como de los procesos redox del Ni.

Según el contenido de Nb, se observan también diferencias entre los potenciales a los que ocurren las reacciones y las densidades de corriente máximas.

Tabla 4.5. Sobrepotenciales y densidad de corriente extraídos de los picos de CV.

Material del electrodo	E_{PA1} [V_{RHE}]	I_{PA1} [mA/cm ²]	E_{PA2} [V_{RHE}]	I_{PA2} [mA/cm ²]	E_{PC} [V_{RHE}]	I_{PC} [mA/cm ²]
Au	0,5881	19,06	0,9151	25,47	0,5106	-9,10
Au/NiO - 3%Nb	0,5710	8,62	0,8964	11,73	0,5395	-4,15
Au/NiO - 5%Nb	0,5836	10,83	0,9000	26,39	0,5616	-6,97
Au/NiO - 7%Nb	0,5707	5,94	0,9240	10,26	0,5093	-2,72

Una mayor densidad de corriente nos indica que hay una mayor cantidad de electrones siendo transferidos y por ende que la reacción redox ocurre a una tasa mayor.

Se observa que, para la reacción de oxidación correspondiente al primer pico anódico, el electrodo de Au sin recubrimiento posee la mayor densidad de corriente (I_{PA1}), seguido por el electrodo con un recubrimiento de $\text{NiO-5\%Nb}$ y luego los electrodos con recubrimientos de $\text{NiO-3\%Nb}$ y $\text{NiO-7\%Nb}$.

Esto quiere decir que para el electrodo con un dopaje de 5%Nb se ve favorecida la transferencia de electrones en comparación a los dopajes con un 3% y 7% de Nb, sin embargo, no se observa una mejora con respecto al electrodo de Au sin recubrimiento y por el contrario parece haber un impedimento para la transferencia de electrones en esta primera reacción de oxidación. Para la reacción de oxidación correspondiente al segundo pico anódico, se observa un comportamiento diferente al pico anterior, ya que, la mayor densidad de corriente (I_{PA2}) se registró para el electrodo dopado con un 5% de Nb, seguido por el electrodo de Au sin recubrir y luego los electrodos dopados con un 3% y 7% de Nb. Para la reacción de reducción que corresponde al pico catódico, la mayor densidad de corriente (I_{PC}) se manifiesta en el electrodo de Au sin recubrir, seguido por el electrodo con un dopaje de 5% de Nb y luego los electrodos con un dopaje de 3% y 7% de Nb, los cuales tienen una densidad de corriente máxima significativamente menor.

Un comportamiento diferente se registra para los potenciales a los que ocurren estas reacciones, ya que para el primer pico de oxidación los potenciales que exhibe el electrodo (E_{PA1}) están en el siguiente orden: 7%Nb < 3%Nb < 5%Nb < Au, esto quiere decir que para que ocurra la reacción los electrodos recubiertos con NiO y dopados con Nb requieren una menor cantidad de energía. Para el segundo pico de oxidación el orden de los potenciales que exhibe el electrodo (E_{PA2}) es diferente: 3%Nb < 5%Nb < Au < 7%Nb, nuevamente siendo los electrodos recubiertos con NiO y dopados con Nb los que presentan un menor potencial y por ende favorecen que la reacción de oxidación ocurra con menor aporte energético. La reacción de reducción que corresponde al pico catódico se registró durante el barrido inverso de potencial, por ende, según los potenciales de los picos (E_{PC}), el aporte energético que requiere cada electrodo para que ocurra la reacción se ordena de la siguiente manera: 5%Nb < 3%Nb < Au < 7%Nb, de esta forma, el electrodo con recubrimiento de NiO-5%Nb es el que requiere un menor aporte energético para que ocurra la reacción de reducción y por lo tanto presenta una mejor cinética de reacción.

Tabla 4.6. Diferencias entre el primer sobrepotencial anódico y el sobrepotencial catódico.

Material del electrodo	$\Delta E_p [V_{RHE}]$
Au	0,0776
Au/NiO - 3%Nb	0,0315
Au/NiO - 5%Nb	0,0220
Au/NiO - 7%Nb	0,0614

En la Tabla 4.6 se exponen las diferencias entre los sobrepotenciales del primer peak anódico obtenido y los sobrepotenciales del peak catódico (ΔE_p) obtenidas por CV. Este valor es un indicador de la

reversibilidad del proceso redox, ya que la reversibilidad electroquímica se relaciona directamente con la cinética de transferencia de electrones entre el electrodo y las especies en solución. Cuando la barrera de transferencia de electrones es baja, esta transferencia es más rápida y se da una mayor reversibilidad electroquímica, por el contrario, cuando la barrera de transferencia de electrones es alta (irreversibilidad electroquímica), las reacciones de transferencia de electrones son lentas y requieren potenciales más negativos para observar reacciones de reducción o más positivos para observar reacciones de oxidación, lo que da lugar a ΔE_p mayores. Para los electrodos estudiados este valor se ordena como: 5%Nb < 3%Nb < 7%Nb < Au, por ende, el recubrimiento con NiO dopado con Nb representa una mejora tanto en la reversibilidad del proceso electroquímico estudiado como en la velocidad de transferencia electrónica al bajar la barrera energética para que ocurra la reacción, esta reversibilidad indica también una regeneración más eficiente de los ciclos activos, al poder ciclar con más facilidad entre estados de oxidación diferentes. Siendo el electrodo con un recubrimiento de NiO - 5%Nb, el que obtuvo un menor valor de ΔE_p , llegando a ser 3,5 veces más pequeño que el ΔE_p del electrodo de Au sin recubrir.

4.3.2. Voltametría de Barrido Lineal (LSV)

A partir de los datos obtenidos de la técnica de voltametría de barrido lineal (LSV) se confeccionaron las siguientes gráficas para las pruebas realizadas en el electrodo de Au sin recubrir con electrocatalizadores de NiO-Nb y también para los electrodos de oro recubiertos con los electrocatalizadores de NiO-Nb. Las diferencias observables para los cátodos estudiados revelan un dominio por parte del sustrato de Au, pero también la influencia real de la interacción entre el Au y el catalizador de NiO-Nb en la zona de interés catalítico entre 0,4 y 0,8 V_{RHE} .

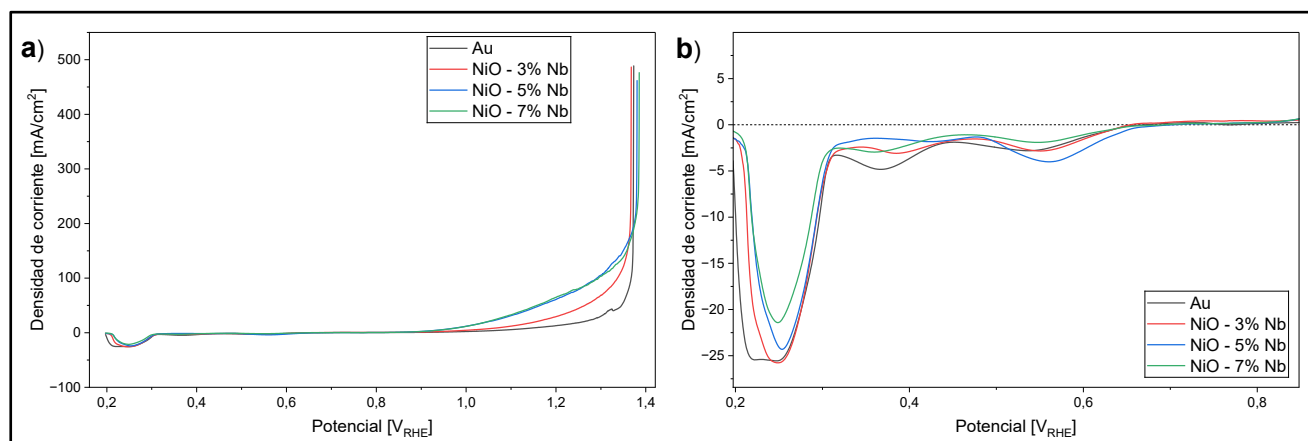


Figura 4.15. (a) Voltametría de Barrido Lineal (LSV) realizadas para cuatro electrodos de oro serigrafiado, uno sin recubrimiento y tres con recubrimiento de NiO – 3% Nb, NiO – 5% Nb y NiO – 7% Nb, en una solución 0,1M KOH saturada previamente con O_2 . (b) Zoom entre 0,2 y 0,8 V_{RHE} donde las curvas cambian su pendiente.

En la gráfica 4.15.a, se observa la curva LSV obtenida para los electrodos sin recubrimiento y con recubrimiento, estas curvas tienen la forma típica observada para ORR en potenciales desde 1,2 a 0,2V_{RHE}, sin embargo, estas exhiben un valle entre 0,2 y 0,3V_{RHE}, el cual es atribuible a la reducción del intermediario HO₂⁻ que ocurre cuando la ORR sigue una ruta de 2e⁻ mediada por peróxidos. Adicionalmente es en este valle donde se registró la mayor densidad de corriente negativa para todos los electrodos (J_v), esto quiere decir que esta es la zona de máxima actividad en condiciones estacionarias y este valor máximo de corriente representa la capacidad máxima de reducción del sistema. A partir de este valor, la capacidad reductora de los electrodos en este valle se ordena de menor a mayor de la siguiente forma: 7%Nb < 5%Nb < Au < 3%Nb. De esta forma el electrodo de Au con recubrimiento de NiO – 3%Nb produce una mejor cinética en esta zona de la curva que el electrodo de Au sin recubrir, estas diferencias se atribuyen a que la presencia de NiO-Nb, altera la energía de adsorción de especies oxigenadas sobre la superficie de Au modificando la barrera energética de los procesos de transferencia electrónica. Cabe mencionar que el electrodo con un 5%Nb presenta su pico catódico a un mayor potencial que el resto de los electrodos, por lo tanto, a pesar de presentar una menor corriente, exhibe una mejora en la cinética de la reacción. Mientras que, en la zona previa al valle (> 0,4V_{RHE}), lo que corresponde a una zona mixta entre control difusional y control puramente cinético, la densidad de corriente (J_L) máxima nos indica que la capacidad máxima de reducción de O₂ de los electrodos en esta zona se ordena de menor a mayor de la siguiente forma: 7%Nb < Au < 3%Nb < 5%Nb. Esto quiere decir que en esta zona la cinética redox se ve mejorada por el recubrimiento, en especial el recubrimiento de NiO – 5%Nb, cuyo registro de corriente máxima es un 40% mayor al registrado por el electrodo sin recubrimiento. Estas mejoras en la cinética son atribuibles a una mayor capacidad para adsorber O₂ provocada por la mayor cantidad de vacancias de oxígeno que induce el dopaje con Nb. Adicionalmente los valores obtenidos coinciden de buena forma con el rango frecuente de corrientes límite para electrodos en entornos de medición similares, donde los electrodos de materiales como Pt/C, NCNTs y Fe-N-C generan corrientes entre 4-6 mA/cm² [46], por lo tanto, el electrocatalizador de NiO-5%Nb se encuentra en la parte más baja de este rango, mientras que los demás electrocatalizadores probados se alejan del comportamiento deseado en este sentido.

Otra propiedad de interés obtenida a partir de LSV es el sobrepotencial de inicio, este corresponde a la diferencia de voltaje necesaria para que comience la transferencia de protones y de electrones desde y hacia el electrodo, marcando el inicio de las reacciones redox, por lo tanto, representa de forma directa la velocidad de las reacciones [47]. En las curvas LSV este sobrepotencial está marcado por

un cambio drástico en la pendiente. En la figura 4.15.b se puede apreciar de mejor forma que cada curva tiene un sobrepotencial de inicio diferente.

Tabla 4.7. Sobrepotenciales de iniciación y densidades de corriente límite extraídos de LSV.

Material del electrodo	E_0 [V _{RHE}]	J_V [mA/cm ²]	J_L [mA/cm ²]
Au	0,6757	-25,56	-2,81359
Au/NiO - 3%Nb	0,6547	-25,77	-2,83915
Au/NiO - 5%Nb	0,7082	-24,31	-4,01075
Au/NiO - 7%Nb	0,6982	-21,42	-1,91202

Como se distingue en la tabla 4.7, el mayor sobrepotencial de inicio (E_0) para la reacción catódica se registró para el electrodo recubierto con NiO y dopados con un 5% de Nb, seguido de cerca por el electrodo Au/NiO-7%Nb, luego el electrodo de Au sin recubrimiento y por último el electrodo Au/NiO – 3%Nb. En la literatura se reportan sobrepotenciales similares para catalizadores no preciosos: 0,91V_{RHE} para Mn₃O₄, 0,93V_{RHE} para Co₃O₄/CNT, 0,87V_{RHE} para Co₉S₈/RGO y 1,06V_{RHE} para (Fe,Co)/N–C, mientras que para catalizadores preciosos como el Pt/C se reporta un E_0 igual a 1,02V_{RHE} [48]. Así, con el recubrimiento de NiO dopado con Nb, se obtuvieron sobrepotenciales de inicio menores que para catalizadores no preciosos reportados en literatura y que el clásico electrodo Pt/C, sin embargo, los sobrepotenciales de los electrodos Au/NiO – 5%Nb y Au/NiO – 7%Nb son superiores a los sobrepotenciales obtenidos para el electrodo de Au sin recubrimiento, por lo tanto, los electrocatalizadores sintetizados favorecen la cinética de las reacciones redox en un entorno de ORR y medio alcalino, ya que los electrodos que presentan estos recubrimiento requieren una menor energía para permitir la transferencia de protones y electrones, e iniciar las reacciones redox, aunque se debe considerar que al alejarse de un sobrepotencial cercano a 1V_{RHE}, es probable que se favorezca la vía de 2e⁻ de la ORR, lo cual puede mermar el desempeño electrocatalítico hacia esta reacción. También es destacable la reducción en los sobrepotenciales de inicio para la reacción anódica OER gracias al dopaje con Nb (anexo 7.11). Los resultados de LSV concuerdan con los resultados de CV, al revelar que los electrocatalizadores sintetizados, destacando especialmente el de NiO - 5%Nb, permiten obtener una mejora en el desempeño de los electrodos, al permitir por un lado reducir las barreras energéticas para iniciar las reacciones catódicas como la ORR y, por otro lado, mejorar la reversibilidad de las reacciones, estos resultados también confirman el alto desempeño de estos catalizadores para la OER, mejorando el desempeño anódico del catalizador de oro, nuevamente obteniendo un mejor desempeño utilizando la formulación con un 5% de Nb.

5. Conclusiones

En este trabajo se evidenció el efecto de la modificación de diferentes parámetros en la metodología de síntesis verde por precipitación asistida de nanopartículas tanto monometálicas de NiO como bimetálicas de NiO dopadas con Nb, sobre la morfología y el tamaño de partícula. Y se estudió el efecto de la variación del contenido de Nb en el rendimiento electroquímico de estas nanopartículas como catalizadores de la ORR.

Mediante imágenes obtenidas por caracterizaciones SEM y TEM se confirmó el efecto reductor y estabilizante al agregar extracto de Aloe vera a la síntesis, mejorando la morfología de las partículas al desarrollar una forma esférica más definida y disminuir la aglomeración. Los resultados obtenidos por XRD, indican que a pesar de que el extracto de Aloe vera induce tamaños de partícula un poco más altos (~10-17 nm), se mejora la cristalinidad y la definición de las fases cristalinas de NiO. El dopaje con Nb se confirmó mediante la técnica de SEM-EDS, en la cual se observó el Nb depositado uniformemente en la superficie de las nanopartículas. La técnica de caracterización de espectroscopía Raman puso en evidencia la formación de especies Niobadas especialmente en la muestra sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera, por lo tanto, esta cantidad de extracto se definió como la más idónea para el dopaje con Nb.

Una segunda caracterización por XRD, pero esta vez de las nanopartículas sintetizadas luego de ajustar varios parámetros de síntesis e incorporar el Nb, revela como mediante el diseño racional aplicado a la metodología de síntesis se lograron obtener nanopartículas con tamaños promedio menores (~10-12 nm) y una mayor cristalinidad para diferentes cantidades de Aloe vera.

La caracterización por TPR también evidenció para las muestras sintetizadas con Nb, la presencia de picos característicos de especies Niobadas del tipo Ni-Nb-O además de mostrar un desplazamiento de los picos hacia mayores temperaturas, lo cual demuestra un aumento en la estabilidad de las especies niobadas con respecto al NiO puro, ya que requieren una mayor temperatura para reaccionar con el hidrógeno.

Las evaluaciones electroquímicas por voltametría cíclica (CV) y voltametría de barrido lineal (LSV) revelaron que el dopaje con Nb es efectivo para reducir los sobrepotenciales tanto de reacciones catódicas como anódicas en presencia de oxígeno, por ende, mejorando la cinética de reacciones

electroquímicas incluidas las reacciones catódicas como la ORR ($E_0 \sim 0,71V_{\text{RHE}}$ para los electrocatalizadores con un 5% y 7% de Nb), siendo el dopaje con un 5% de Nb el más destacado, además de ser el que demuestra una mayor reversibilidad ($\Delta E_p = 0,022V_{\text{RHE}}$) manteniendo un rendimiento simétrico tanto en reacciones anódicas como catódicas y una mayor densidad de corriente límite ($I_L = 4,01 \text{ mA/cm}^2$) en reacciones catódicas que los demás electrocatalizadores probados, la cual es comparable a electrodos de buen rendimiento en el mercado como el electrodo de Pt/C.

6. Referencias

- [1] H. Erikson, A. Sarapuu, and K. Tammeveski, "Oxygen Reduction Reaction on Silver Catalysts in Alkaline Media: a Minireview," *ChemElectroChem*, vol. 6, 10/01 2018.
- [2] N. S. Jayalakshmi, "Chapter 9 - Study of Hybrid Photovoltaic/Fuel Cell System for Stand-Alone Applications," in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, A. Basile, A. Cassano, and A. Figoli Eds.: Elsevier, 2019, pp. 213-234.
- [3] W. Zhang, X. Zhang, Y. Song, and G. Wang, "Recent progress on cathode materials for protonic ceramic fuel cells," *Next Sustainability*, vol. 3, p. 100028, 2024/01/01/ 2024.
- [4] M. Irshad *et al.*, "A Brief Description of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell's Operation, Materials, Design, Fabrication Technologies and Performance," *Applied Sciences*, vol. 6, no. 3, doi: 10.3390/app6030075.
- [5] N. Wang *et al.*, "Advanced Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Recent Progress and Future Perspectives," *Advanced Energy Materials*, vol. 12, 07/21 2022.
- [6] K. Ozoemena, "Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: Catalyst design, principles and applications," *RSC Adv.*, vol. 6, 09/16 2016.
- [7] N. S. Nik Farah Hanis Nik Zaiman, "Review on flower-like structure nickel based catalyst in fuel cell application," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 119, pp. 1-76, 2023.
- [8] H. Feng *et al.*, "Electronic structure engineering of NiO via cation doping for efficient and stable electrochemical H₂O₂ synthesis," *Chemical Engineering Journal*, vol. 506, p. 160364, 2025/01/15/ 2025.
- [9] Z. Wu *et al.*, "Selectivity Control of Oxygen Reduction Reaction over Mesoporous Transition Metal Oxide Catalysts for Electrified Purification Technologies," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 15, no. 21, pp. 26093-26103, 2023/05/31 2023.
- [10] J. X. W. Z. H. Tang, "Nb-Doped nickel nitride-derived catalysts for electrochemical water splitting," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 19, pp. 6455–6461, 2021.
- [11] L. D. B. Avellaneda, "Síntesis y caracterización de pentóxido de vanadio y niobio," Ingeniera Mecánica Trabajo de grado, Facultad de Ingenierías, Universidad de América, Bogotá D.C., 2024.
- [12] E. K. Hakan Çolak, Çiğdem Sungür, "Niobium Doping Effect on Electrical and Optical Properties of ZnO Nanorods Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 671, 2023.
- [13] S. Li, L. Zhang, F. Wu, and Q. Li, "Cation-induced topical disordered niobium nickel oxide for robust hydrogen storage in magnesium hydride," *Journal of Magnesium and Alloys*, 2024/11/09/ 2024.
- [14] H. Sun, S.-L. Shang, R. Gong, B. J. Bocklund, A. M. Beese, and Z.-K. Liu, "Thermodynamic modeling of the Nb-Ni system with uncertainty quantification using PyCalphad and ESPEI," *Calphad*, vol. 82, p. 102563, 2023/09/01/ 2023.
- [15] M. Bulla *et al.*, "Natural resource-derived NiO nanoparticles via aloe vera for high-performance symmetric supercapacitor," *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, p. 7389, Mar 28 2024.
- [16] K. Khaldoune, N. Fdil, and M. Ait Ali, "Exploring Aloe vera: A comprehensive review on extraction, chemical composition, biological effects, and its utilization in the synthesis of metallic nanoparticles," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 57, 2024.
- [17] S. P. Thangarasu, S., "An analysis of production and processing of aloe vera," *International Journal of Agricultural Science and Research*, vol. 6, no. 6, pp. 51-56, 2016.
- [18] M. Bandeira, M. Giovanela, M. Roesch-Ely, D. M. Devine, and J. da Silva Crespo, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism

- of formation," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 15, 2020.
- [19] V. Selvanathan, M. A. Islam, T. S. Kiong, S. A. Razali, H. F. Alharbi, and M. Akhtaruzzaman, "Aloe vera extract-assisted sol-gel synthesis of NiOx nanopyrramids for supercapacitor application," *Ceramics International*, vol. 50, no. 7, pp. 10843-10853, 2024.
 - [20] A. Moosa, A. Ridha, and M. Allawi, "Process Parameters for Green Synthesis of Silver Nanoparticles using Leaves Extract of Aloe Vera Plant," *International Journal of Multidisciplinary and Current Research*, vol. 3, 09/28 2015.
 - [21] S. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, and M. Sastry, "Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe vera Plant Extract," *Biotechnology progress*, vol. 22, pp. 577-83, 03/01 2006.
 - [22] P. Kalipillai, R. Elancheran, S. Bandyopadhyay, and E. Mani, "Self-assembly of CTAB surfactant on gold nanoparticle: An united-atom molecular dynamics study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, 11/17 2022.
 - [23] N. Kaur, J. Singh, G. Kaur, S. Kumar, D. Kukkar, and M. Rawat, "CTAB assisted co-precipitation synthesis of NiO nanoparticles and their efficient potential towards the removal of industrial dyes," *Micro & Nano Letters*, 07/24 2019.
 - [24] V. Selvanathan, M. A. Islam, T. S. Kiong, S. A. Razali, H. F. Alharbi, and M. Akhtaruzzaman, "Aloe vera extract-assisted sol-gel synthesis of NiOx nanopyrramids for supercapacitor application," *Ceramics International*, vol. 50, no. 7, Part A, pp. 10843-10853, 2024/04/01/ 2024.
 - [25] S. Zhang and C. Wang, "Effect of stirring speed on particle dispersion in silica synthesis," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 35, p. 100994, 2023/07/01/ 2023.
 - [26] W. Yang, S. Xiao, X. Yang, and Y. Zhao, "Broad-band sensitized visible up-conversion in Y₂Mg₃Ge₃O₁₂:Ni²⁺,Er³⁺,Nb⁵⁺ phosphors††Electronic supplementary information (ESI) available. ," *Materials Advances*, vol. 3, no. 14, pp. 6050-6061, 2022/07/18/ 2022.
 - [27] S. Jin, W. Guan, C.-W. Tsang, D. Yan, C.-Y. Chan, and C. Liang, "Enhanced Hydroconversion of Lignin-Derived Oxygen-Containing Compounds Over Bulk Nickel Catalysts Though Nb₂O₅ Modification," *Catalysis Letters*, vol. 147, 08/01 2017.
 - [28] J. Song, L. Zhang, W. Wu, B. He, and L. Lu, *Prediction on Elastic Properties of Nb-doped Ni Systems*. 2019.
 - [29] C. An, X. Jiang, W. Hong, Y. Sun, and T. Zhu, "To Promote the Catalytic Ozonation of Typical VOCs by Modifying NiO with Cetyltrimethylammonium Bromide," *Processes*, vol. 11, p. 1893, 06/23 2023.
 - [30] S. Mallakpour and M. Naghdi, "Fabrication and characterization of novel polyvinylpyrrolidone nanocomposites having SiO₂ nanoparticles modified with citric acid and L(+)-ascorbic acid," *Polymer*, vol. 90, pp. 295-301, 2016/05/04/ 2016.
 - [31] M. Faraldos and C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 1st ed. CSIC, 2011.
 - [32] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, 3rd ed. Wiley-VCH, 2007.
 - [33] M. A. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*. 2005.
 - [34] I. E. W. M. A. Bañares, Ed. *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*. Springer, 2023.
 - [35] F. S. Irwansyah *et al.*, "How to Read and Determine the Specific Surface Area of Inorganic Materials using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method," *ASEAN Journal of Science and Engineering; Vol 4, No 1 (2024): AJSE: March 2024*, 2022.
 - [36] N. Elgrishi, K. Rountree, B. McCarthy, E. Rountree, T. Eisenhart, and J. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 95,

- 11/03 2017.
- [37] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, 2nd ed. JOHN WILEY & SONS, INC.
 - [38] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pärss, "Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 93, no. 1, p. 012039, 2007/12/01 2007.
 - [39] E. Rojas Garcia, J. Delgado, M. O. Guerrero-Pérez, and M. Banares, "Performance of NiO and Ni-Nb-O active phases during the ethane ammoxidation into acetonitrile," *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, p. 3173, 12/01 2013.
 - [40] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Sildos, L. Puust, and J. Grabis, "Magnon and Phonon Excitations in Nanosized NiO," *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, vol. 56, pp. 61-72, 04/27 2019.
 - [41] S. Bhosale, M. Al Kobaisi, R. Jadhav, and L. Jones, "Flower-Like Superstructures: Structural Features, Applications and Future Perspectives," *The Chemical Record*, vol. 21, 11/01 2020.
 - [42] Y. Liu, C. Shu, Y. Fang, Y. Chen, and Y. Liu, "Two 3D structured Co-Ni bimetallic oxides as cathode catalysts for high-performance alkaline direct methanol fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 361, pp. 160-169, 2017/09/01/ 2017.
 - [43] Q. Xu *et al.*, "Design and Synthesis of Highly Performing Bifunctional Ni-NiO-MoNi Hybrid Catalysts for Enhanced Urea Oxidation and Hydrogen Evolution Reactions," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 18, pp. 7174-7181, 2020/05/11 2020.
 - [44] J. Wang *et al.*, "Nb₂O₅ modified NiAl₂O₄ catalysts for hydrodeoxygenation of methyl palmitate to long-chain alkane," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 14, 05/18 2022.
 - [45] M. Chauhan, A. S. Bangwal, and P. Singh, "Temperature-dependent oxygen reduction activity of NiO thin film," *Materials Today: Proceedings*, 2023/06/03/ 2023.
 - [46] G. Zhong *et al.*, "Effect of Experimental Operations on the Limiting Current Density of Oxygen Reduction Reaction Evaluated by Rotating Disk Electrode," *ChemElectroChem*, vol. 7, 01/31 2020.
 - [47] A. Majumdar, M. Haas, I. Elliot, and S. Nazari, "Control and control-oriented modeling of PEM water electrolyzers: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 79, pp. 30621-30641, 2023/09/15/ 2023.
 - [48] X. Wang *et al.*, "Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design," *Chem*, vol. 5, no. 6, pp. 1486-1511, 2019/06/13/ 2019.

7. Anexos.

7.1. Metodología de filtrado



Figura 7.1. Sistema de filtrado y sus componentes.

Para el proceso de filtrado se insertó el embudo Buchner en el matraz kitasato, se colocó un papel filtro Wattman #42 en el centro del embudo Buchner, este se humedeció utilizando una piseta con agua destilada y utilizando una varilla de vidrio se quitó el aire en exceso y se aseguró la adhesión de los bordes del papel, luego con una manguera se conectó el matraz kitasato a una trampa de vapor y esta última se conectó con otra manguera a la bomba de vacío dentro de una campana de gases. Se encendió la bomba y se comenzó el filtrado vertiendo lentamente la solución, contenida en el vaso de precipitado, sobre el centro del papel filtro cuidando que esta no escurriera hacia los bordes del papel, hasta agotar el contenido del vaso de precipitado.

7.2. Instrumentos y Equipos utilizados durante la evaluación electroquímica

7.2.1. Potenciostato BioLogic BP-300



Figura 7.2. Potenciostato BioLogic modelo BP-300 utilizado en la evaluación electroquímica.

7.2.2. Electrodo serigrafiado de oro Metrohm DropSense C223BT



Figura 7.3. Electrodo serigrafiado de oro de baja temperatura Metrohm DropSense modelo C223BT utilizado en la evaluación electroquímica.

7.2.3. Celda de 3 electrodos

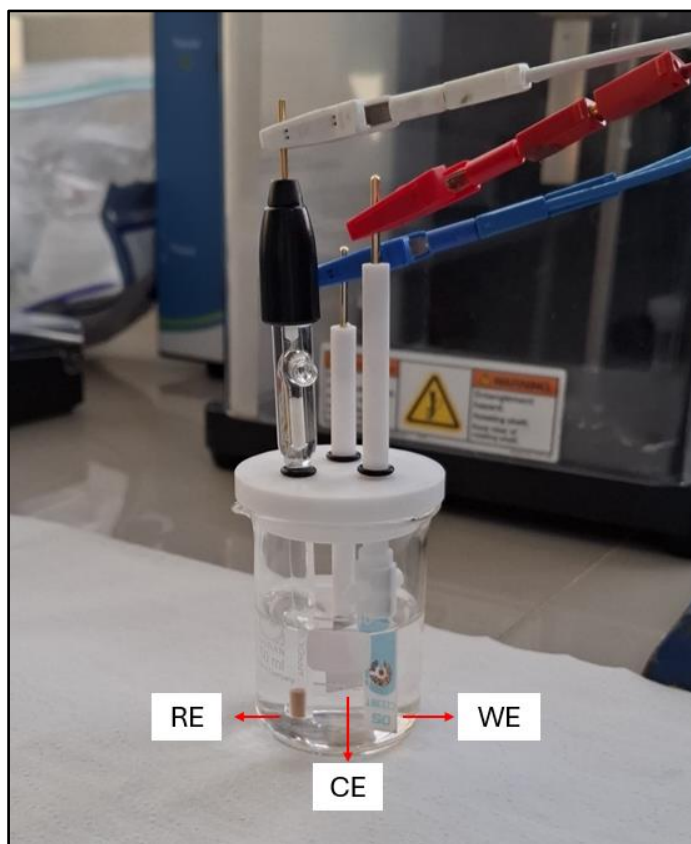


Figura 7.4. Celda de 3 electrodos utilizada en la evaluación electroquímica. RE: Electrodo de referencia Ag/AgCl. WE: Electrodo de trabajo de oro serigrafiado con o sin recubrimiento de NiO-Nb. CE: Electrodo de contra de Pt.

7.3. Masas de producto de síntesis

Tabla 7.1. Masas de producto obtenidos en la primera iteración de la síntesis de NPs monometálicas de NiO.

Masa Aloe vera (g)	Masa producto NiO (g)
0	0,5302
5	0,5523
10	0,7142
15	0,6146
20	0,6155

Tabla 7.2. Masas de producto obtenidos en la primera iteración de la síntesis de NPs bimetálicas de NiO-Nb.

Masa Aloe vera (g)	Masa producto NiO-Nb (g)
0	0,7675
5	0,8343

10	0,8272
----	--------

Tabla 7.3. Masas de producto obtenidos en la segunda iteración de la síntesis de NPs bimetalicas de NiO-Nb.

Masa Aloe vera (g)	Masa producto NiO-Nb (g)
0	0,7629
5	0,7388
10	0,7341
15	0,7322

Tabla 7.4. Masas de producto obtenidos en la síntesis de NPs bimetalicas de NiO-Nb con variación del contenido de Nb.

Porcentaje másico de Nb agregado en síntesis (%)	Masa producto NiO-Nb (g)
3	0,7644
5	0,7636
7	0,7330

7.4. Cálculo de tamaño de cristales por la ecuación de Scherrer

Utilizando el software OriginPro 2025, se graficaron los resultados de la caracterización por XRD y se obtuvieron tanto la posición angular (2θ) de cada pico y el FWHM (ancho completo a la mitad del máximo). Se obtuvieron datos conocidos del método de medición como la constante K de valor 0,89 y la longitud de onda λ de los rayos X emitidos por el difractómetro Bruker AXS D4, el cual utiliza radiación $\text{CuK}\alpha$, por lo tanto, el valor de λ es 0,154 nm. Así, se presenta el siguiente ejemplo de cálculo para la muestra de NiO sintetizada con 0g de extracto de Aloe vera.

Tabla 7.5. Posición angular (2θ) y FWHM de los picos XRD en grados sexagesimales para la muestra de NiO sintetizada sin extracto de Aloe vera.

Posición angular del Peak (2θ)	FWHM
29,44	0,1486
37,28	0,9235
43,34	0,9908
62,92	1,126
75,45	1,142
79,46	1,130

Para poder introducir estos valores en la ecuación de Scherrer (ecuación 3.2) para obtener el tamaño de cristalita, tanto la posición angular (2θ) como el FWHM se convirtieron a radianes utilizando el comando “RADIANES()” de Excel.

Tabla 7.6. Posición angular (2θ) y FWHM de los picos XRD en radianes para la muestra de NiO sintetizada sin extracto de Aloe vera.

Posición angular del Peak (θ , rad)	FWHM (rad)
0,2564	0,0041
0,3238	0,0264
0,3771	0,0324
0,5468	0,0309
0,6555	0,0362
0,6903	0,0292

Para cada par de valores se aplicó la ecuación de Scherrer como se muestra a continuación.

$$\bar{d} = \frac{0,89 \cdot 0,154 \text{ nm}}{0,0041 \cdot \cos(0,2564)} = 36,33 \text{ nm} \quad (7.1)$$

Tabla 7.7. Diámetro obtenido utilizando la ecuación de Scherrer para cada pico XRD de la muestra de NiO sintetizada sin extracto de Aloe vera..

Posición angular del Peak (θ , rad)	Diámetro Scherrer (nm)
0,2564	36,33
0,3238	5,76
0,3771	4,80
0,5468	5,47
0,6555	5,03
0,6903	6,41

Los diámetros obtenidos en la tabla 7.7 se promediaron obteniendo un diámetro promedio de cristal de 10,63 nm para la muestra de NiO sintetizada con 0g de extracto de Aloe vera.

7.5. Cálculo de moles de H₂ consumidos en TPR-H₂

El consumo de moles de H₂ en la técnica TPR-H₂, se calcula multiplicando la pendiente de la curva de calibración del equipo (figura 7.5) por el área bajo la curva de las gráficas señal TCD vs. Tiempo, las cuales se obtuvieron utilizando el programa OriginPro 2025.

Tabla 7.8. Consumo de H₂ de los catalizadores con diferente contenido de niobio (3%, 5% y 7%).

Muestra	Masa TPR-H ₂ [g]	Área [Señal TCD·min]	H ₂ consumido [μmol]
NiO	0,0570	102421	0,850
NiO – 3%Nb	0,0532	82769	0,687
NiO – 5%Nb	0,0567	91938	0,763
NiO – 7%Nb	0,0592	86889	0,721

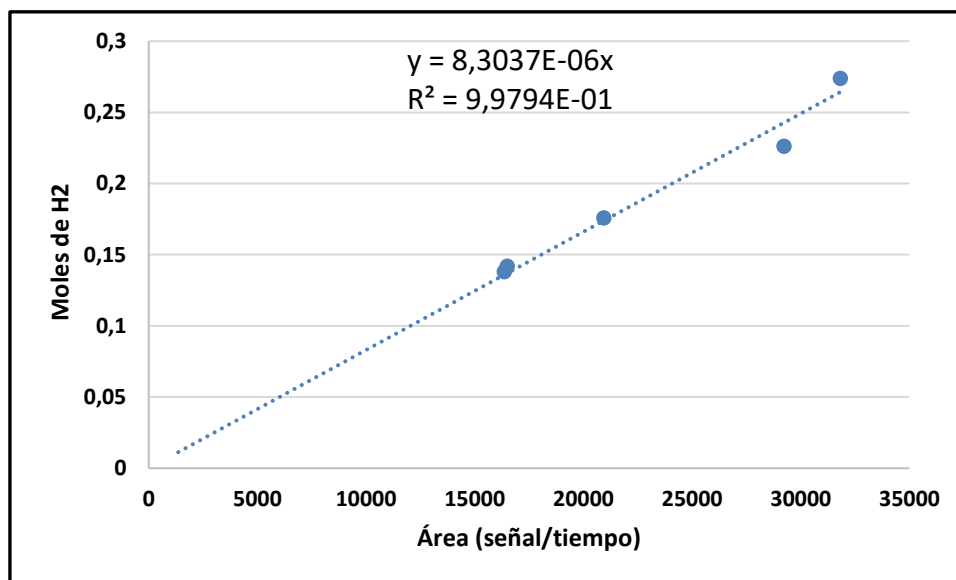


Figura 7.5. Curva de calibración del equipo utilizada para calcular los moles de H₂ consumidos.

7.6. Cálculo de masa del precursor metálico necesaria para síntesis de NPs monometálicas.

Con el propósito de obtener la masa necesaria del precursor Ni(NO₃)₂·6H₂O para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de NiO, se tomó como referencia el trabajo de Kaur, *et al* [23], quienes utilizaron una masa de aproximadamente 1,07g de cloruro de níquel hexahidratado (Ni₂Cl·6H₂O). De esta forma se realizó un ajuste según la masa molar del Ni(NO₃)₂·6H₂O que es igual a 290,83 g/mol y la masa molar Ni₂Cl·6H₂O que es igual a 237,7 g/mol, para obtener la masa necesaria del precursor de níquel (m_p) para producir el doble de material que en el estudio de referencia.

$$m_{p,Ni} = \frac{290,83 \text{ g/mol}}{237,7 \text{ g/mol}} \cdot 1,07 \text{ g} \cdot 2 = 2,6183 \text{ g} \quad (7.2)$$

7.7. Cálculo de masas de precursores metálicos necesaria para síntesis de NPs bimetálicas.

En primer lugar, se calculó la masa molar de la aleación Ni-Nb (MM_{Ni-Nb}), para un contenido másico de X%Nb.

$$MM_{Ni-Nb} = MM_{Ni} \cdot \left(1 - \frac{X}{100}\right) + MM_{Nb} \cdot \frac{X}{100} \quad (7.3)$$

Luego, considerando una masa de producto (m_p) igual a 0,5 g y un rendimiento (η) dl 85%, se

calcula la masa ideal (m_i).

$$m_i = \frac{m_p}{\eta} = \frac{0,5 \text{ g}}{0,85} = 0,5882 \text{ g} \quad (7.4)$$

A partir de la masa molar de los precursores metálicos, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se obtiene una razón másica (y) para la masa del metal presente en cada precursor.

$$y_{\text{Ni}} = \frac{MM_{\text{Ni}}}{MM_{p,\text{Ni}}} = \frac{58,69 \text{ g/mol}}{290,83 \text{ g/mol}} = 0,2018 \quad (7.5)$$

$$y_{\text{Nb}} = \frac{MM_{\text{Nb}}}{MM_{p,\text{Nb}}} = \frac{92,91 \text{ g/mol}}{302,98 \text{ g/mol}} = 0,3066 \quad (7.6)$$

Finalmente, la masa de ambos precursores metálicos (m_p) se calcula como:

$$m_{p,\text{Ni}} = m_i \cdot y_{\text{Ni}} \cdot \left(\frac{1 - X}{100} \right) \quad (7.7)$$

$$m_{p,\text{Nb}} = m_i \cdot y_{\text{Nb}} \cdot \frac{X}{100} \quad (7.8)$$

Tabla 7.9. Masas de precursores metálicos para la síntesis de NPs bimetálicas.

Contenido de Nb [%]	Masa del precursor de Ni [g]	Masa del precursor de Nb [g]
3	2,8275	0,0575
5	2,7692	0,0959
7	2,7109	0,1343

7.8. Difractogramas XRD superpuestos.

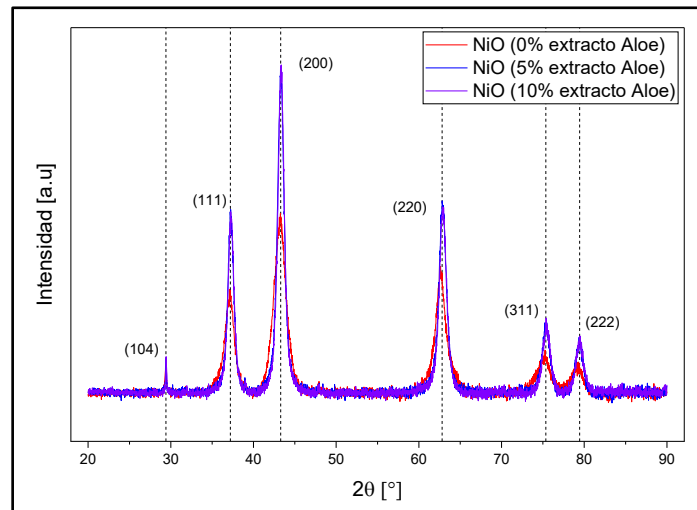


Figura 7.6. Difractogramas XRD de muestras de NiO sintetizadas con diferentes concentraciones de extracto de Aloe vera.

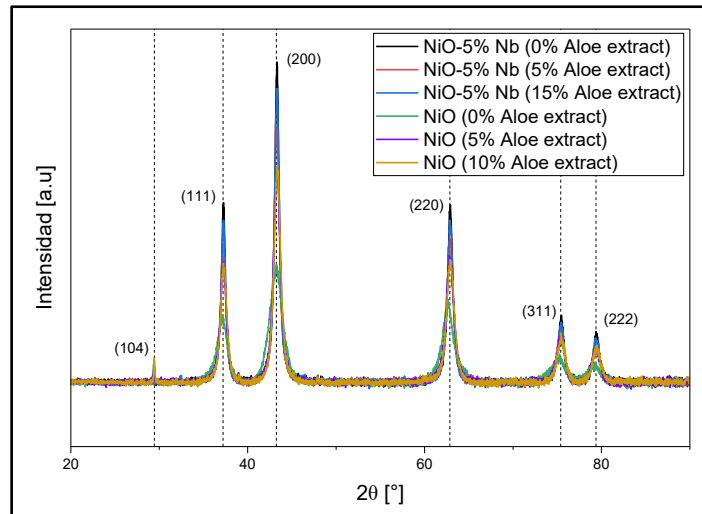


Figura 7.7. Difractogramas XRD de muestras de NiO y NiO-5%Nb sintetizadas con diferentes concentraciones de extracto de Aloe vera.

7.9. Espectroscopias Raman de muestras NiO con diferente contenido de Aloe vera.

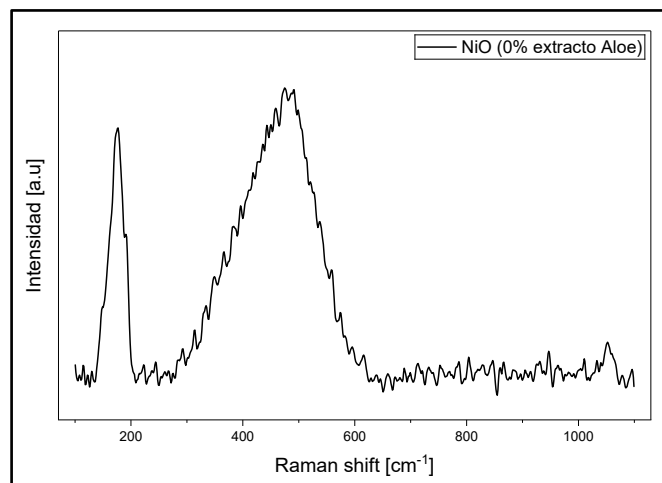


Figura 7.8. Espectroscopía Raman de una muestra de NiO sintetizada con un 0% de extracto de Aloe vera.

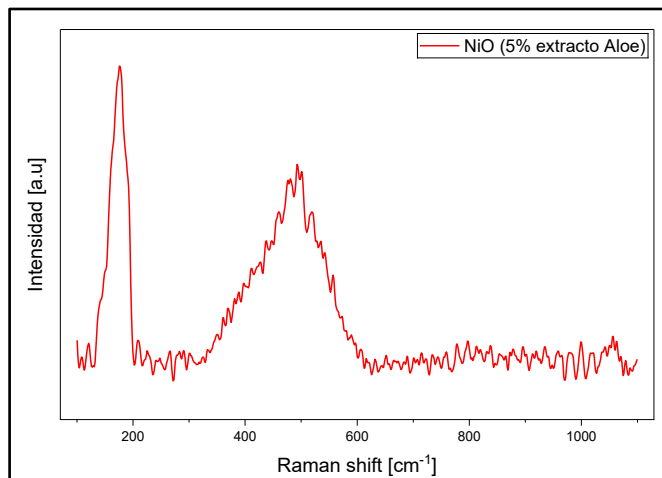


Figura 7.9. Espectroscopía Raman de una muestra de NiO sintetizada con un 5% de extracto de Aloe vera.

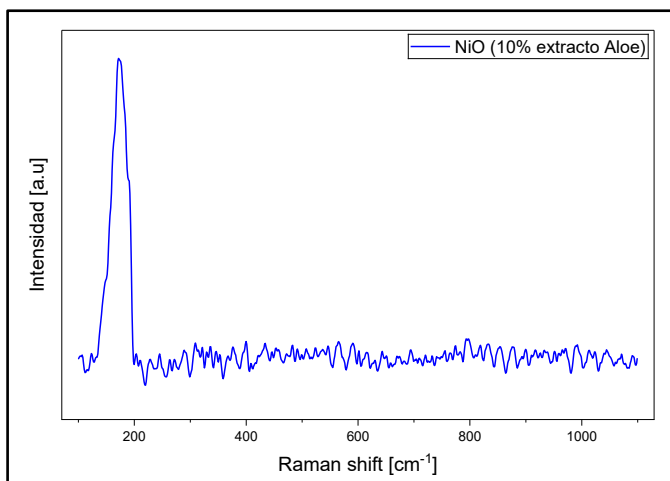


Figura 7.10. Espectroscopía Raman de una muestra de NiO sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera.

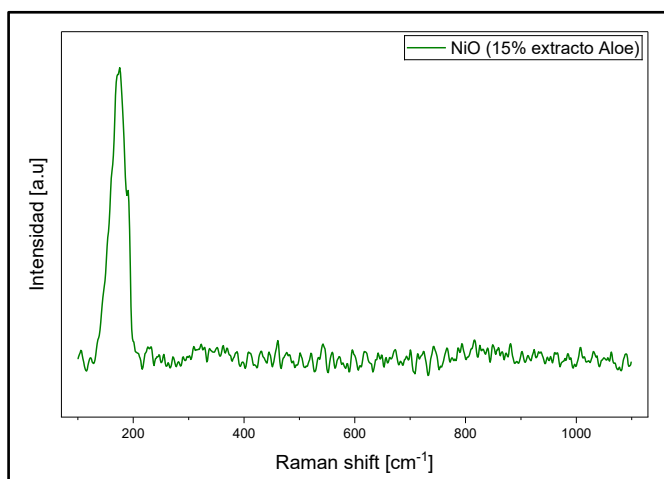


Figura 7.11. Espectroscopía Raman de una muestra de NiO sintetizada con un 15% de extracto de Aloe vera.

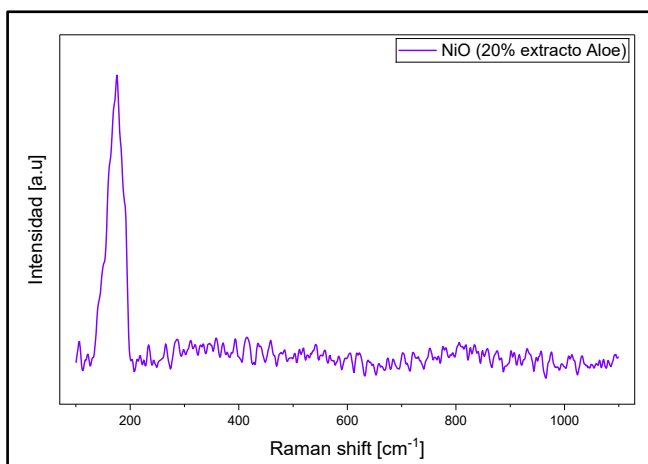


Figura 7.12. Espectroscopía Raman de una muestra de NiO sintetizada con un 20% de extracto de Aloe vera.

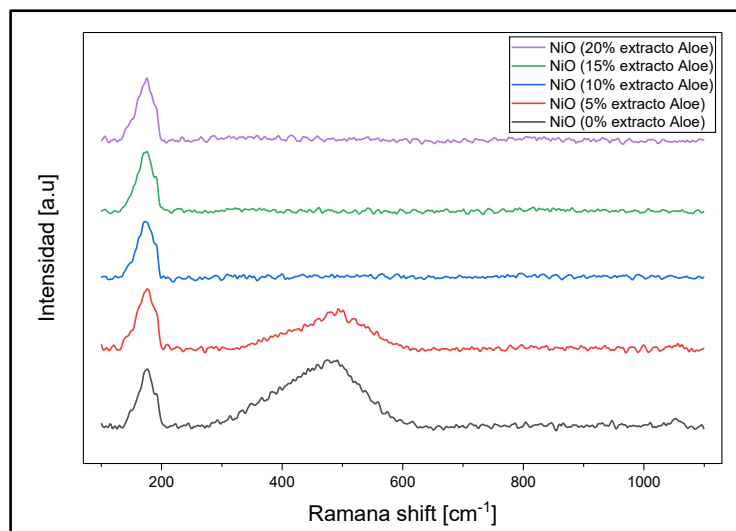


Figura 7.13. Espectros Raman superpuestos de las muestras de NiO con diferente contenido de Aloe vera.

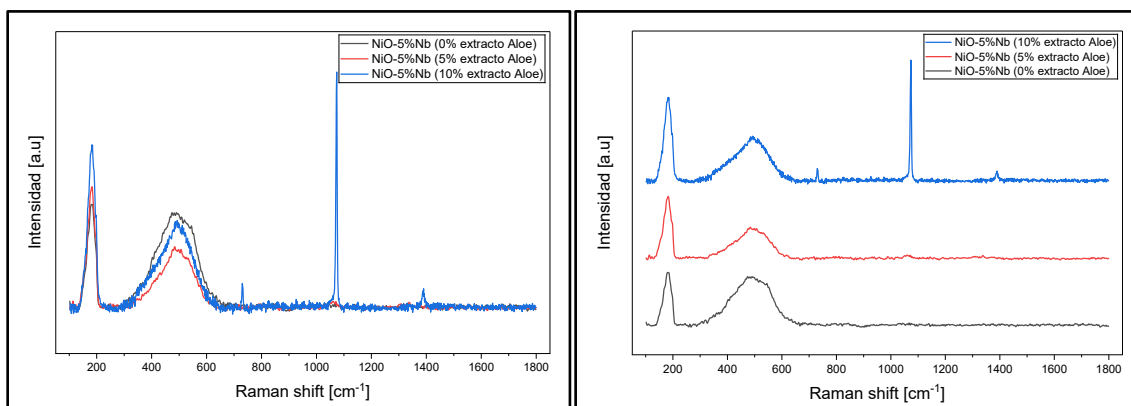


Figura 7.14. Espectros Raman superpuestos de las muestras de NiO-5%Nb con diferente contenido de Aloe vera.

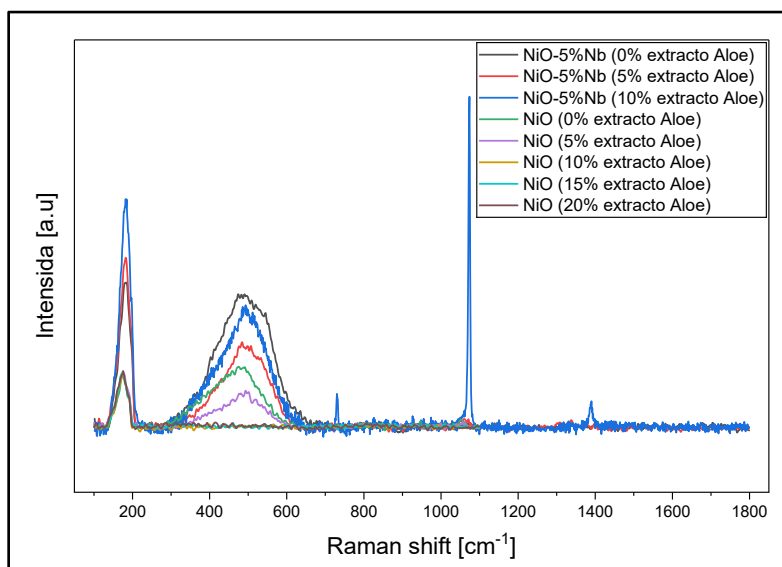


Figura 7.15. Espectros Raman superpuestos de muestras monometálicas y bimetalicas con diferente contenido de Aloe vera.

7.10. Resultados SEM

7.10.1. Micrografías SEM

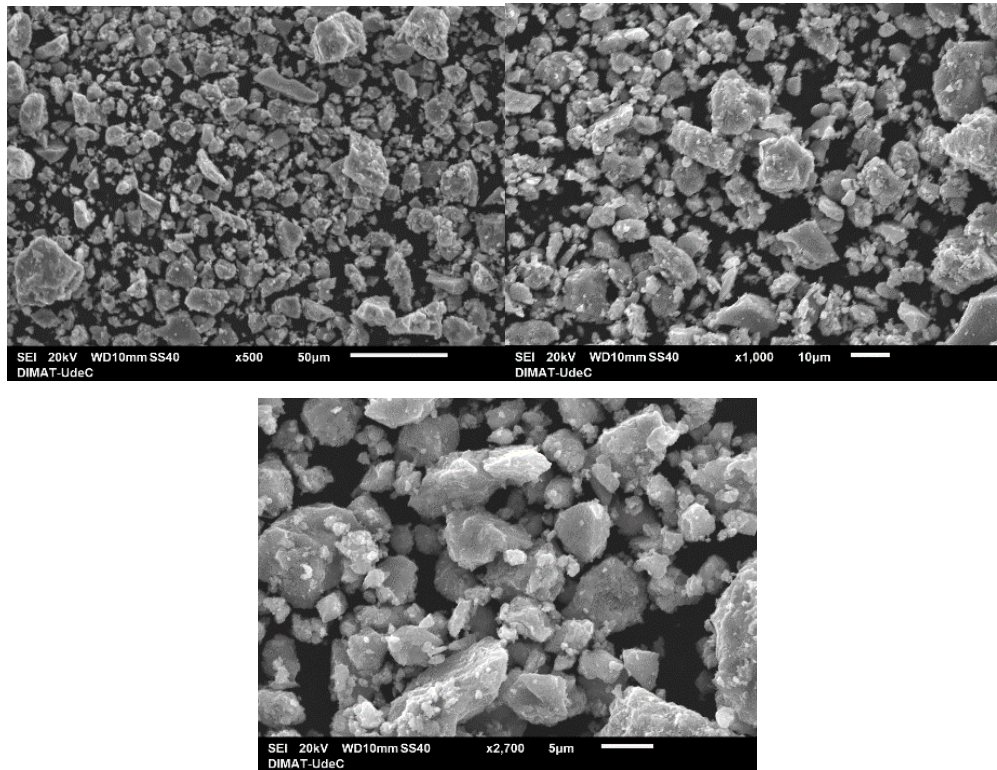


Figura 7.16. Micrografías SEM de una muestra de NiO sintetizada sin extracto de Aloe vera.

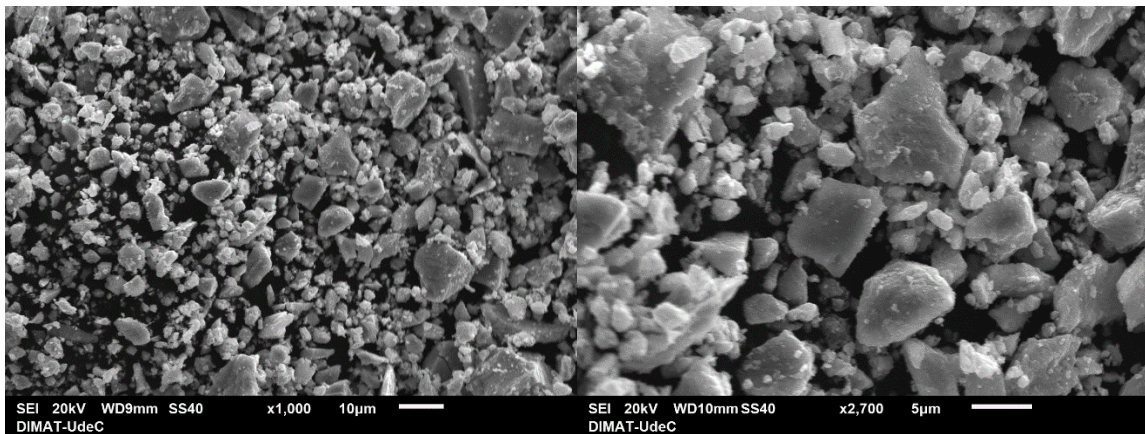


Figura 7.17. Micrografías SEM de una muestra de NiO sintetizada con un 5% de extracto de Aloe vera.

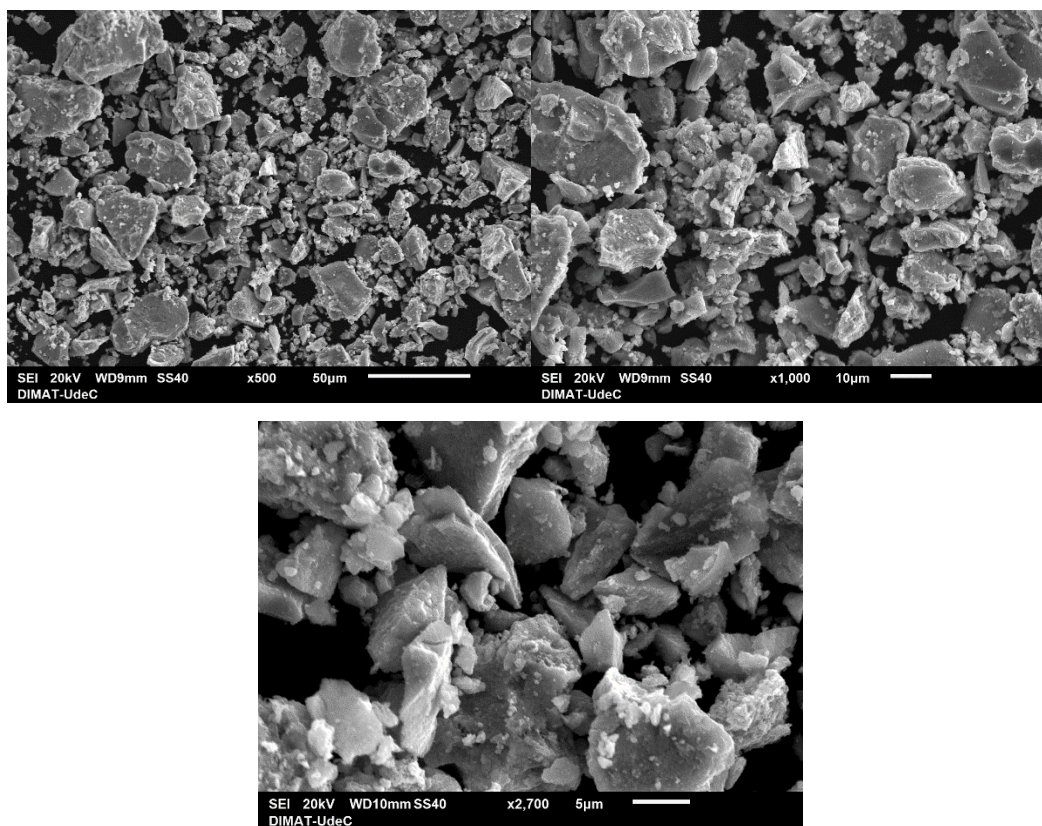


Figura 7.18. Micrografías SEM de una muestra de NiO sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera.

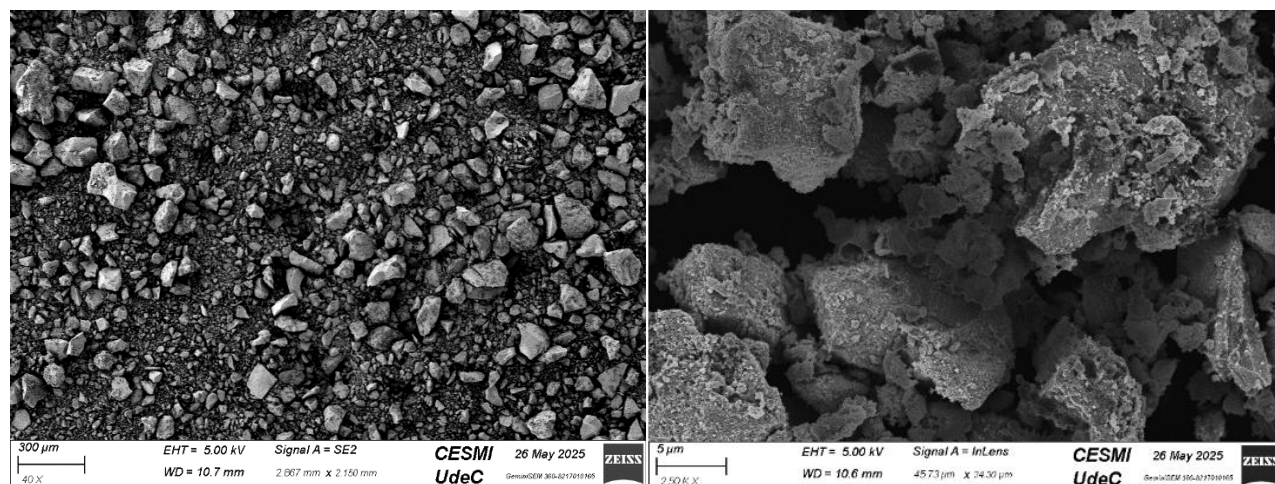


Figura 7.19. Micrografías SEM de una muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 5% de extracto de Aloe vera.

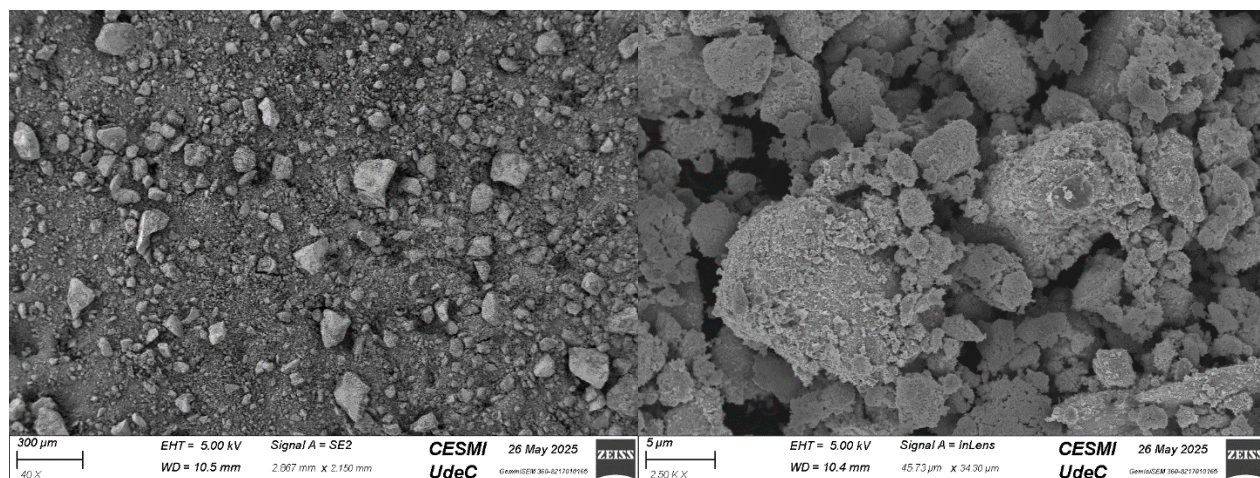


Figura 7.20. Micrografías SEM de una muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera.

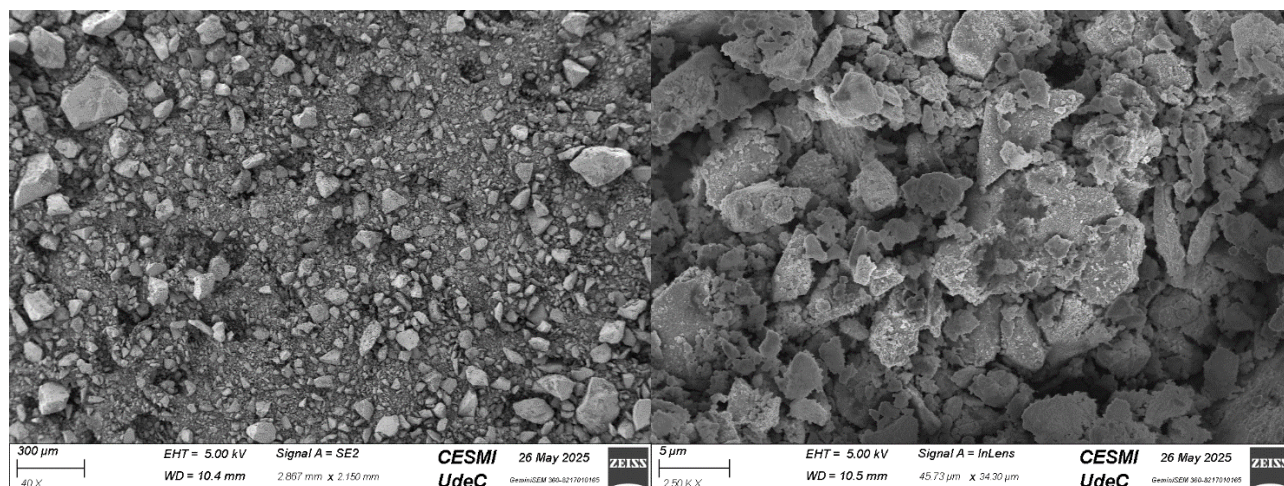
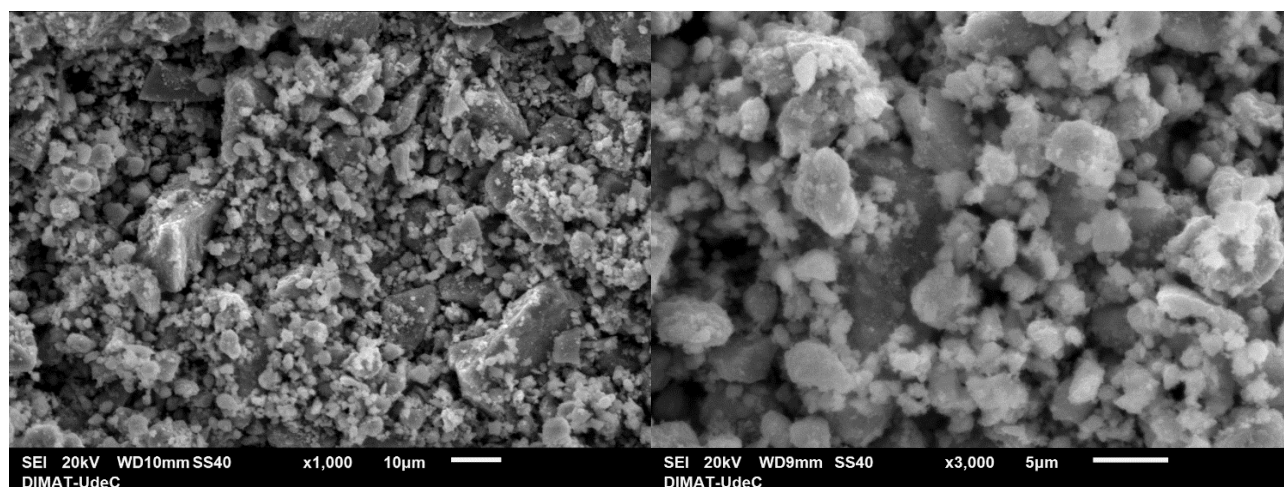


Figura 7.21. Micrografías SEM de una muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 15% de extracto de Aloe vera.



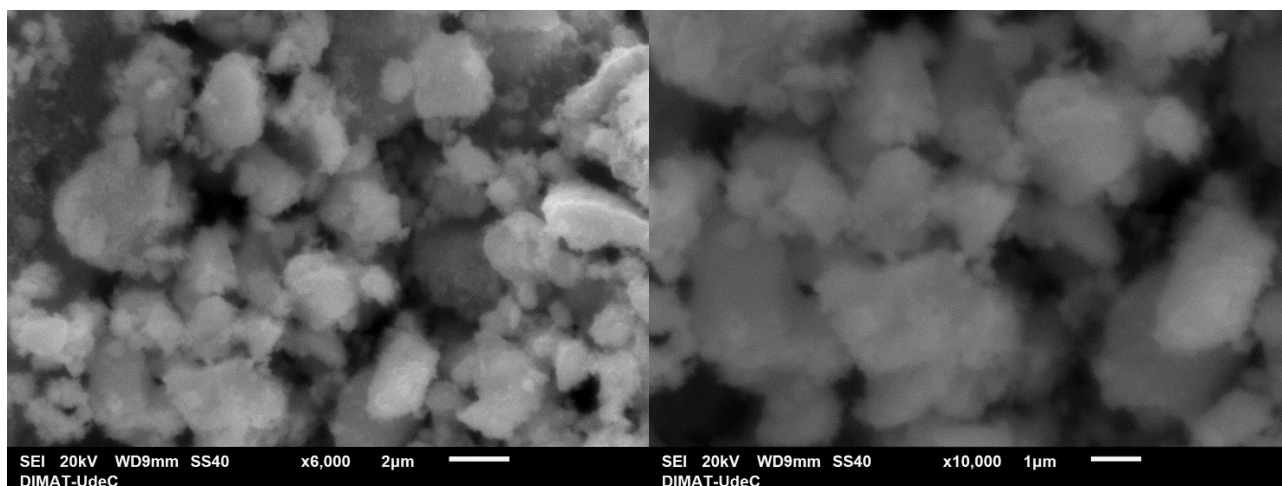


Figura 7.22. Micrografías SEM de una muestra de NiO-3%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera.

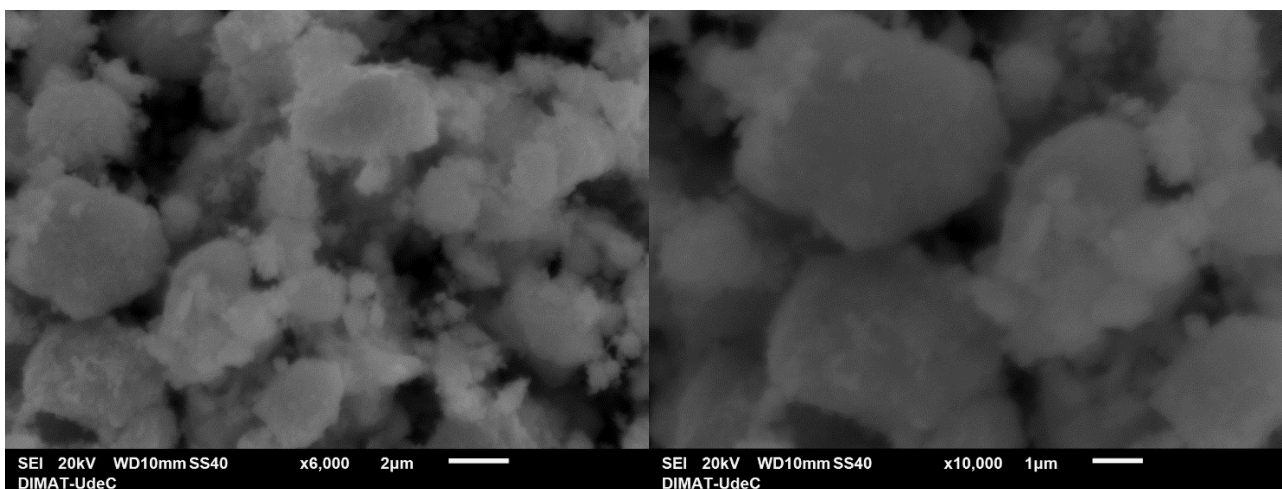
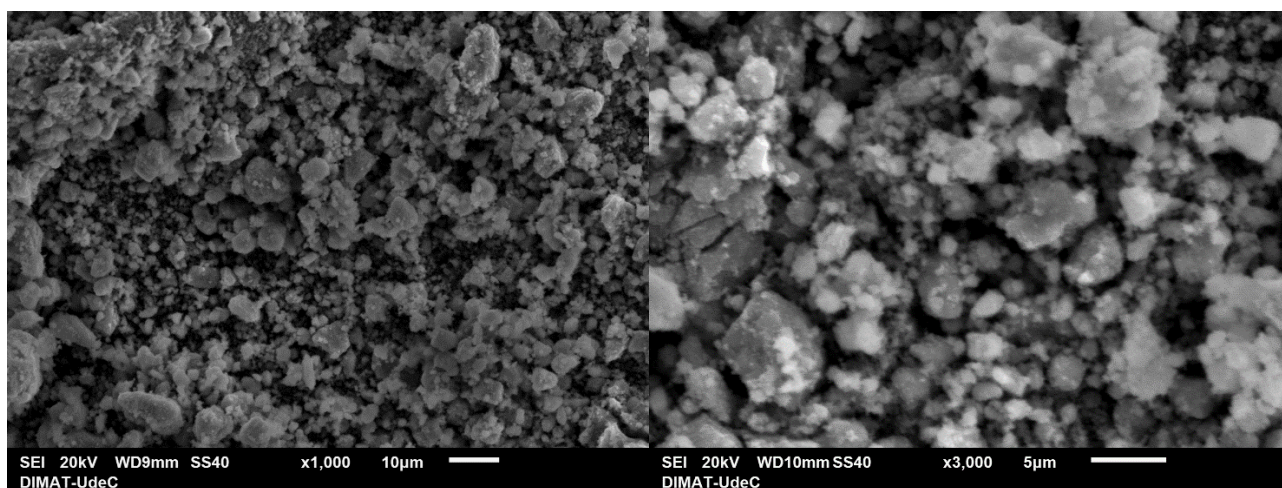


Figura 7.23. Micrografías SEM de una muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera.

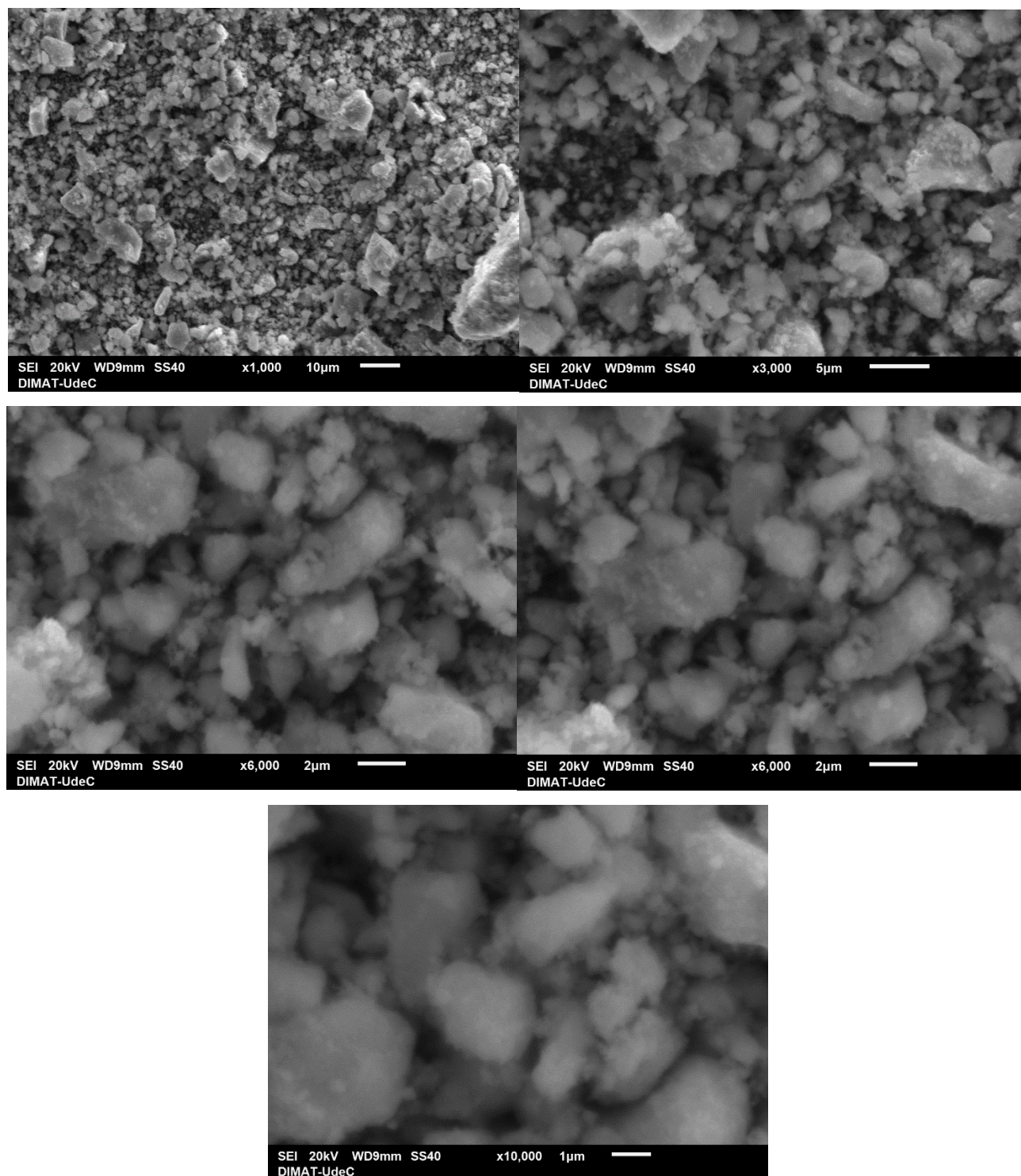


Figura 7.24. Micrografías SEM de una muestra de NiO-7%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera.

7.10.2.Descripción morfológica

En la micrografía SEM de la muestra de NiO sintetizada sin extracto de Aloe vera, encerrado en rojo se observan partículas aglomeradas con superficies rugosas por la presencia de relieves, lo cual indica un pobre control del crecimiento, encerrada en amarillo se observa una zona con partículas de tamaño

mayor (10 μm o más) algo más lisas y con una pequeña cantidad de partículas de tamaño menor (3 μm o menos) sobre estas, encerradas en azul se encuentran partículas con bordes angulosos de tamaño mayor a 10 μm .

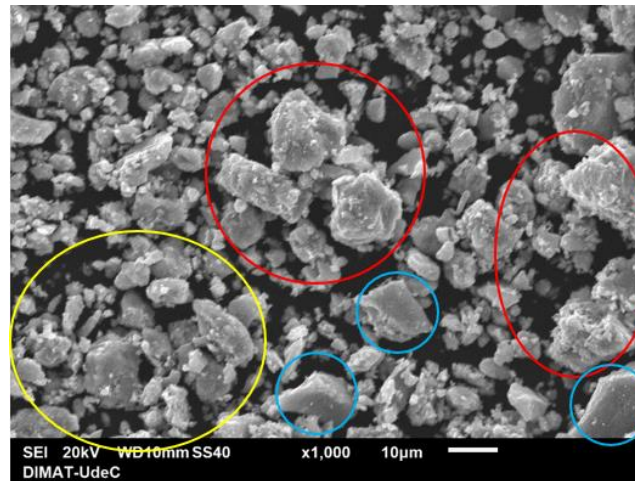


Figura 7.25. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO sintetizada sin extracto de Aloe vera.

En la micrografía SEM de la muestra de NiO sintetizada con un 5% de extracto de Aloe vera, encerrado en rojo se observan partículas con superficies más lisas y planas que para la muestra sintetizada sin extracto de Aloe vera, lo cual indica una mejora en el control del crecimiento de las partículas, pero la morfología general sigue siendo irregular, encerrada en amarillo se observa una pequeña cantidad de partículas de menor tamaño sobre las superficies más suaves/lisas, encerradas en azul se observan partículas de tamaño mayor a 10 μm , las cuales se pueden encontrar con menor frecuencia que en la muestra sintetizada sin extracto de Aloe vera.

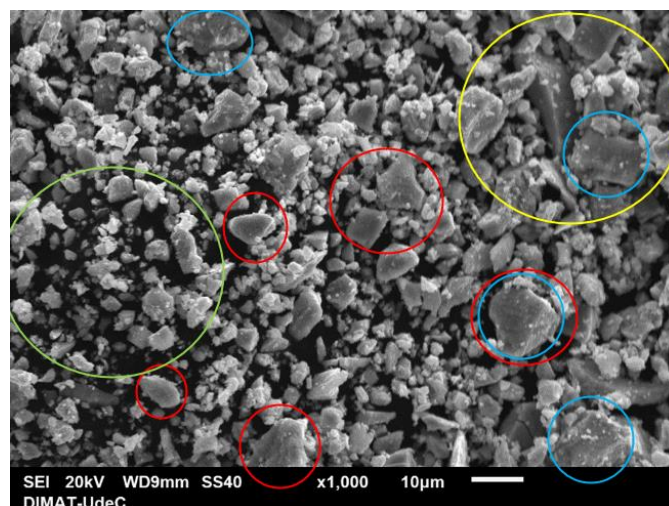


Figura 7.26. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO sintetizada con un 5% de extracto de Aloe vera.

En la micrografía SEM de la muestra de NiO sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera, encerrado en rojo se observan partículas con superficies lisas y planas, lo cual indica una mejora en

el control del crecimiento de las partículas, pero la morfología general aún sigue siendo irregular, encerradas en amarillo se observa gran cantidad de partículas de menor tamaño sobre las superficies más suaves/lisas y también de forma independiente, encerradas en azul se observa una cantidad importante de partículas de tamaño menor a $3\ \mu\text{m}$ sobre las superficies suaves de las partículas de mayor tamaño, encerradas en color verde se puede observar una organización jerárquica de partículas grandes formadas por la aglomeración menos compacta de partículas más pequeñas.

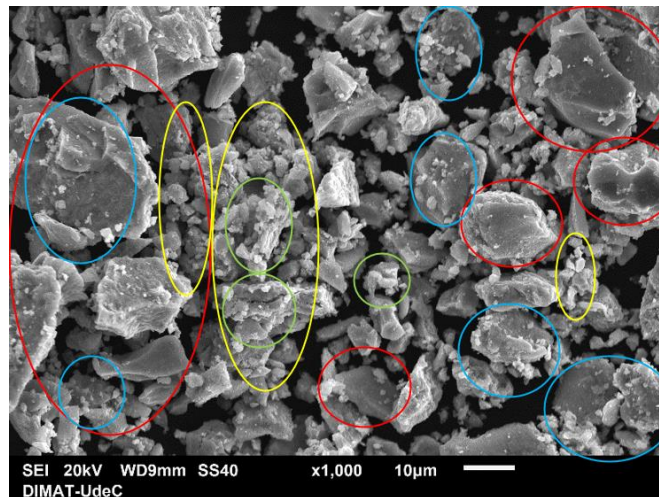


Figura 7.27. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera.

En la micrografía SEM de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 5% de extracto de Aloe vera, encerrado en rojo, se observan aglomeraciones de tamaño superior a $10\ \mu\text{m}$ con forma irregular y textura granular en su superficie, encerradas en amarillo se observa gran cantidad de partículas de menor tamaño sobre las superficies, encerradas en verde se observa que las partículas grandes presentan una textura fragmentada y porosa.

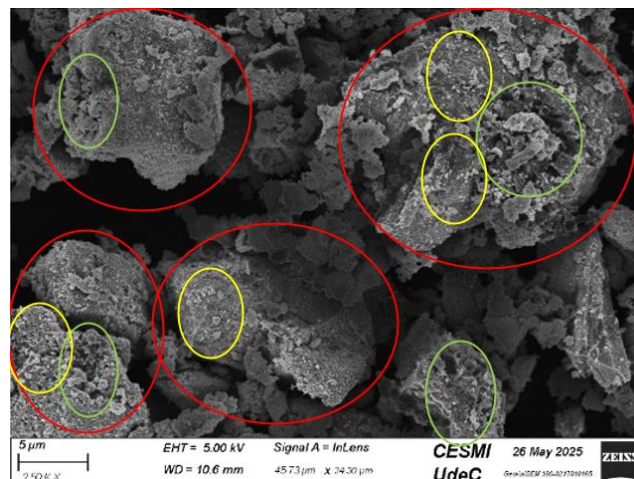


Figura 7.28. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 5% de extracto de Aloe vera.

En la micrografía SEM de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera,

encerrado en rojo, se observan partículas con forma más redondeada, encerradas en azul se observan conglomerados de partículas cuya superficie esta cubierta por gran cantidad de partículas de tamaño submicrométrico, encerradas en amarillo se observan partículas con menos protuberancias y gránulos en superficie, dando un aspecto más liso.

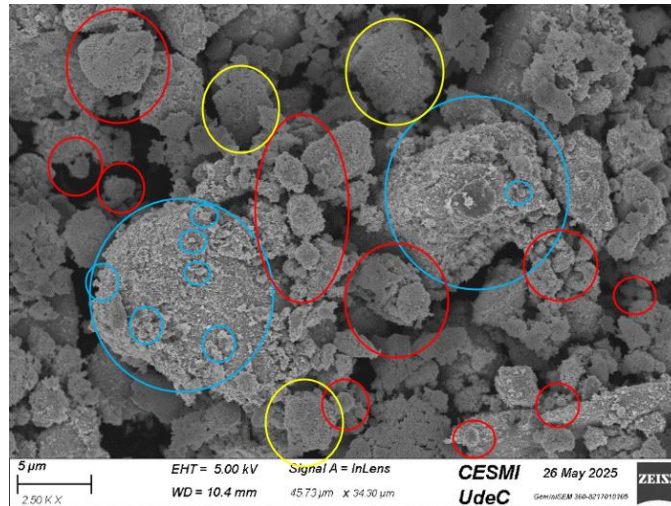


Figura 7.29. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera. En la micrografía SEM de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 15% de extracto de Aloe vera, encerrado en rojo, se observan aglomeraciones de tamaño superior a 10 μm , con forma irregular, superficie rugosa por presencia de protuberancias, encerradas en amarillo se observan partículas de tamaño submicrométrico sobre las aglomeraciones, encerrada en verde se observa sinterización de partículas.

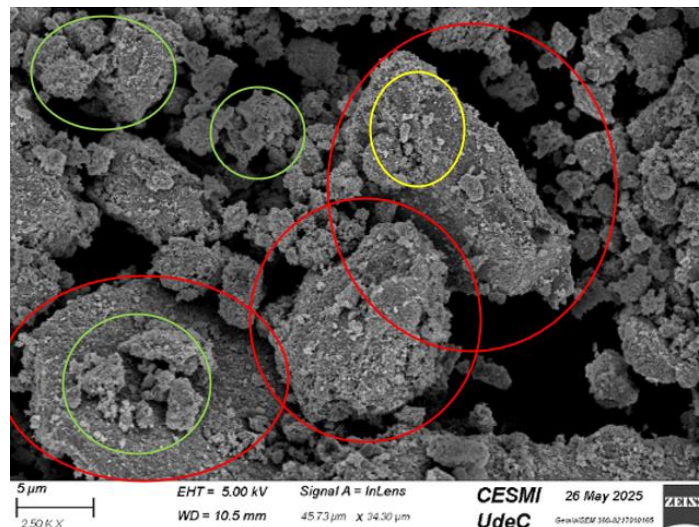


Figura 7.30. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 15% de extracto de Aloe vera. En la micrografía SEM de la muestra de NiO-3%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera, encerrado en rojo, se observan aglomerados de tamaño menor a 5 μm formados por partículas de

tamaño submicrométrico, encerradas en amarillo se observan partículas con superficie rugosa y relieves, se observa también que coexisten de forma independiente gránulos de tamaño submicrométrico (encerrados en color azul) con granos de tamaño cercano a 5 μm (encerrados en color naranja), mientras que las flechas verdes indican cuellos de sinterización.

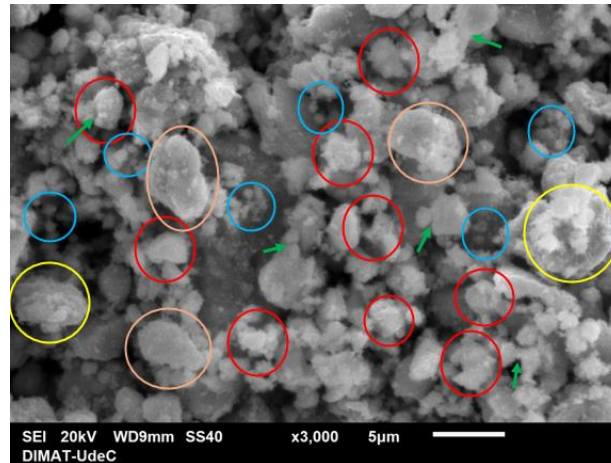


Figura 7.31. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO-3%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera. En la micrografía SEM de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera, encerrado en rojo, se observan aglomerados compactos de tamaño cercano a 5 μm cubiertos por partículas de tamaño menor a 2 μm , encerradas en amarillo se observan aglomeraciones con superficie más lisa y menos relieve que la muestra con un 3%Nb, pero de forma similar a esta se observa también que coexisten gránulos de tamaño submicrométrico (encerrados en color azul) con granos de tamaño cercano a 5 μm (encerrados en color naranja), las flechas verdes indican cuellos de sinterización más anchos que para la muestra con 3%Nb.

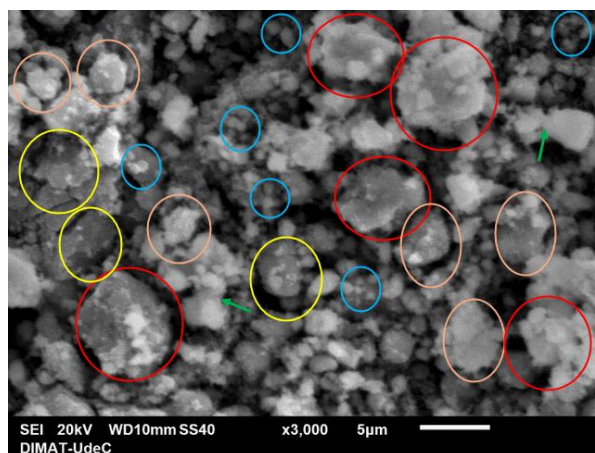


Figura 7.32. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO-5%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera. En la micrografía SEM de la muestra de NiO-7%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera, encerrado en rojo, se observa una cantidad reducida de partículas de tamaño mayor o igual a 5 μm ,

encerradas en amarillo se observan conjuntos de partículas con límites difusos, lo cual indica una mayor coalescencia que las muestras anteriores, por otro lado en color azul se encierran dominios de partículas submicrométricas con ausencia de aglomeración, en color verde se encierran partículas de tamaño submicrométrico que decoran partículas de mayor tamaño.

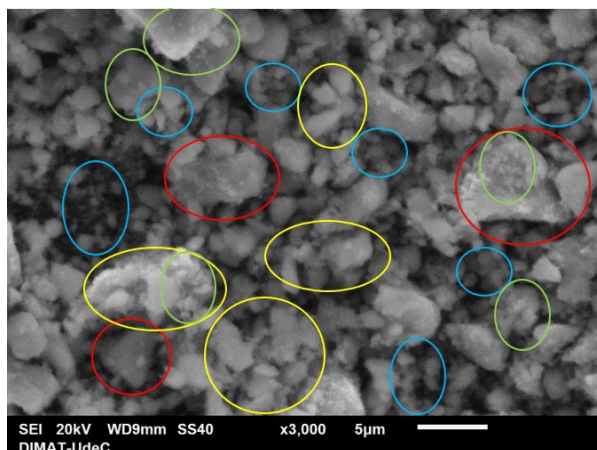


Figura 7.33. Observaciones morfológicas de la muestra de NiO-7%Nb sintetizada con un 10% de extracto de Aloe vera. En la figura 7.34 se presentan 4 micrografías SEM, la figura 7.34.a corresponde a una muestra de NiO sintetizada utilizando la primera iteración de la metodología de síntesis de NPs monometálicas de NiO pero sin extracto de Aloe vera, la figura 7.34.b corresponde a una muestra de NiO sintetizada utilizando la primera iteración de la metodología de síntesis de NPs monometálicas con un 10% de extracto de Aloe vera, la figura 7.34.c corresponde a una muestra de NiO-5%Nb sintetizada utilizando la segunda iteración de la metodología de síntesis de NPs bimetalicas (aumento de pH en solución, cambio de CTAB a PVP40 como agente surfactante, aumento de temperatura de calcinación) con un 10% de Aloe vera, la figura 7.34.d corresponde a una muestra sintetizada NiO-5%Nb sintetizada con un 10% de Aloe vera utilizando la segunda iteración de la metodología de síntesis de NPs bimetalicas pero con un aumento en la velocidad de agitación durante la síntesis. Se puede observar como progresa la morfología de las muestras en términos de una disminución de la aglomeración, uniformidad de tamaños y de morfología, obteniendo partículas mas redondeadas en las figuras 7.34.c y 7.34.d. con una predominancia de partículas de tamaño submicrométrico.

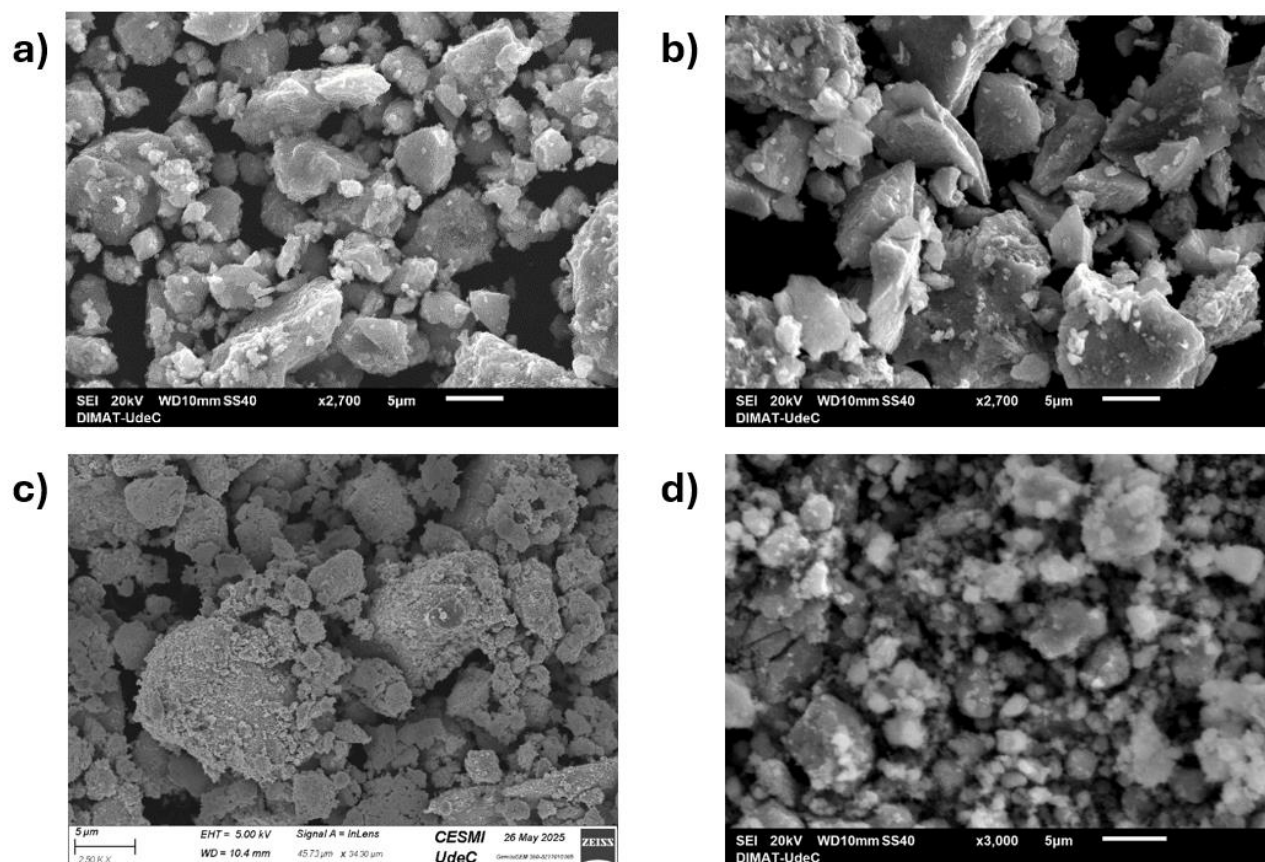


Figura 7.34. Micrografías SEM de muestras sintetizadas con diferentes condiciones de síntesis.

7.11. Resultados LSV para zona anódica (OER)

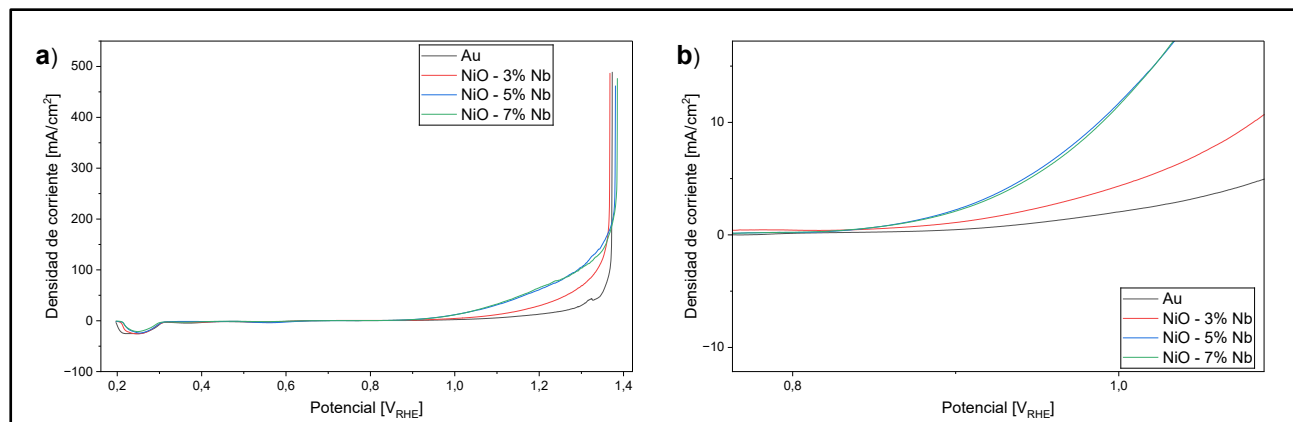


Figura 7.35. (a) Voltametría de Barrido Lineal (LSV) realizadas para cuatro electrodos de oro serigráfico, uno sin recubrimiento y tres con recubrimiento de NiO – 3% Nb, NiO – 5% Nb y NiO – 7% Nb, en una solución 0,1M KOH saturada previamente con O₂. (b) Zoom entre 0,8 y 1,1 V_{RHE} donde las curvas cambian su pendiente.

Tabla 7.10. Sobrepotenciales de iniciación y densidad de corriente límite extraídos de LSV para la zona anódica.

Material del electrodo	E_{0A} [V _{RHE}]	J_{LA} [mA/cm ²]
Au	0,8768	488,6

Au/NiO - 3%Nb	0,8539	486,6
Au/NiO - 5%Nb	0,8275	461,7
Au/NiO - 7%Nb	0,8275	476,4

La tabla 7.10 muestra que el menor sobrepotencial de inicio (E_{0A}) para la zona anódica se registró para los electrodos recubiertos con NiO y dopados con un 5% y 7% de Nb, seguidos por el electrodo Au/NiO – 3%Nb y por último el electrodo de Au sin recubrimiento, por lo tanto, los electrocatalizadores sintetizados favorecen la cinética de las reacciones redox en un entorno de OER y medio alcalino, ya que los electrodos que presentan este recubrimiento requieren una menor energía para permitir la transferencia de electrones, e iniciar las reacciones redox. También se extrajo del gráfico el corriente límite (J_{LA}) de cada electrodo, la cual indica la capacidad máxima de oxidación de OH^- controlada por difusión, y para los electrodos estudiados J_{LA} se ordena de menor a mayor como: 5%Nb < 7%Nb < 3%Nb < Au, por lo tanto, al recubrir el electrodo con NiO dopado con Nb, se reduce la capacidad del electrodo para oxidar OH^- de forma eficiente, lo cual se puede atribuir a una mayor dificultad para transportar OH^- hacia los sitios activos.