



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería – Doctorado en Energías

Evaluación del desempeño electroquímico de electrocatalizadores basados en metales de transición para potenciales aplicaciones energéticas

Tesis de doctorado presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Doctora en Energías

POR

Claudia Jeannette Garces Barria

Profesor guía: Dr. Felipe Abner Sanhueza Gómez

Profesora Co-guía: Dra. Tatiana María Bustamante Betancur

Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

CONCEPCIÓN – CHILE

agosto, 2026

Derechos de autor

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

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi esposo, Francisco, por el amor y la paciencia infinita que me has brindado durante estos años de doctorado; tu apoyo incondicional me dio las fuerzas necesarias para no flaquear. A mis dos hijas gatunas, Siggy y Ámbar, quienes me acompañaron con ternura durante las largas noches de estudio y escritura. A mi madre Marcela y mi hermana Daniela, por darme ánimos a su manera y apoyarme en esta decisión. Agradezco también a mis futuros suegros, Pilar y Jaime, por su preocupación constante y el cariño entregado cuando más lo necesitaba. A mi cuñada Rosita, por ser siempre una excelente compañía para conversar. A mi amigo Manuel, quien con su humor y retos oportunos me impidió abandonar el proceso. Finalmente, a María José y Pablo, amigos excepcionales que, a pesar de la distancia, estuvieron presentes con sus consejos y compañía en nuestras onces virtuales.

A mis profesores tutores, Dra. Tatiana Bustamante y Dr. Felipe Sanhueza, quienes me apoyaron en lo técnico, académico y en lo personal. Al Profesor Duncan H. Gregory, quien amablemente me acogió y apoyó durante mi pasantía en la Universidad de Glasgow.

A la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), a través de la beca N° 21211850, el proyecto de Tesis de Doctorado en el Sector Productivo TDP220009, y el FONDECYT de Iniciación N°11240126, gracias a los cuales obtuve financiamiento para desarrollar este trabajo.

A mis colegas de la CCHEN, Luis, Valentina, Gisel, Sebastián y Julio, gracias por apoyarme en la última etapa de mi tesis, con las risas, canciones de Cristian Castro, bailes y el ánimo constante.

Finalmente, agradezco a Dios por darme la entereza y acompañarme siempre en cada paso que doy.

“El conocimiento no descansa solo sobre la verdad, sino también sobre el error.”

Carl Jung

“Intentamos demostrar que estamos equivocados lo antes posible,
porque solo así podremos progresar.”

Richard Feynman

Resumen

La búsqueda de electrocatalizadores eficientes y de bajo costo para la disociación electroquímica del agua es fundamental para el desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles, como electrolizadores. En este trabajo se investigó el desempeño electroquímico de electrocatalizadores a base de metales de transición, en específico, hierro (Fe), níquel (Ni) y cobalto (Co), en las reacciones de evolución de hidrógeno y de oxígeno. El objetivo era evaluar el efecto de la selenización, la incorporación de soporte de óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (N-rGO), y la proporción de Fe/Co en la actividad electrocatalítica de los materiales en estudio.

Se determinaron las condiciones de síntesis que favorecieron modificaciones estructurales en los electrocatalizadores. Para ello, se siguió la metodología de síntesis de combustión en solución, utilizando precursores de Fe, Ni y Co junto con glicina como combustible, obteniéndose materiales con morfología tipo esponja, altamente porosas. Así, se generaron tres familias de materiales: óxidos de Fe, Ni y Co, seleniuros de Fe, Ni y Co, y óxidos de Fe, Ni y Co soportados en N.rGO. Estos materiales fueron caracterizados física y químicamente, cuyos resultados confirmaron que los materiales fueron, efectivamente, modificados mediante selenización e incorporación de soporte de N-rGO. Posteriormente, se evaluó su desempeño electroquímico para las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno.

Estas evaluaciones electroquímicas en medio alcalino (NaOH 1 M) revelaron una especialización de los electrocatalizadores dependiente de la modificación química recibida: los óxidos de Fe, Ni y Co mostraron desempeños deficientes en ambas reacciones. Sin embargo, la familia de los seleniuros, particularmente los electrocatalizadores FeNiCoSe y FeNiCo₂Se, exhibieron selectividad hacia la reacción de evolución de oxígeno, demostrando un desempeño prometedor. Por otro lado, la familia de óxidos de Fe, Ni y Co soportados en N-rGO, específicamente FeNiCo/N-rGO y Fe₂NiCo₂/N-rGO, exhibieron rendimiento destacable en la reacción de evolución de hidrógeno.

En conclusión, los resultados validan que la modificación estructural permite modular la actividad electrocatalítica para reacciones energéticas específicas. Este trabajo establece una base conceptual robusta para el diseño de electrocatalizadores no nobles, aportando criterios concretos para la optimización de materiales en dispositivos de conversión de energía.

Abstract

The search for efficient and low-cost electrocatalysts for electrochemical water splitting is fundamental for the development of sustainable energy technologies, such as electrolyzers. This work investigates the electrochemical performance of transition metal-based electrocatalysts, specifically iron (Fe), nickel (Ni), and cobalt (Co), in the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and the Oxygen Evolution Reaction (OER). The objective was to evaluate the effects of selenisation, the incorporation of a nitrogen-doped reduced graphene oxide (N-rGO) support, and the Fe/Co ratio on the electrocatalytic activity of the studied materials.

Synthesis conditions that favoured structural modifications in the electrocatalysts were determined. To achieve this, a solution-combustion synthesis methodology was followed, using Fe, Ni, and Co precursors along with glycine as fuel, resulting in highly porous, sponge-like morphologies. Consequently, three families of materials were generated: Fe, Ni, and Co oxides; Fe, Ni, and Co selenides; and Fe, Ni, and Co oxides supported on N-rGO. Physical and chemical characterization confirmed that the materials were effectively modified through selenization and the incorporation of the N-rGO support. Subsequently, their electrochemical performance for HER and OER was evaluated.

These electrochemical evaluations in alkaline medium (1 M NaOH) revealed a specialization of the electrocatalysts depending on the chemical modification received: Fe, Ni, and Co oxides showed poor performance in both reactions. However, the selenide family, particularly the FeNiCoSe and FeNiCo₂Se electrocatalysts, exhibited selectivity toward the Oxygen Evolution Reaction, demonstrating promising performance. On the other hand, the family of Fe, Ni, and Co oxides supported on N-rGO, specifically FeNiCo/N-rGO and Fe₂NiCo₂/N-rGO, exhibited remarkable performance in the Hydrogen Evolution Reaction.

In conclusion, the results validate that the structural modifications proposed allows for the modulation of catalytic activity for specific energy reactions. This work establishes a robust conceptual framework for the design of non-noble

electrocatalysts, providing concrete criteria for material optimization in energy conversion devices.

Tabla de contenido

Capítulo I: Introducción	1
Capítulo II: Estado del Arte	5
1. Reacciones electroquímicas clave: HER y OER	5
2.1. Introducción	5
2.2. Reacción de evolución de hidrógeno (HER)	10
2.3. Reacción de evolución de oxígeno (OER)	13
2.4. Parámetros electroquímicos relevantes en electrocatalizadores para HER y OER	16
3. Electrocatalizadores de metales de transición para disociación del agua	22
3.1. Calcogenuros como Electrocatalizadores para disociación del agua en medio alcalino	22
3.1.1. Calcogenuros como electrocatalizadores para reacción de evolución de hidrógeno	23
3.1.2. Calcogenuros como electrocatalizadores para reacción de evolución de oxígeno	25
4. Matrices de carbono dopadas con heteroátomos como soporte catalítico	30
4.1. Modulación electrónica mediante el dopaje con heteroátomos	30
4.2. Aplicaciones en la disociación del agua en medio alcalino	33
4.3. Estructuras tipo grafeno	35
5. Métodos de Síntesis y Propiedades Morfológicas	39
5.1. Síntesis de calcogenuros de Fe, Ni y Co	39
5.2. Síntesis de electrocatalizadores en soportes de carbono dopado con nitrógeno	43
5.3. Método de síntesis por combustión en solución	48
5.3.1. Definición y descripción general	48
5.3.2. Historia del método	50
5.3.3. Fundamentos químicos	50
Capítulo III: Hipótesis y Objetivos	59
1. Justificación del estudio	59
2. Hipótesis	59

3. Objetivos	60
2.1. Objetivo General	60
2.2. Objetivos Específicos	60
4. Alcance de la investigación	60
Capítulo IV: Metodología experimental	62
1. Materiales y reactivos	62
2. Obtención de estructuras de GO, rGO y N-rGO	62
2.1. Síntesis de óxido de grafeno (GO)	62
2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO)	63
2.3. Síntesis de óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (N-rGO)	63
3. Síntesis de nanopartículas de Fe, Ni y Co	65
3.1. Método de combustión en solución para síntesis de óxidos de Fe, Ni y Co	65
3.2. Obtención de electrocatalizadores de seleniuros	67
3.3. Obtención de electrocatalizadores soportados en N-rGO	69
4. Técnicas de caracterización física y química	71
4.1. Difracción de rayos X (XRD)	71
4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	74
4.3. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)	76
4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	76
4.5. Reducción a temperatura programada (TPR)	78
4.6. Análisis termogravimétrico	79
4.7. Espectroscopía de Raman	80
4.8. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	80
5. Técnicas de caracterización electroquímicas	82
5.1. Configuración de la celda electroquímica	82
5.2. Voltametría cíclica (CV)	87
5.3. Voltametría de barrido lineal (LSV)	90
5.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	91
5.5. Ensayos de estabilidad	97
Capítulo V: Resultados Obtenidos	98
1. Caracterización de GO, rGO y N-rGO	98
1.1. Difracción de rayos X	98

1.2.	Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía.....	99
1.4.	Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial	103
1.5.	Espectroscopía de Raman	105
2.	Obtención de nanopartículas de Fe, Ni y Co y su modificación mediante incorporación de Se y soporte en N-rGO.....	107
2.1.	Óxidos de Fe, Ni y Co obtenidos mediante combustión en solución .	107
2.1.1.	Difracción de Rayos X.....	107
2.1.2.	Cálculo de temperatura de Llama Adiabática	112
2.1.3.	Microscopía Electrónica de Barrido y Composición Elemental Mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía.....	114
2.1.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión	118
2.1.5.	Reducción a temperatura controlada	120
2.2.	Electrocatalizadores de seleniuros	123
2.2.1.	Difracción de rayos X	123
2.2.2.	Microscopía electrónica de barrido y Composición Elemental Mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía.....	134
2.2.3.	Microscopía electrónica de transmisión	140
2.3.	Electrocatalizadores soportados en N-rGO	143
2.3.1.	Difracción de Rayos X.....	143
2.3.2.	Microscopía electrónica de barrido y Composición Elemental Mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía.....	151
2.3.3.	Microscopía electrónica de transmisión	155
2.3.4.	Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial	157
2.3.5.	Reducción a temperatura controlada	160
3.	Desempeño electroquímico en HER y OER	163
3.1.	Evaluación del comportamiento electroquímico en HER y OER mediante Voltametría de Barrido Lineal (LSV)	163
3.1.1.	Evaluación del desempeño en HER.....	163
3.1.2.	Evaluación del desempeño en OER.....	168
3.2.	Cálculo de área electroquímicamente activa a partir de voltametría cíclica para HER y OER.....	171
3.2.1.	Pt/C y RuO ₂	171

3.2.2.	Electrocatalizadores de seleniuros	172
3.2.3.	Electrocatalizadores soportados en N-rGO	175
3.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicada a HER y OER	179
3.3.1.	Aplicación de corrección de caída óhmica (jR).....	179
3.3.2.	Espectroscopía de impedancia electroquímica en HER.....	183
3.3.3.	Espectroscopía de impedancia electroquímica en OER	188
3.4.	Pruebas de durabilidad aceleradas (ADT).....	193
4.	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	195
4.1.	FeNiCoSe.....	196
4.2.	FeNiCo ₂ Se.....	198
4.3.	FeNiCo/N-rGO	203
4.4.	Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	205
Capítulo VI:	Discusiones	210
Capítulo VII:	Conclusiones	218
Referencias		220
ANEXOS		255

Listado de Tablas

Tabla 1: Reacciones de disociación de agua en el cátodo en medio alcalino	11
Tabla 2: Reacciones de disociación de agua en el ánodo en medio alcalino.	14
Tabla 3: Parámetros electroquímicos relevantes en la evaluación de electrocatalizadores para HER y OER.	21
Tabla 4: Oxidantes y combustibles más utilizados en síntesis por combustión. ...	53
Tabla 5: Familias de electrocatalizadores sintetizados.	70
Tabla 6: Fases y sus referencias utilizadas en el refinamiento de Rietveld.	73
Tabla 7: Condiciones experimentales de medición para determinación de C_{dl} y ECSA en los materiales estudiados.	90
Tabla 8: Composición elemental de GO y N-rGO a partir de espectros EDS.	101
Tabla 9: Resultados del refinamiento de Rietveld de los óxidos de Fe, Ni y Co.	110
Tabla 10: Composición elemental estimada mediante el refinamiento de Rietveld de los óxidos de Fe, Ni y Co.	111
Tabla 11: Tamaños de cristalito por fase refinada de los electrocatalizadores de óxidos de Fe, Ni y Co.	112
Tabla 12: Entalpías de formación estándar y capacidades caloríficas de los compuestos considerados en el cálculo de la temperatura de llama adiabática.	113
Tabla 13: Temperaturas de llama adiabática (AFT) calculadas en condiciones ideales mediante Google Colaboratory.	114
Tabla 14: Composición elemental de los óxidos de Fe, Ni y Co preparados por combustión en solución obtenida mediante EDS.	117
Tabla 15: Resultados del refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co.	125
Tabla 16: Composición elemental estimada mediante el refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co.	125
Tabla 17: Tamaños de cristalito por fase refinada de los electrocatalizadores de las aleaciones de Fe, Ni y Co.	126
Tabla 18: Resultados del refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co selenizadas.	131

Tabla 19: Composición elemental estimada mediante el refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co selenizadas.	132
Tabla 20: Tamaños de cristalito por fase refinada de los electrocatalizadores de aleaciones de Fe, Ni y Co selenizadas.	133
Tabla 21: Composición elemental de las aleaciones de Fe, Ni y Co reducidas en atmósfera de H ₂ puro.	136
Tabla 22: Composición elemental de las nanopartículas de Fe, Ni y Co preparados por combustión en solución reducidas y selenizadas.	140
Tabla 23: Resultados del refinamiento de Rietveld de los electrocatalizadores soportados en N-rGO.	146
Tabla 24: Composición elemental estimada mediante el refinamiento de Rietveld de los óxidos de Fe, Ni y Co soportados en N-rGO.	149
Tabla 25: Tamaños de cristalito por fase refinada de los electrocatalizadores de óxidos de Fe, Ni y Co soportados en N-rGO.	151
Tabla 26: Composición elemental de los electrocatalizadores soportados en N-rGO mediante solución combustión.	154
Tabla 27: Parámetros electroquímicos relevantes obtenidos de las curvas de j-V de los electrocatalizadores estudiados para HER.	165
Tabla 28: Top 5 mejores electrocatalizadores en base a sus parámetros electroquímicos para HER (ponderación de $0.4E_{\text{onset}} + 0.3P_{\text{pendiente de Tafel}} + 0.3j_0$).....	167
Tabla 29: Parámetros electroquímicos relevantes obtenidos de las curvas de j-V de los electrocatalizadores estudiados para OER.	169
Tabla 30: Top 5 mejores electrocatalizadores en base a sus parámetros electroquímicos para OER (ponderación de $0.3E_{\text{onset}} + 0.4P_{\text{pendiente de Tafel}} + 0.3j_0$).....	170
Tabla 31: Resultados de C_{dl} y ECSA de los electrocatalizadores comerciales (<i>benchmark</i>) para HER (Pt/C) y OER (RuO ₂).....	172
Tabla 32: Comparativa de capacitancia de doble capa (C_{dl}) y ECSA obtenidas para los electrocatalizadores de seleniuros a 0.2 V vs RHE (HER).	173

Tabla 33: Comparativa de capacitancia de doble capa (<i>C_{dl}</i>) y ECSA obtenida para los electrocatalizadores de seleniuros a 0.98 V vs RHE (OER).	174
Tabla 34: Comparativa de capacitancia de doble capa (<i>C_{dl}</i>) y ECSA obtenida para los materiales soportados a 0.2 V vs RHE (HER).	177
Tabla 35: Comparativa de capacitancia de doble capa (<i>C_{dl}</i>) y ECSA obtenida para los materiales soportados a 1.0 V vs RHE (OER).	178
Tabla 36: Parámetros electroquímicos relevantes obtenidos de las curvas j-V de los electrocatalizadores estudiados para HER con compensación jR al 90%.	179
Tabla 37: Parámetros electroquímicos relevantes obtenidos de las curvas j-V de los electrocatalizadores estudiados para OER con compensación jR al 90%.	181
Tabla 38: Parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica (EIS) al modelo equivalente R(RQ)(RQ) para los electrocatalizadores estudiados en HER.	184
Tabla 39: Top 5 mejores electrocatalizadores en base a sus parámetros (ponderación de $0.3E_{\text{onset}} + 0.4P_{\text{pendiente de Tafel}} + 0.3j_0$) para HER con compensación del 90% iR.	187
Tabla 40: Parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica (EIS) al modelo equivalente R(RQ)(RQ) para los electrocatalizadores estudiados en OER.	189
Tabla 41: Top 5 mejores electrocatalizadores en base a sus parámetros (ponderación de $0.3E_{\text{onset}} + 0.4P_{\text{pendiente de Tafel}} + 0.3j_0$) para OER con compensación del 90% iR.	193
Tabla 42: Composición elemental (porcentaje atómico) de las especies presentes en la muestra FeNiCoSe, obtenida mediante análisis XPS.	198
Tabla 43: Composición elemental (porcentaje atómico) de las especies presentes en la muestra FeNiCo ₂ Se, obtenida mediante análisis XPS.	200
Tabla 44: Composición elemental (porcentaje atómico) de las especies presentes en la muestra FeNiCo/N-rGO, obtenida mediante análisis XPS.	204
Tabla 45: Composición elemental (porcentaje atómico) de las especies presentes en la muestra Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO, obtenida mediante análisis XPS.	207

Listado de Figuras

Figura 1: Diagrama de Pourbaix del agua en condiciones estándar.	6
Figura 2: a) Esquema ilustrativo de una celda para reacción de disociación de agua y b) Curvas de polarización típicas de las reacciones de evolución de hidrógeno y evolución de oxígeno.	7
Figura 3: Espectro de colores del hidrógeno.	9
Figura 4: Mecanismos de reacción de la HER en medio ácido y alcalino. (a) Mecanismo de Volmer-Heyrovsky, (b) Mecanismo de Volmer-Tafel, (c) Gráfica de volcán de electrocatalizadores de metales de transición para HER.	11
Figura 5: Mecanismos de reacción de la OER en medio alcalino y ácido. (a) Mecanismo de evolución por adsorbato, (b) Mecanismo por ruta de óxido, (c) Gráfica de volcán de electrocatalizadores de metales de transición para OER, (d) Mecanismo de sitios de vacancias de oxígeno, (e) Mecanismo de sitios de metal aislado, (f) Mecanismo de sitios de metales duales.	14
Figura 6: Representación esquemática de los efectos del pH propuestos en la oxidación del agua.	15
Figura 7: Esquema de la síntesis por electrodeposición combinatoria. (a) Diagrama de fases ternarias para el sistema Fe/Ni/Co y (b) Montaje experimental para la electrodeposición.	27
Figura 8: Configuraciones de nitrógeno en materiales a base de carbono. (a) Representación esquemática de diferentes especies de nitrógeno dopado en una red grafitica: nitrógeno grafitico, piridínico, pirrólico y N-óxido piridínico. (b) Deconvolución del espectro de XPS en la región de enlace N 1s, mostrando los picos característicos de cada tipo de nitrógeno. Estas configuraciones influyen directamente en las propiedades electrónicas y electrocatalíticas del material. Reproducido desde Cao y colaboradores [94]. Copyright (c) 2017, American Chemical Society.	31
Figura 9: Grafeno como bloque fundamental de otros materiales carbonosos. ...	36
Figura 10: Estructuras del grafeno y sus derivados.	38
Figura 11: Esquema de síntesis del electrocatalizador NiFeSe ₂ /NiCo ₂ O ₄ /NF.	41

Figura 12: Diagrama de síntesis mediante electrodeposición del electrocatalizador NiCoFe-Se/CFP.	42
Figura 13: Síntesis de nanobarillas de Co@CNR. a) Esquema de la reducción del diámetro de la nanobarilla con la variación del contenido de Co; Micrografías SEM de b) Co@Carbon, c) CNR, d) Co@CNR-I (150 mg), e) Co@CNR-II (300 mg) y f) Co@CNR-III (450 mg).	45
Figura 14: Esquema del proceso de síntesis del electrodo auto-soportado Ni-Co/N@CW mediante modificación de las paredes celulares de la madera (a). Micrografías SEM de la madera de tilo tras el tratamiento con los precursores metálicos Co^{2+} y Ni^{2+} y polidopamina (b), y del material final Ni-Co/N@CW _B luego del proceso de carbonización (c). Imagen HR-TEM (d), imagen TEM (e) y mapas elementales obtenidos por EDS (f) del electrodo Ni-Co/N@CWB.	46
Figura 15: Proceso de síntesis por combustión. El método comprende cuatro etapas: (1) mezcla de nitratos metálicos con un combustible orgánico, (2) formación de espuma durante el secado, (3) combustión del precursor al ser calentado, liberando gases como H_2O , CO_2 y N_2 , y (4) obtención del producto final tras el enfriamiento en aire. Este proceso permite la síntesis rápida y eficiente de materiales en polvo.	49
Figura 16: Representación de la evolución de los materiales sintetizados por combustión en solución en función de la temperatura.	52
Figura 17: Diagrama de proceso de la síntesis del soporte de N-rGO mediante método de Hummers, reducción con ácido L-ascórbico y nitrogenación con urea.	64
Figura 18: Diagrama de proceso de selección y aplicación del método de síntesis de electrocatalizadores.	67
Figura 19: Diagrama de proceso de síntesis de electrocatalizadores de seleniuros de Fe, Ni y Co.	69
Figura 20: Diagrama de proceso de la síntesis de electrocatalizadores soportados en N-rGO.	70
Figura 21: Mecanismo de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. a) Tipos de señales a partir de la interacción del haz de electrones con la	

muestra; b) Ubicación de las señales generadas; c) Mecanismo de generación de contraste topográfico.	75
Figura 22: Componentes principales de la columna de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).	77
Figura 23: Diagrama de proceso de las caracterizaciones electroquímicas aplicadas.	86
Figura 24: Ejemplos de voltamogramas más usualmente encontrados en literatura. Los Voltamogramas fueron obtenidos con y sin el complejo $\text{CoCp}(\text{dppe})(\text{CH}_3\text{CN})_2$ bajo atmósferas de N_2 y aire.	87
Figura 25: Concentración $[\text{C}]$ en función de la distancia al electrodo (x) en distintos puntos de un proceso reversible, para las especies P (azul) y Q (rojo). Velocidad de barrido: 100 mV/s.	89
Figura 26: Representación de un vector que rota a una frecuencia angular constante y su correspondiente señal sinusoidal.	93
Figura 27: Diagramas de fasores de las señales sinusoidales $x(t)$ e $y(t)$	94
Figura 28: Gráfica de Nyquist de un circuito Randles típico.	96
Figura 29: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de GO, rGO y N-rGO.	99
Figura 30: Micrografías de a) óxido de grafeno (GO), b) óxido de grafeno reducido (rGO) y c) óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (N-rGO).	100
Figura 31: Mapeo elemental del GO.	101
Figura 32: Mapeo elemental del N-rGO.	101
Figura 33: Imágenes por microscopía electrónica de transmisión de a) GO, b) rGO y c) N-rGO	102
Figura 34: TGA del GO, rGO y N-rGO en aire.	103
Figura 35: DTG del GO, rGO y N-rGO.	104
Figura 36: Espectros de Raman de GO, rGO y N-rGO obtenidos con láser de 633 nm.	106
Figura 37: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de óxidos de Fe, Ni y Co obtenidas por método de combustión en solución.	109

Figura 38: Refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X del electrocatalizador FeNiCoO _x .	111
Figura 39: Imágenes SEM de las muestras a) FeNiCoO _x (10 kV), b) Fe ₂ NiCoO _x (15 kV), c) FeNiCo ₂ O _x (15 kV) y d) Fe ₂ NiCo ₂ O _x (15 kV).	115
Figura 40: Mapeo elemental por EDS de la muestra FeNiCoO _x .	117
Figura 41: Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de las muestras a) FeNiCoO _x , b) Fe ₂ NiCoO _x , c) FeNiCo ₂ O _x y d) Fe ₂ NiCo ₂ O _x .	119
Figura 42: TPR-H ₂ de las muestras de óxidos obtenidos mediante combustión en solución.	122
Figura 43: Patrones de difracción de rayos X de las aleaciones reducidas en flujo de H ₂ puro.	124
Figura 44: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de Fe, Ni y Co reducidas sometidas a incorporación de selenio.	129
Figura 45: Refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X del electrocatalizador FeNiCoSe.	132
Figura 46: Micrografías SEM de aleaciones reducidas a 5 kV, a) FeNiCo, b) Fe ₂ NiCo, c) FeNiCo ₂ , d) Fe ₂ NiCo ₂ .	134
Figura 47: Mapa elemental por EDS de la muestra FeNiCo.	136
Figura 48: Micrografías SEM de los electrocatalizadores de seleniuros a 12 kV, a) FeNiCoSe, b) Fe ₂ NiCoSe, c) FeNiCo ₂ Se, d) Fe ₂ NiCo ₂ Se.	138
Figura 49: Mapa elemental por EDS de la muestra FeNiCoSe.	139
Figura 50: Imágenes TEM de aleaciones reducidas de Fe, Ni y Co; a) FeNiCo, b) Fe ₂ NiCo, c) FeNiCo ₂ y d) Fe ₂ NiCo ₂ .	141
Figura 51: Imágenes TEM de aleaciones reducidas selenizadas de Fe, Ni y Co; a) FeNiCoSe, b) Fe ₂ NiCoSe, c) FeNiCo ₂ Se y d) Fe ₂ NiCo ₂ Se.	142
Figura 52: Patrones de difracción de rayos X de los electrocatalizadores soportados en N-rGO.	145
Figura 53: Refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X del electrocatalizador FeNiCo/N-rGO.	149

Figura 54: Imágenes de microscopía de electrónica de barrido de nanopartículas de Fe, Ni y Co soportadas en N-rGO; a) FeNiCo/N-rGO (5 kV), b) Fe ₂ NiCo/N-rGO (10 kV), c) FeNiCo ₂ /N-rGO (10 kV) y d) Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO (10 kV).....	153
Figura 55: Mapa elemental por EDS de la muestra FeNiCo/N-rGO.	154
Figura 56: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de Fe, Ni y Co soportadas en N-rGO; a) FeNiCo/N-rGO, b) Fe ₂ NiCo/N-rGO, c) FeNiCo ₂ /N-rGO y d) Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO.	156
Figura 57: Análisis termogravimétrico de las muestras de nanopartículas de Fe, Ni y Co soportadas en N-rGO en atmósfera de aire.	158
Figura 58: Análisis térmico diferencial de las muestras de electrocatalizadores soportados en N-rGO en atmósfera de aire.	160
Figura 59: TPR de las muestras de los electrocatalizadores soportados en N-rGO.	161
Figura 60: Curvas j-V para la HER de electrocatalizadores estudiados a 1600 rpm en NaOH 1 M.	165
Figura 61: Curvas de j-V para la OER de electrocatalizadores estudiados a 1600 rpm en NaOH 1 M.	168
Figura 62: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores benchmark para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica.	172
Figura 63: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores de óxidos de Fe, Ni y Co para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica para HER.	174
Figura 64: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores de óxidos de Fe, Ni y Co para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica para OER.	175
Figura 65: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores soportados en N-rGO para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica de la HER.	176

Figura 66: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores soportados en N-rGO para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica de la OER.....	177
Figura 67: Circuito equivalente $R(RQ)(RQ)$ para el ajuste de los datos obtenidos por EIS.	182
Figura 68: Gráfica de Nyquist de los electrocatalizadores soportados en N-rGO en la HER.....	186
Figura 69: Curvas j-V para la HER de electrocatalizadores soportados en N-rGO y seleniuros a 1600 rpm en NaOH 1 M con corrección de 90% jR	188
Figura 70: Gráficas de Nyquist de los electrocatalizadores de seleniuros para la OER.	191
Figura 71: Curvas j-V para la OER de electrocatalizadores de seleniuros a 1600 rpm en NaOH 1 M con corrección de 90% jR.....	192
Figura 72: Gráficas de voltametría cíclica de los electrocatalizadores FeNiCo/N-rGO y Pt/C en pruebas de durabilidad aceleradas en el rango de HER.....	194
Figura 73: Gráficas de voltametría cíclica de los electrocatalizadores FeNiCo ₂ Se y RuO ₂ en pruebas de durabilidad aceleradas en el rango de OER.	195
Figura 74: Espectros de alta resolución de a) Fe 2p, b) Ni 2p, c) Co 2p y d) Se 3d del electrocatalizador FeNiCoSe.....	201
Figura 75: Espectros de alta resolución de a) Fe 2p, b) Ni 2p, c) Co 2p y d) Se 3d del electrocatalizador FeNiCo ₂ Se.....	202
Figura 76: Espectros de alta resolución de a) Fe 2p + Co LMM, b) Ni 2p, c) Co 2p Fe LMM, d) C 1s, e) O 1s y f) N 1s del electrocatalizador FeNiCo/N-rGO.	208
Figura 77: Espectros de alta resolución de a) Fe 2p + Co LMM, b) Ni 2p, c) Co 2p Fe LMM, d) C 1s, e) O 1s y f) N 1s del electrocatalizador Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO.....	209

Capítulo I: Introducción

Los combustibles fósiles, como el gas natural, carbón y petróleo, han sido los principales causantes del cambio climático. Durante su combustión, se libera dióxido de carbono (CO_2) y otros gases de efecto invernadero (GEI), provocando el fenómeno conocido como calentamiento global, alteraciones del clima con eventos extremos, aumento del nivel del mar y deterioro de ecosistemas, afectando la salud, la seguridad alimentaria y la estabilidad económica del planeta. Además, generan contaminación del aire al emitir compuestos tóxicos como dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y material particulado (MP), los cuales han sido asociados a enfermedades respiratorias, cardiovasculares, cáncer y otros problemas de salud, con efectos graves en países en desarrollo [1]. La necesidad de enfrentar los diferentes problemas ambientales que producen los combustibles fósiles ha impulsado la transición a fuentes limpias y renovables como la solar, eólica e hidráulica, que ofrecen alternativas sostenibles con bajas emisiones de GEI. Estas energías renovables pueden emplearse para producir hidrógeno verde, mediante la disociación electroquímica del agua (o electrólisis del agua), el cual es clave para descarbonizar sectores intensivos en energía como el transporte e industria. El hidrógeno (H_2) es un gas incoloro, inodoro e inflamable que destaca por ser el elemento más simple, ligero y abundante del universo [2]. Aunque en la naturaleza siempre se encuentra combinado con otros elementos (como el carbono o el oxígeno), una vez aislado, funciona como un vector energético y transportador de energía limpia de alta eficiencia. Posee una densidad de energía de $39 \text{ kWh} \cdot \text{g}^{-1}$ (tres veces superior a la de la gasolina), y actúa como un medio para almacenar y transportar esta energía proveniente de fuentes renovables [2], [3], [4], [5].

Históricamente, el H_2 se ha usado como insumo en la industria química, destacando en el refinamiento de petróleo, la síntesis de amoníaco y urea, y la producción de metanol [6]. La distribución de su consumo varía por región: en Japón, más del 95% se usaba para amoníaco; en América, gran parte en refinerías; Europa combinaba refinerías, amoníaco y metanol; y en China, en

2017, más del 90% se concentraba en esos tres sectores. Además, el H₂, por su baja temperatura de licuefacción, se ha utilizado en sistemas de refrigeración de turbinas y generadores durante décadas [7]. Estas aplicaciones reflejan el importante rol histórico del hidrógeno como recurso estratégico en la industria química y energética, lo que lo proyecta como vector clave en la transición energética global.

Actualmente, la implementación de una industria basada en H₂ ha sido lenta, a pesar de los esfuerzos comprometidos a nivel global. Por ejemplo, el sur de Australia apunta a alcanzar un 100% de participación de fuentes bajas en carbono en la producción de electricidad para 2025, mientras que la prefectura de Fukushima y Suecia esperan que esto se cumpla en 2040, California en 20245 y Dinamarca en el 2050 [8]. En 2023, la producción de H₂ alcanzó las 97 Mt, de las cuales menos del 1% fueron producidas por tecnologías bajas de emisiones de CO₂ y, según proyecciones, esta cifra podría alcanzar las 49 Mt al año en 2030. La capacidad instalada a esa fecha era de 1.4 GW y se espera que alcance unos 520 GW al año 2030. Sin embargo, solo el 4% de esta capacidad se encuentra en etapa de decisión final de inversión (FID) o en construcción, en contraste con lo que sucede con el hidrógeno fósil con captura y almacenamiento de carbono (CCUS), donde el 14% de su producción anunciada ha alcanzado FID. De esta forma, el hidrógeno a partir de energías renovables sigue siendo más caro que el producido con combustibles fósiles, sin mencionar que un 40% de los proyectos para su producción se ubican en regiones con estrés hídrico, lo que hace necesario explorar otras tecnologías, como desalinizadores o uso de aguas residuales tratadas, para asegurar el suministro de agua [9].

En Chile, la Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde, lanzada en 2020 [10], se ha consolidado como un marco para posicionar al país como líder en la producción y exportación de hidrógeno renovable. Esta hoja de ruta establece metas como producir el hidrógeno más barato del mundo para 2030, ser uno de los tres principales exportadores en 2040 y alcanzar la carbono-neutralidad en 2050. El plan identifica ventajas comparativas clave: alta disponibilidad de recursos solares en el norte y eólicos en el sur, además de un marco institucional para atraer

inversión extranjera y desarrollar capacidades locales. Este documento, además, incluye el desarrollo de pilotos industriales, el fortalecimiento de infraestructura y la formación de capital humano especializado, integrando innovación tecnológica con desarrollo sostenible. Para fomentar el desarrollo de la industria del hidrógeno verde (H₂V) y sus derivados, Chile ha implementado un conjunto de instrumentos públicos, financieros y regulatorios, destinados a mitigar riesgos, disminuir costos de producción y atraer inversión privada. Entre estos se encuentran la “Facilidad Financiera de Hidrógeno Verde”, que corresponde a un fondo de US\$1000 millones, respaldado por organismos como el Banco Interamericano de Desarrollo (BID) y el Banco Mundial, que está diseñado para mitigar riesgos e impulsar la inversión privada, junto con la adjudicación de US\$50 millones por parte de Corfo para cofinanciar y acelerar proyectos con potencial de escalamiento industrial [11], [12]. Corfo dispone de subsidios y herramientas para abarcar toda la cadena de valor del H₂V [13]. Dentro de sus instrumentos de financiamiento disponibles destacan el “Crédito Verde”, el cual otorga financiamiento a través de intermediarios (como bancos u otras instituciones) de hasta US\$20 millones para la construcción y operación de proyectos sostenibles, que incluyen el H₂V; por otro lado, los “Programas Tecnológicos Estratégicos (PTEC)”, es un instrumentos que cofinancia hasta US\$4 millones para proyectos que desarrollen y adopten tecnologías de H₂V en la industria chilena; en cuanto a innovación, los programas como “Innova Alta Tecnología”, “Crea y Valida” y “Consolida y Expande”, son instrumentos que permiten financiar proyectos desde prototipos hasta escalamiento industrial y comercial. Desde la perspectiva territorial, el Ministerio de Bienes Nacionales ha impulsado el programa “Ventana al Futuro”, que permite facilitar la asignación directa y excepcional de terrenos fiscales para la instalación de plantas de H₂V y de energías renovables, reduciendo los tiempos de entrega de concesiones respecto a una licitación pública tradicional [14]. En cuanto a normativas, la Ley I+D (Ley 20241) entrega un beneficio tributario que busca que las empresas privadas inviertan en investigación y desarrollo (I+D). Las empresas privadas que acrediten gastos en I+D, certificados por Corfo, puede acceder a una rebaja tributaria. Permite utilizar como crédito contra el impuesto de primera

categoría hasta el 35% de los gastos certificados y rebajar el 65% como gasto necesario para producir renta, disminuyendo así su base imponible [15]. También se han establecido programas de cooperación internacional, como H₂-Uppp, impulsado por el Ministerio de Economía y Protección del Clima de Alemania e implementado por GIZ, que apoya proyectos en fases tempranas, entregando asistencia técnica, capacitación y propiciando la creación de redes y modelos de negocios, facilitando alianzas estratégicas para diversos proyectos en el país [16].

La conversión de energía renovable para la producción y utilización del hidrógeno verde como vector energético es una estrategia fundamental para abordar la crisis climática que nos afecta y promover el desarrollo de sistemas energéticos más sostenibles, colaborando en el proceso de descarbonización de sectores difíciles de electrificar. Para Chile, esta es una oportunidad estratégica para promover el desarrollo económico y tecnológico, lo que implica una transformación y adaptación de la matriz productiva actual, para poder posicionar al país como referente en la transición energética.

Capítulo II: Estado del Arte

1. Reacciones electroquímicas clave: HER y OER

2.1. Introducción

La disociación electroquímica del agua (*water splitting*) es una de las tecnologías más fáciles para ser transferidas a escala industrial, que se compone de dos semirreacciones: la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER). En el diagrama de Pourbaix de la figura 1 se ilustra la dependencia del potencial de estas semirreacciones con el pH. De acuerdo con la ecuación de Nernst (ecuación 1) [17], por cada unidad de aumento en el pH, el potencial estándar se desplaza en dirección catódica 59.2 mV. Así, la separación mínima entre las curvas de OER y HER es de 1.23 V versus el electrodo reversible de hidrógeno (RHE), el cual representa el potencial reversible de equilibrio necesario para la electrólisis del agua. Sin embargo, en las condiciones reales de operación, debido a que la reacción implica un incremento de entropía (y, por tanto, requiere un aporte energético adicional) al convertir el agua líquida en gases de H_2 y O_2 , este potencial no es suficiente. Para compensar este efecto, se define el potencial termoneutral, el cual es de 1.481 V vs RHE. Este es el voltaje de celda necesario para lograr una electrólisis sostenida en la cual la celda electroquímica ya no extrae calor de su entorno. Este concepto se explica a través de la termodinámica de la reacción ya que, al disociar el agua, se produce un mol de hidrógeno (H_2) y medio mol de oxígeno (O_2), lo que implica un aumento neto de la entropía del sistema. En condiciones adiabáticas y aplicando únicamente el potencial de equilibrio reversible, la celda se enfriaría porque el aumento de entropía del sistema consumiría la energía interna del sistema. Para compensar esta demanda energética, se debe suministrar energía eléctrica adicional en forma de sobrepotencial [18].

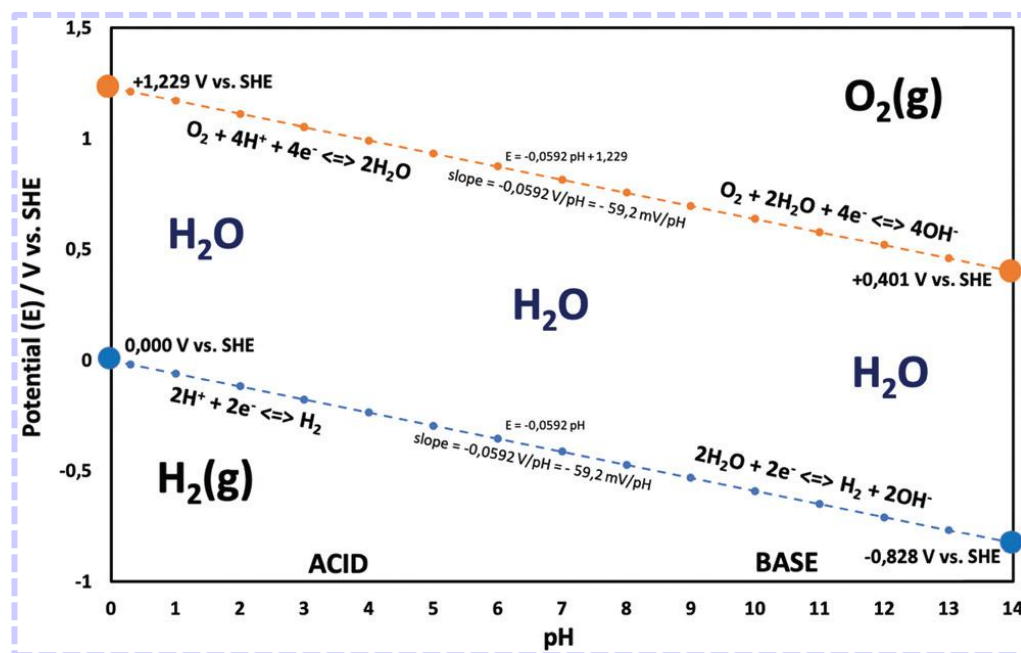


Figura 1: Diagrama de Pourbaix del agua en condiciones estándar.

Reproducido desde Chatenet y colaboradores [8] con permiso de la *Royal Society of Chemistry* bajo la licencia *Creative Commons Attribution 3.0 Unported*.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (1)^1$$

La reacción de disociación de agua electroquímica tiene por objetivo romper los enlaces de la molécula para obtener los elementos que la constituyen: el hidrógeno y el oxígeno. Estas son dos semirreacciones que ocurren en distintos compartimientos de una celda en un electrolizador, llamados ánodo y cátodo. En el ánodo se produce la OER y en el cátodo se produce la HER [1]. Estas reacciones suceden según distintos mecanismos o rutas, dependiendo del ambiente en el que se lleven a cabo por lo que existen electrolizadores alcalinos, de membrana de intercambio protónica, y electrolizadores de óxido sólido. Por

¹ E es el potencial de electrodo en condiciones no estándar (V), E^0 es el potencial estándar de electrodo (V) a 25°C, 1 atm y 1 M de concentración, R es la constante universal de los gases (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), T es la temperatura absoluta (K), n es la cantidad de electrones transferidos en la reacción redox, F es la constante de Faraday (96,485 C·mol⁻¹) y Q es el cociente de reacción (razón entre actividades o concentraciones de productos y reactivos, elevados a sus coeficientes estequiométricos).

las características de los experimentos descritos en esta tesis, solo se abordará la descripción general de los electrolizadores alcalinos (figura 2).

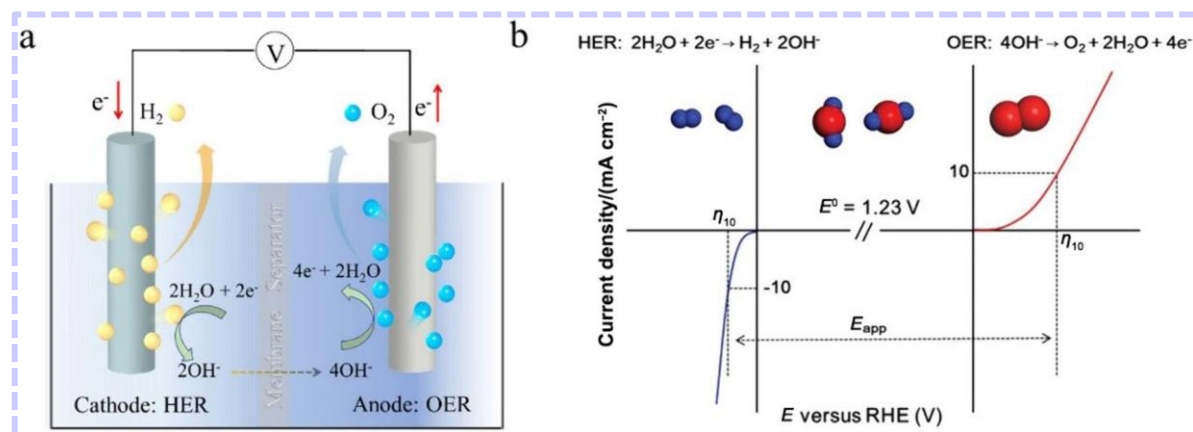
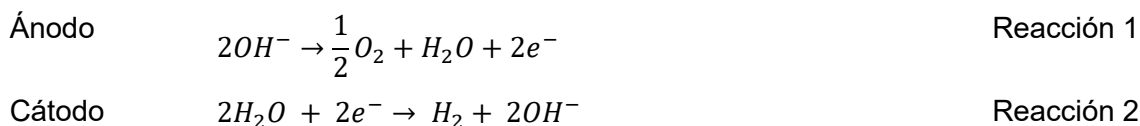


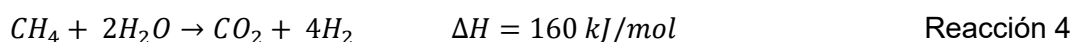
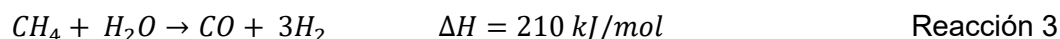
Figura 2: a) Esquema ilustrativo de una celda para reacción de disociación de agua y b) Curvas de polarización típicas de las reacciones de evolución de hidrógeno y evolución de oxígeno.

Reproducido desde Hu y colaboradores [19]. Copyright © 2026, Springer Nature.

En electrolizadores alcalinos, el electrolito empleado es una solución acuosa de KOH o NaOH al 25-30% en peso y la temperatura de trabajo es de 60-80 °C. El agua ingresa por el cátodo, donde se recibe electrones para formar hidrógeno atómico (denotado como H^*) y iones hidroxilo (OH^-). Estos últimos atraviesan el electrolito, actuando como los transportadores de carga, alcanzando el ánodo, donde se oxidan para producir O_2 y electrones (e^-). Luego, los e^- generados, se utilizan en el cátodo para producir H_2 . En estos electrolizadores se alcanzan corrientes de $0.2-0.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, con eficiencia de 63-71% en base al poder calorífico inferior (LHV) del hidrógeno [20], [21]. Las reacciones que ocurren en los electrodos de un electrolizador alcalino son (reacciones 1 y 2):



La disociación electroquímica del agua es el proceso más beneficioso para producir hidrógeno, ya que emplea electricidad para ello, a diferencia de los procesos de obtención a partir de combustibles fósiles. A 2021, el reformado de metano constituía un 62% de la producción global de hidrógeno (reacciones 3 y 4), seguido de la gasificación de carbón (19%) y reformado de nafta (18%), entre otros métodos, mientras que el hidrógeno producido por electrólisis de agua solo aportaba un 0.1% [22].



Dependiendo de la ruta de síntesis del hidrógeno, este se clasifica según colores, lo cual permite diferenciarlos según la fuente de energía que se emplea en su producción. Además, sirve como una guía simple para la comunicación de la tecnología y promover su aceptación por parte de las comunidades [23]. Por ello, algunos se refieren a un “arco iris” o “espectro de colores” del hidrógeno (figura 3). Sin embargo, a pesar de su aparente simplicidad, la disociación del agua presenta barreras cinéticas considerables, especialmente en la OER. Esta reacción implica múltiples transferencias de electrones, con intermediarios de reacción, lo cual complica la cinética de reacción. Además, en ambas reacciones, se emplean electrocatalizadores de metales nobles, los cuales son costosos y escasos. En ese sentido, el desarrollo de electrocatalizadores activos, estables y de bajo costo, constituye un gran desafío para la implementación de electrolizadores de forma eficiente.

En las secciones siguientes se presentan las características fundamentales de cada semirreacción (HER y OER), así como los principios termodinámicos y cinéticos que gobiernan la disociación electroquímica del agua.

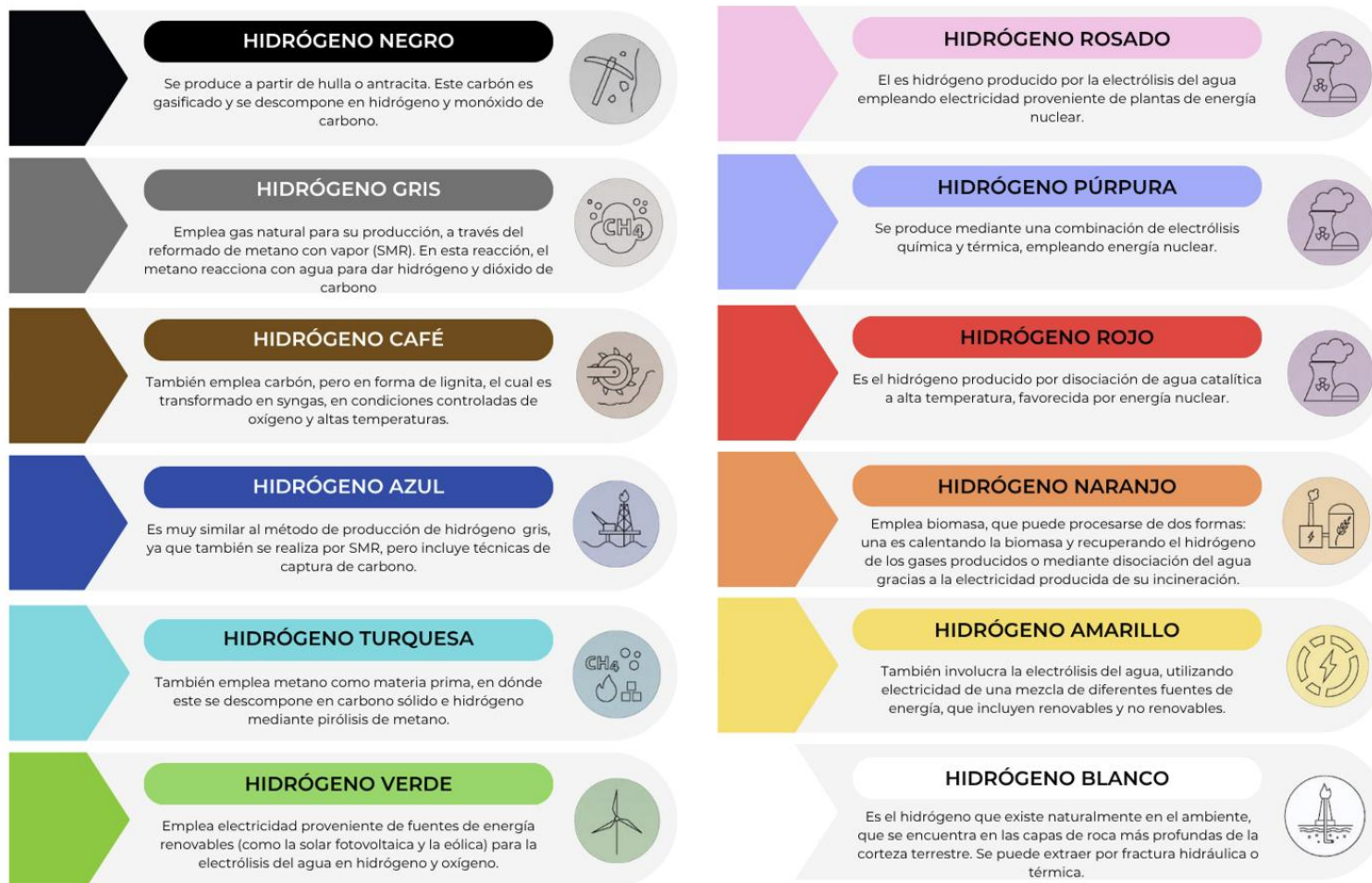


Figura 3: Espectro de colores del hidrógeno.

Elaboración propia a partir de [23], [24].

2.2. Reacción de evolución de hidrógeno (HER)

La HER ha progresado de manera continua desde los experimentos iniciales del siglo XVIII. Desde la descomposición del agua mediante hilos de oro conectados a un generador electrostático en 1789, pasando por la utilización de la pila de Volta para la electrólisis en 1800, hasta la instalación de numerosos electrolizadores industriales a principios del siglo XX, impulsada por la disponibilidad de electricidad hidroeléctrica económica para la producción de H_2 destinado a amoníaco, la tecnología estableció sus fundamentos históricos y de ingeniería antes de 1970, cuando el hidrógeno derivado de hidrocarburos desplazó temporalmente a la electrólisis debido a consideraciones de costo [25]. En la actualidad, con la transición energética, la HER vuelve a adquirir relevancia como semirreacción catódica de los electrolizadores y elemento fundamental para transformar energía eléctrica en energía química almacenable como H_2 [20].

Desde una perspectiva mecanística, la HER transcurre a través de la combinación de tres pasos fundamentales (tabla 1): el paso de adsorción electroquímica y formación de H_{ads} , conocido como reacción de Volmer (reacción 5), un paso de desorción electroquímica o reacción de Heyrovsky (reacción 6) y el paso de desorción química o reacción de Tafel (reacción 7), resultando en las rutas Volmer-Heyrovsky o Volmer-Tafel (figura 4.a y 4.b). La secuencia precisa y el paso limitante dependen de la naturaleza electrónica y superficial del catalizador, del medio ácido o alcalino y del entorno interfacial; incluso con Pt, la cinética en medio alcalino suele ser de dos a tres órdenes de magnitud más lenta que en ácido debido a la necesidad adicional de activar/desactivar el agua y gestionar la adsorción/desorción de OH^- [1], [26], [27]. Por consiguiente, el $\Delta G_{H_{ads}}$ es cercano a cero (por el principio de Sabatier) y la pendiente de Tafel observada puede ser cercana a 120, 40 o 30 $mV \cdot dec^{-1}$ para los pasos de Volmer, Heyrovsky o Tafel, respectivamente. Estos son parámetros fundamentales para evaluar la actividad intrínseca y la ruta cinética de la reacción [1], [27].

Tabla 1: Reacciones de disociación de agua en el cátodo en medio alcalino [27], [28].		
Reacción de Volmer	$* + H_2O + e^- \rightarrow *H + OH^-$	(Reacción 5)
Reacción de Heyrovsky	$H_2O + *H + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$	(Reacción 6)
Reacción de Tafel	$*H + *H \rightarrow 2* + H_2$	(Reacción 7)

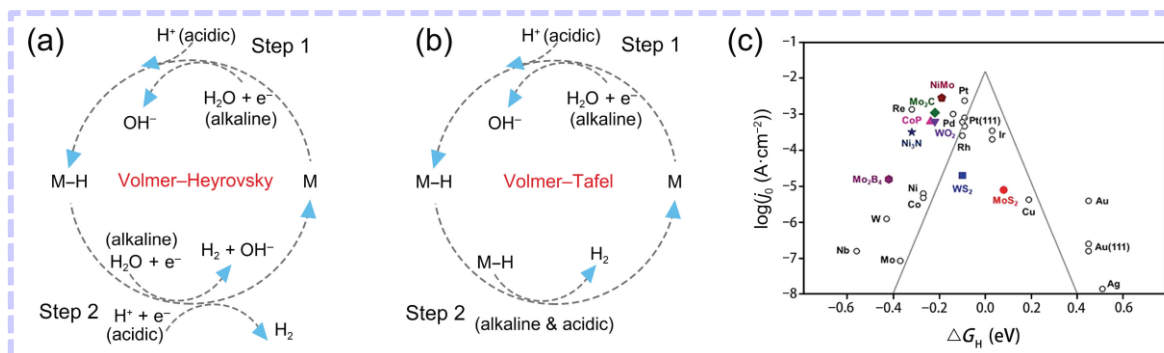


Figura 4: Mecanismos de reacción de la HER en medio ácido y alcalino. (a) Mecanismo de Volmer-Heyrovsky, (b) Mecanismo de Volmer-Tafel, (c) Gráfica de volcán de electrocatalizadores de metales de transición para HER.

Reproducido desde Wu y colaboradores [29]. Copyright © 2023, Springer Nature.

El electrolito influye significativamente en la HER. En medio ácido, la abundancia de H_3O^+ favorece la formación de H^* ; en medio alcalino, la carencia de H^+ requiere la disociación de H_2O (Volmer), se debe suministrar energía de ruptura del enlace $O-H$ y, además, la gestionar las especies OH^- que pueden obstruir sitios activos. Esto explica que las densidades de corriente de intercambio en medios alcalinos sean típicamente dos a tres órdenes de magnitud inferiores a las de medios ácidos, lo que justifica estrategias de diseño bifuncional: combinar elementos o fases que aceleren la disociación del agua con otros que optimicen la adsorción y desorción de hidrógeno [26], [30]. La comprensión detallada de la activación del agua, su estructura en la doble capa, la barrera de activación evidenciada en la pendiente de Tafel y su influencia sobre la selectividad ante reacciones competidoras constituyen, actualmente, una línea fundamental de innovación, particularmente en condiciones alcalinas [26].

Históricamente, el desarrollo catalítico ha estado predominantemente influenciado por metales nobles. El platino (Pt) continúa siendo el estándar por su actividad electrocatalítica. Sin embargo, su alto costo y escasez restringen la escalabilidad; el rutenio (Ru) y el iridio (Ir) presentan rendimientos comparables a un menor precio relativo, aunque también enfrentan desafíos de disponibilidad. La figura 4.c ilustra la actividad electrocatalítica de diferentes metales de transición para la HER. Por lo tanto, ha surgido un aumento en el uso de electrocatalizadores no nobles (sulfuros, carburos, nitruros y fosfuros), que ofrecen propiedades beneficiosas, como estabilidad térmica y semiconductora (sulfuros), características electromagnéticas (carburos), ajuste de densidad de estados por nitrógeno (nitruros) y enlaces fósforo-hidrógeno (P-H) que facilitan la desorción de H_2 (fosfuros), aunque todavía exhiben deficiencias en actividad y durabilidad en comparación con los electrocatalizadores nobles [31]. La investigación actual, por ende, se enfoca en reducir costos mientras se conserva (o se incrementa) la funcionalidad y durabilidad de los electrocatalizadores, a través de la ingeniería estructural y electrónica, modificación superficial e inclusión de defectos (heteroátomos), que aumenten la cantidad y calidad de sitios activos y optimicen la transferencia de carga [31], [32].

En resumen, el estado actual del arte en HER se centra en tres ejes: (1) mecanismos y efectos de pH bien definidos, aunque aún debatidos en su papel crucial bajo condiciones reales, con énfasis en la activación del agua en medios alcalinos [1], [26], [27], [30]; (2) ciencia de materiales enfocada en alinear la actividad intrínseca ($\Delta G_{H_{ads}}$ óptimo), ajuste electrónico y la nanoestructura (área, conductividad, accesibilidad a los sitios) [1], [27], [31], [32]; y (3) integración tecnológica en electrolizadores industriales (particularmente, alcalinos) donde la cinética influye directamente en la densidad de corriente, eficiencia y costo nivelado del hidrógeno [20], [25]. Estos pilares delinean los desafíos y oportunidades que orientan el desarrollo de electrocatalizadores y dispositivos HER de próxima generación.

2.3. Reacción de evolución de oxígeno (OER)

La OER es un proceso complejo, ya que involucra la transferencia de cuatro electrones en varios pasos, con diferentes estados intermedios y una alta barrera de activación, por lo cual su cinética es más lenta que la de la HER y se necesita un mayor sobrepotencial para que ocurra [1], [21], [27], [33]. Tradicionalmente, al igual que en la HER, se emplean electrocatalizadores a base de metales nobles, tales como Ir o Ru, los cuales son escasos y muy costosos, lo que limita el avance en la adopción de esta tecnología para aplicaciones prácticas [19].

Se han propuesto seis mecanismos catalíticos que podrían explicar este proceso: mecanismo de evolución por adsorbato (AEM), mecanismo mediado por oxígeno de red (LOM), mecanismo por ruta de óxido (OPM), mecanismo de sitios de vacancias de oxígeno (OVSM), mecanismo de sitios de metal aislado (SMSM) y mecanismo de sitios de metales duales (DMSM). La figura 5 contiene una representación de varios de estos mecanismos, además de la gráfica tipo volcán de los electrocatalizadores para OER. De estos mecanismos, el AEM es el más ampliamente aceptado y utilizado para explicar la OER en electrocatalizadores de metales de transición [28], [29]. Este mecanismo propone que la OER comienza con la adsorción de un OH^- desde el electrolito en el sitio catalítico (OH^*) el cual se combina con otro OH^- de la solución para formar agua y O^* (reacciones 8 y 9). Esta especie reacciona con otro O^* para producir O_2 y dejar libres dos sitios (*) (reacción 10). En otra ruta, el O^* reacciona con un OH^- para formar OOH^* (reacción 11), el cual finalmente reacciona con un OH^- para formar O_2 y agua (reacción 12). Las reacciones de este mecanismo se encuentran en la tabla 2.

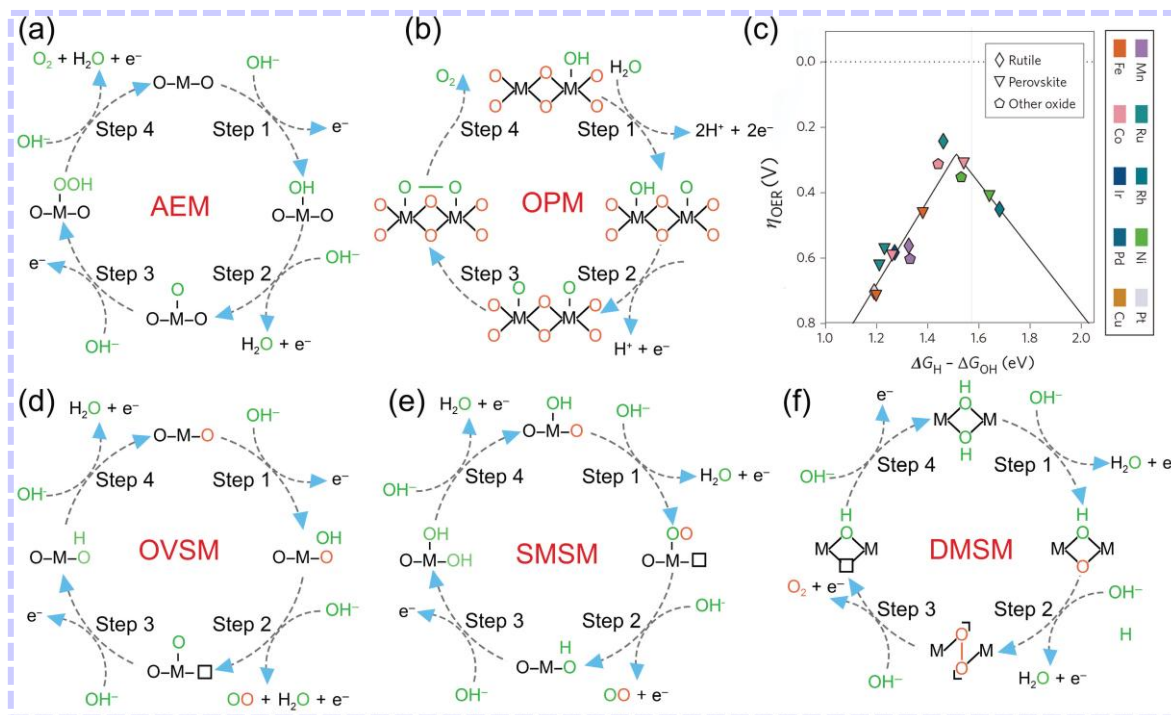


Figura 5: Mecanismos de reacción de la OER en medio alcalino y ácido. (a) Mecanismo de evolución por adsorbato, (b) Mecanismo por ruta de óxido, (c) Gráfica de volcán de electrocatalizadores de metales de transición para OER, (d) Mecanismo de sitios de vacancias de oxígeno, (e) Mecanismo de sitios de metal aislado, (f) Mecanismo de sitios de metales duales.

Reproducido desde Wu y colaboradores [29]. Copyright © 2023, Springer Nature.

Tabla 2: Reacciones de disociación de agua en el ánodo en medio alcalino.

[34], [35].

$OH^- + * \rightarrow OH^* + e^-$	(Reacción 8)
$OH^* + OH^- \rightarrow O^* + H_2O + e^-$	(Reacción 9)
$2O^* \rightarrow 2* + O_2$	(Reacción 10)
$*O + OH^- \rightarrow OOH^* + e^-$	(Reacción 11)
$OOH^* + OH^- \rightarrow * + O_2 + H_2O + e^-$	(Reacción 12)

La OER procede a través de una secuencia de reacciones de transferencia acoplada protón-electrón (PCET), que pueden ocurrir de forma concertada o secuencial. Esto depende de la naturaleza del sitio activo y del electrolito, lo cual se observa en la dependencia de la cinética con el pH. Las PCET son reacciones

comunes en electrocatálisis, fotocatálisis y en sistemas biológicos, donde el protón y el electrón pueden seguir rutas concertadas (ambos se transfieren simultáneamente) o secuenciales (en pasos distintos, pasando por intermediarios cargados). En general, para que se considere que la transferencia protón-electrón es secuencial, uno de los procesos debe ser cinéticamente rápido, de lo contrario, se espera que la transferencia sea concertada [36].

En ese sentido, al ser la OER una PCET, el estudio de la influencia del pH permite dilucidar la cinética de reacción y los intermediarios involucrados. De acuerdo con la figura 6, el efecto del pH en la OER puede estudiarse desde tres aspectos: la deprotonación/protonación de especies oxigenadas, estabilidad de los sitios metálicos y estabilidad de los intermediarios [37].

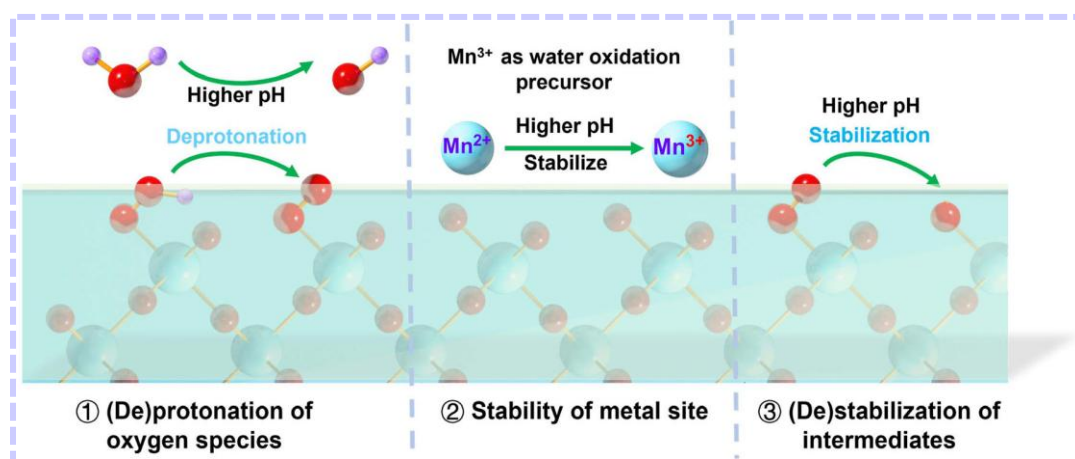


Figura 6: Representación esquemática de los efectos del pH propuestos en la oxidación del agua.

Reproducida desde Wang y colaboradores [37]. *Copyright* © 2025, *Springer Nature*

Con respecto a la deprotonación/protonación de las especies oxigenadas, esta puede originarse de las propiedades del electrolito. Se ha estudiado que a pH más alto la deprotonación ocurre más fácil y, por lo tanto, la reacción es más rápida debido a la formación de especies oxigenadas cargadas negativamente [37]. Respecto a la estabilidad de los sitios metálicos, estudios realizados en

electrocatalizadores a base de manganeso (Mn) revelaron que a medida que aumenta el pH ($\text{pH} > 8$), el potencial de inicio de la reacción (E_{onset}) se desplaza hacia valores más negativos. Esto se explica porque a pH bajo la superficie del óxido de manganeso se protona, quedando con carga positiva. A medida que aumenta el pH, ocurre una deprotonación, cargando la superficie negativamente [38]. Sin embargo, la dependencia de la OER del pH no solo es producto de los efectos ácido-base, sino también en la estabilización de los intermediarios oxigenados en la interfase electrodo-electrolito. En ese sentido, los cambios en el pH pueden inducir cambios en los intermediarios dominantes y el paso limitante (RDS), inclusive en un mismo catalizador [37].

Como se mencionó anteriormente, los electrocatalizadores, considerados como el estándar están diseñados a base de metales nobles, como el Ru o Ir (figura 5.c), debido a los bajos sobrepotenciales que requieren para alcanzar $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (unos 300 mV) [36]. Es por esto que se han investigado electrocatalizadores de metales de transición, tales como Fe, Ni y Co, debido a que su reactividad es fácilmente ajustable, entregan una alta eficiencia teórica y resistencia a la corrosión [39]. Dentro de los materiales estudiados como potenciales alternativas a los metales nobles para la OER, se encuentran los óxidos/hidróxidos de Fe, Ni y Co, los cuales tienen actividad prometedora [40], [41]; también los seleniuros [42], fosfuros [43], aleaciones de alta entropía [44], perovskitas [45], entre otros materiales han mostrado actividad sobresaliente para la OER. En la mayoría de los casos, se estudia cómo la proporción de metales afecta la actividad electrocatalítica del material. Al igual que en la HER, este aspecto es muy importante a tener en consideración para el diseño de electrocatalizadores que expongan gran cantidad de sitios activos, sean eficientes y de bajo costo.

2.4. Parámetros electroquímicos relevantes en electrocatalizadores para HER y OER

La actividad electrocatalítica de un material para la HER y OER puede evaluarse mediante la determinación de su potencial de inicio, el sobrepotencial, el área electroquímicamente activa (ECSA), la pendiente de Tafel, la densidad de corriente de intercambio (j_0), pruebas de estabilidad, e impedancia electroquímica [46]. A continuación, se describe cada uno de estos parámetros. Además, en la tabla 3 se resumen las ecuaciones de estos parámetros.

El potencial de inicio (E_{onset}) es el potencial al cual comienza la reacción (ecuación 2 y 3), que se identifica por un aumento significativo en la corriente a partir de la zona no-faradaica. Si bien es difícil de determinar, se usa el valor de potencial que genera una densidad de corriente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ como referencia confiable [34], [47]. El sobrepotencial (η) se define como el potencial adicional requerido, por sobre el valor de potencial termodinámico de la reacción, para que la reacción ocurra a una velocidad aceptable. Representa la energía adicional que se debe entregar al sistema para vencer las barreras cinéticas y corresponde a la diferencia entre el potencial en equilibrio de la reacción y el potencial aplicado, normalmente medido a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En el caso de la HER el potencial en equilibrio es de 0 V vs RHE mientras que para la OER es de 1.23 V vs RHE (ecuaciones 1 y 2 en la tabla 3). Estas son las condiciones en un escenario ideal. Sin embargo, en aplicaciones prácticas, la presencia de intermediarios, que no se encuentran en equilibrio, contribuyen significativamente al sobrepotencial [4], [35], [46], [48].

El área electroquímicamente activa (ECSA) es un parámetro que indica el área de transferencia de carga efectivamente accesible, donde el electrolito entra en contacto con el electrodo (ecuación 4) [48], [49]. Se puede medir a través de voltametría cíclica en la zona no faradaica – que se refiere a la ventana de potencial donde ocurren la adsorción y desorción de especies, pero no hay transferencia de carga – a diferentes velocidades de barrido (típicamente entre 5 y $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) para obtener la capacitancia de doble capa (C_{dl}). La capacitancia de doble capa es un parámetro que refleja la capacidad de la superficie de un electrodo de almacenar carga en la doble capa que se forma en la interfase electrodo-electrolito [47]. Esta se obtiene al graficar la densidad de corriente (j)

versus la velocidad de barrido (v), lo que genera una curva lineal donde la pendiente corresponde a la C_{dl} del electrodo [4], [47]. Luego, la ECSA puede calcularse utilizando la ecuación 4 (tabla 3), donde C_s corresponde a la capacitancia específica del electrolito, que va desde $25 \mu\text{Fcm}^{-2}$ hasta $60 \mu\text{Fcm}^{-2}$ (para KOH/NaOH 1 M se toma el valor aproximado de $40 \mu\text{Fcm}^{-2}$). La C_{dl} es proporcional a la ECSA, por ello, una mayor C_{dl} implica una mayor área, lo que indica que hay mayor exposición de sitios activos, lo que promueve el transporte de materia para las reacciones electroquímicas [4], [47], [49].

La pendiente de Tafel, introducida por Julius Tafel en 1905 (ecuación 5 de la tabla 3) relaciona la velocidad de reacción y el sobrepotencial y se utiliza como medida de la cinética de reacción de los electrocatalizadores, esto es, qué tan efectivo es en generar corriente eléctrica a determinado potencial (ecuaciones 5a-5c) [46], [49]. En la ecuación de Tafel, existe una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo del valor absoluto de la corriente, donde el parámetro a indica el sobrepotencial cuando la densidad de corriente es $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y b es la pendiente de Tafel (ecuaciones 5a, 5b y 5c de la tabla 3) [4], [35], [47]. Este es un parámetro que indica cuánto sobrepotencial se debe aplicar para aumentar la densidad de corriente diez veces y se obtiene mediante voltametría de barrido lineal (LSV). Se mide en milivolts por década ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) y un menor valor de pendiente de Tafel indica una cinética de reacción más favorable y rápida. Puede proporcionar información semicuantitativa de los procesos electroquímicos en la interfase. Por ejemplo, para HER, se puede determinar cuál mecanismo es el que está dominando la reacción (más baja, mecanismo más eficiente) y en OER no necesariamente es un indicativo del mecanismo, ya que existen varios intermediarios de reacción, aunque sí entrega información sobre los electrones transferidos durante el paso limitante [46], [47], [48]. En específico, para la HER, la pendiente de Tafel permite estimar el paso limitante de la reacción o el mecanismo que sigue; por ejemplo, una pendiente de $\sim 118 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ indica que el paso limitante es la adsorción de átomos de H (reacción 5), una pendiente de Tafel de $\sim 39 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ es indicativo de una rápida adsorción de H seguida por una desorción más lenta (reacción 6) y una pendiente de $\sim 20 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ indica que el

paso limitante es el paso de Tafel, el cual es el más eficiente (reacción 7) [4]. En el caso de la OER, que es un proceso de múltiples pasos, con varios intermediarios, como $M - O$ o $M - OOH$, la ruta de Krasil'shchikov's explica el mecanismo de OER en medio alcalino, con sus respectivos valores de pendiente de Tafel. Este mecanismo indica que una pendiente de Tafel se relaciona con la reacción 8 como paso limitante cuando el valor de la pendiente es $\sim 120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$; si el valor es de $\sim 60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, entonces el paso limitante es la reacción 9, mientras que si su valor es de $\sim 19 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, el paso limitante es la reacción 10 [49].

La corriente de intercambio (j_0 , ecuación 6) es la corriente a la cual, en condiciones de equilibrio ($\eta = 0$ y $E = E_{eq}$), las corrientes anódica (j_a) y catódica (j_c) son iguales, por lo que la corriente neta (j) es cero [50]. Corresponde a la eficiencia intrínseca del electrocatalizador en la interfase electrolito-electrodo y se puede obtener al extrapolar la curva de Tafel en el punto de $\eta = 0$. A mayores valores de j_0 se obtiene una mayor actividad electrocatalítica, es decir, el electrocatalizador posee mejor interacción con el reactante y es más eficiente [51], [52].

La estabilidad de un electrocatalizador es otro parámetro importante en la evaluación de su actividad electrocatalítica, ya que permite estimar su durabilidad a largo plazo en aplicaciones prácticas [35]. Cuando se trata de reacciones con generación importante de gases que se desorben, como la HER y OER, su superficie se ve afectada, lo que puede generar degradación. También pueden producirse procesos de corrosión y de envenenamiento que también degradan los electrocatalizadores, dependiendo del pH del electrolito, afectando su funcionamiento [48]. Dos técnicas electroquímicas son las más empleadas para estudiar la estabilidad: la cronoamperometría (CA) y la cronopotenciometría (CP). La primera mide la respuesta de la densidad de corriente a un potencial fijo, mientras que la segunda mide la respuesta del voltaje a densidad de corriente fija (idealmente a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ o más) [35], [47]. Cuando se emplea CA o CP, lo óptimo es no observar cambios drásticos en la densidad de corriente o el voltaje por >10 h para establecer que un electrocatalizador es estable [46]. También, puede

medirse a través de pruebas de degradación acelerada (ADT) utilizando voltametría cíclica a velocidades de barrido elevadas, observando si hay diferencias entre las curvas de los primeros ciclos y los ciclos finales después de 1000 ciclos o más [4]. Algunos autores también recomiendan utilizar técnicas de caracterización post reacción para comparar su estructura respecto a la inicial, como XRD, SEM o XPS [35].

Por último, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) permite obtener parámetros relevantes como la resistencia electrodo-electrolito (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), la capacitancia de doble capa (C_{dl}) y la impedancia de Warburg debido a la difusión (Z_w) [46], [47], [48]. En EIS, normalmente, se encuentran elementos eléctricos como resistores ($Z = R$), inductores ($Z_i = iwL$) y capacitores ($Z_c = 1/iwC$) y se aplica una corriente alterna, con una amplitud de unos pocos milivolts (típicamente entre 5 y 10 mV) dentro de un rango de frecuencia de 0.01 Hz a 100 kHz, lo que genera una curva que se conoce como gráfico de Nyquist. En los gráficos de Nyquist, la parte real de la impedancia se grafica en el eje X, mientras la parte imaginaria se grafica en el eje Y, lo que debería dar un semicírculo [47]. Para obtener estos gráficos es necesario construir un circuito equivalente, que contenga los elementos eléctricos mencionados, y ajustar los datos de las mediciones para obtener los parámetros cinéticos de la reacción electroquímica [48]. Por ejemplo, la R_s , que se determina como el intercepto del semicírculo con el eje real, nos indica la contribución a la resistencia del electrolito y cualquier cambio en este parámetro podría ser indicativo de variación en sus propiedades –tales como su conductividad o composición– ya sea por los métodos empleados o la condiciones en las que se evalúa. Por su parte, la R_{ct} nos entrega información sobre la efectividad del electrodo en catalizar la reacción. El diámetro del semicírculo se relaciona con la velocidad de transferencia de electrones y con el área electroactiva del electrodo. Así, a valores más altos de R_{ct} , se tiene una cinética más lenta [46], [47], [53]. En la tabla 3 se encuentran las ecuaciones de los parámetros electroquímicos más importantes en la evaluación de electrocatalizadores.

Tabla 3: Parámetros electroquímicos relevantes en la evaluación de electrocatalizadores para HER y OER.		
<i>Potencial de inicio</i>	$E_{onset,HER} = E_{RHE} - 0\text{ V}$	(2)
	$E_{onset,OER} = E_{RHE} - 1.23\text{ V}$	(3)
<i>ECSA</i>	$ECSA = C_{dl}/C_s$	(4)
<i>Pendiente de Tafel</i>	$\eta = a + b \log j $	(5a)
	$a = \frac{2.303RT \log j_0 }{\alpha nF}$	(5b) ²
	$b = \frac{2.303RT}{\alpha nF}$	(5c)
<i>Corriente de intercambio</i>	$j_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}}$	(6)

Otros elementos relevantes son el electrodo y el electrolito. Típicamente, se utilizan electrodos de carbono vítreo (*glassy carbon*, GC), los cuales proveen una superficie plana, que limita la catálisis a la superficie de electrocatalizador. Sin embargo, la carga de electrocatalizador que puede depositarse en estos electrodos es baja y, además, requieren de un aglutinante como Nafion® para estabilizar el electrocatalizador. Se debe tener especial precaución con la sobrecarga de aglutinante, ya que puede aumentar la resistencia en la superficie y bloquear sitios activos, lo que hace que la preparación de la tinta de electrocatalizador tenga un papel crucial en las mediciones posteriores [34]. Por su parte, los cambios de pH afectan los mecanismos de la disociación del agua y la estabilidad de los electrocatalizadores. Por ejemplo, la HER, que involucra la reducción de protones a hidrógeno gaseoso (H_2) en medio alcalino puede verse negativamente afectada por la baja concentración de iones H^+ . Por su parte, en la OER los iones OH^- afectan la actividad electrocatalítica por su efecto en los procesos de oxidación. Adicionalmente, estos cambios de pH pueden llevar a la oxidación o hidroxilación de la superficie del electrocatalizador, que puede disminuir la actividad electrocatalítica al pasivar su superficie [47].

² R es la constante universal de los gases ($8.3145\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta en Kelvin, α es el coeficiente de transferencia de carga, n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica y F es la constante de Faraday ($96,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

3. Electrocatalizadores de metales de transición para disociación del agua

Tal como se mencionó en las secciones anteriores, la HER y OER ocurren en presencia de electrocatalizadores de metales nobles, como el platino (Pt), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), iridio (Ir) y sus derivados, como aleaciones y compuestos [54]. Para alcanzar una actividad comparable a la de estos metales, se han estudiado – y reseñado – diferentes familias de materiales, como calcogenuros [54], [55], fosfuros [56], [57], nitruros/carburos [58], aleaciones de alta entropía [33], *single-atoms* [59] y *metal organic frameworks* [46].

De entre las familias de materiales mencionados, los calcogenuros – en específico, óxidos y seleniuros – destacan por ser altamente versátiles, estructural y electrónicamente, lo que favorece la interacción con los intermediarios de la HER y OER.

En consecuencia, esta sección tratará sobre la actividad electrocatalítica de óxidos, seleniuros, a base de Fe, Ni y Co, para HER y OER, sus estrategias de diseño, métodos de síntesis y características morfológicas que contribuyen a su desempeño electroquímico.

3.1. Calcogenuros como Electrocatalizadores para disociación del agua en medio alcalino

Los calcogenuros son compuestos que contienen uno o más elementos del grupo 16 de la tabla periódica, como el oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se) y telurio (Te). Estos muestran propiedades bastante interesantes, por lo cual han sido estudiados en profundidad para aplicaciones electrocatalíticas [60].

Dentro de los calcogenuros, los seleniuros multicomponente han llamado bastante la atención por sus propiedades físicas y químicas, que favorecen la HER y OER. El Se posee orbitales *3d* vacíos que permiten formar enlaces con metales de transición, mejorando la transferencia electrónica durante la disociación del agua [61].

El selenio (Se) es un elemento abundante en la Tierra y necesario para el cuerpo humano, que ha sido utilizado en la industria como elemento fotoactivo y semiconductor, además en manufactura de vidrio y caucho. En especial, los seleniuros de metales de transición (TMSs) han sido estudiado extensamente por sus propiedades, morfología y estructura electrónica, que los convierte en excelentes materiales para conversión de energía [4], [62]. Dentro de los metales de transición estudiados para la síntesis de seleniuros están el Fe, Ni y Co [63], [64]. Estos son abundantes y de bajo costo, que además poseen una configuración con electrones no apareados en su orbital *d* incompleto, lo que les confiere facilidad para participar en la transferencia electrónica y así pueden presentar diferentes estados de valencia, que afectan la energía de activación durante la disociación del agua [62].

3.1.1. Calcogenuros como electrocatalizadores para reacción de evolución de hidrógeno

Existe amplia evidencia en la literatura de que los seleniuros de metales de transición, particularmente aquellos basados en Fe, Ni y Co, constituyen una alternativa viable y prometedora como electrocatalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno (HER), pudiendo presentarse como seleniuros mono-, bi- y trimetálicos [60], [65], [66]. En este contexto, la ingeniería de interfase ha sido una estrategia muy implementada por los investigadores para desarrollar y optimizar la actividad de electrocatalizadores para la HER.

Diversos estudios han demostrado el impacto de estas estrategias en el desempeño electroquímico. Marimuthu y Maduraiveeran [67] sintetizaron diferentes electrocatalizadores a base de metales de transición, como Fe, Co y Cu, depositados sobre nanohojas de NiO. A pesar de que los metales se incorporaron en cantidades del orden de trazas, las interacciones metal-óxido metálico fueron determinantes en la modificación de las energías de enlace de los intermediarios de la HER (como H^* y OH^*), siendo el Fe el que condujo a la mayor

actividad electrocatalítica. De manera complementaria, Tasviri y colaboradores [68] desarrollaron el sistema $\text{NiFeSe}_2/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NF}$, el cual mostró una mayor capacitancia de doble capa en comparación al NiCo_2O_4 y NF por sí solos, evidenciando un aumento en el área electroquímicamente activa debido a la incorporación de la fase de seleniuro. La formación de la fase NiFeSe_2 en el material tuvo un impacto muy positivo en la actividad electrocatalítica, además de favorecer una menor resistencia a la transferencia de carga para la HER. En la misma línea, Zhang y colaboradores [69] sintetizaron el electrocatalizador Fe-Ni- $\text{CoSe}_2@\text{NC}$ a partir de una MOF, demostrando que la proporción de precursor de Fe^{3+} utilizado durante la síntesis influye significativamente en el desempeño electroquímico. En particular, cuando la relación de ZIF-67, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y ZIF-67 es de 4:4:1, se pudo alcanzar un bajo sobrepotencial (de -0.25 V vs RHE), en contraste con el material de $\text{CoSe}_2@\text{NC}$ por sí solo (-0.50 V vs RHE). Esto evidencia que el dopaje con Fe y Ni es exitoso en aumentar la actividad electrocatalítica del seleniuro.

Asimismo, otros estudios han profundizado en el rol dinámico de estos materiales. El electrocatalizador $\text{CoFeSe}/\text{NiCoSe}/\text{NF-H}$ reportado por Xie y colaboradores [61] demostró actividad sobresaliente para HER en medio alcalino. Sin embargo, tras los ensayos electroquímicos practicados, se observaron cambios respecto a su estado inicial. De acuerdo con el análisis por XPS, después de la HER, las especies Ni^{2+} y Co^{2+} aumentaron su área, lo que implica que hubo una reducción de las especies Ni^{3+} y Co^{3+} , que es indicativo de que participaron activamente en la reacción. Adicionalmente, se observó la desaparición del pico del Se, lo cual se atribuyó a su disolución durante el proceso. Por su parte, Wu y colaboradores [70] estudiaron un seleniuro de media entropía ($\text{Fe}_{1.2}(\text{CoNi})_{1.8}\text{Se}_6$), derivado de un precursor tipo MOF. Se demostró que la incorporación de Se genera una modulación electrónica profunda, lo cual optimiza la producción de H_2 y O_2 . Estudios combinados de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y DFT confirmaron que los metales alcanzaron estados de valencia más altos (M^{3+}). En el caso de la HER, la presencia de Se disminuye la energía libre de

Gibbs – en comparación al precursor MOF –, lo que facilita la adsorción de H_2 , favoreciendo una cinética más rápida.

3.1.2. Calcogenuros como electrocatalizadores para reacción de evolución de oxígeno

En los últimos años, se ha estado trabajando en el desarrollo de electrocatalizadores a base de metales de transición para la OER en medio alcalino, dentro de los cuales se encuentran los óxidos e hidróxidos de metales como el Fe, Co y Ni [19]. Liang y colaboradores [71], estudiaron electrocatalizadores bidimensionales de óxidos de NiFe ($NiO_x/NiFeO_x$) e hidróxidos metálicos en láminas ($NiO_xHy/NiFeO_xHy$). Encontraron un efecto sinérgico entre el Ni y el Fe, tanto estructural como electrónico. El Fe tiende a formar cúmulos en los bordes de las estructuras, por lo que no se distribuyen homogéneamente. Además, en el caso del NiO_x , al estar en contacto con agua, evoluciona a la fase $Ni(OH)_2$ mientras que, en el $NiFeO_x$, la presencia de Fe favorece la formación de la fase activa $NiOOH$, la que se produce por la incorporación de Fe en las vacantes de la red del Ni, reduciendo sus defectos. Por otro lado, en el caso de los hidróxidos NiO_xHy y $NiFeO_xHy$, la presencia de Fe – ya sea como trazas en el electrolito o dentro de la estructura –, provoca que el electrocatalizador se fragmente durante la OER, aumentando su ECSA y, así, su actividad inicial. Smith y colaboradores [72], ya habían revelado que los iones de Fe en el electrolito pueden ser incorporados en el electrocatalizador y mejorar la actividad para OER. Sin embargo, el Fe por sí solo no posee actividad destacable, pero sí favorece la formación de la fase activa $Ni_{1-x}Fe_xOOH$. En general, se ha encontrado que el Fe tiene una actividad para OER menor a la del Ni o Co (en el siguiente orden: $Ni > Co > Fe$). Sin embargo, el Fe como impureza, puede aumentar entre 30 a 1000 veces la actividad de electrocatalizadores a base de Ni o Co [73]. En otros estudios sobre electrocatalizadores a base de óxido/oxihidróxidos de Ni, la presencia de impurezas de Fe genera un aumento en la actividad para OER, lo que se refleja en una mayor frecuencia de recambio

(*turn-over frequency*, TOF) que en los electrocatalizadores sin presencia de Fe. Esto es debido a efectos de transferencia de carga parciales desde el Fe, que activan los centros activos de Ni [72], [74]. En ese sentido, se sugiere que el sitio activo es el Ni, mientras que el Fe actúa como modulador electrónico, que modifica el paso determinante de la reacción de OER, disminuyendo la pendiente de Tafel, indicador de una cinética más favorable [75]. Deng y colaboradores [76] estudiaron la interacción entre la morfología, el soporte y la actividad OER de un electrocatalizador de NiFeO_x . Se depositó una carga ultra baja de electrocatalizador NiFeO_x en dos soportes: Au(111) y grafito pirolítico altamente ordenado (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG). Los resultados teóricos y los experimentales mostraron discrepancias cuando se usó soporte de Au(111). La hipótesis teórica era que a tamaños de partículas pequeñas de $\text{NiFeO}_x/\text{Au}(111)$ y baja carga, se debería producir una mayor actividad para OER. Sin embargo, se genera restructuración del soporte, provocando pasivación y encapsulamiento de una gran parte de las partículas de NiFeO_x y sus sitios Fe activos de los bordes. Por el contrario, el soporte de HOPG no produjo oxidación ni reestructuración morfológica durante la OER, conservando los sitios electroquímicamente activos (Ni y Fe), por lo que sirvió para estudiar la actividad intrínseca del electrocatalizador. Zhu y colaboradores [77] estudiaron el efecto del contenido de Fe en películas delgadas de óxidos de Co-Fe tipo espinelas. En cantidades adecuadas (entre 10% y 30% molar) se maximiza la sinergia entre ambos elementos, lo que provoca un desorden óptimo en la estructura, donde el Fe^{3+} se ubica mayoritariamente en los sitios octaédricos y el Fe^{2+} en los tetraédricos. De acuerdo con los cálculos de teoría funcional de la densidad (*density functional theory*) hay una reducción del centro de la banda p del oxígeno, por lo que es más estable en la red cristalina, inhibiendo la formación de vacancias y pérdida de metal durante la OER. Lei y colaboradores [78] desarrollaron un electrocatalizador de triple fase a base de óxidos de Co y Fe, en el cual observaron que hay transferencia de carga desde el Fe al Co, lo que se evidencia por los desplazamientos de energía de ligadura de los picos Co $2p_{3/2}$ (desplazamiento negativo) y del Fe $2p_{3/2}$ (desplazamiento positivo), respecto a las fases Co/ CoO_x y

Fe_3O_4 , respectivamente. Se identificaron diferentes estados de oxidación, como Co^0 , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^0 , Fe^{2+} y Fe^{3+} , revelando una estructura tipo núcleo-coraza, con un núcleo de CoFe metálico y capa activa de óxidos en la coraza. Este arreglo, favorece el transporte electrónico interno, generando una superficie altamente rica en centros redox, que facilitan la adsorción y conversión de especies intermedias de la OER (OH^* , OOH^* y O^*) y, por consiguiente, reducen la energía de activación del paso limitante de la OER, lo que explica la baja pendiente de Tafel obtenida ($47.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$). El contenido de Fe^{3+} afecta la reactividad de los sitios de Co al modificar la energía libre de Gibbs de adsorción de las especies OH^- (ΔG_{OH}) y la diferencia de energías libres de adsorción entre O^{2-} y OH^- ($\Delta G_{\text{O-OH}}$). Esto facilita la formación de dichos intermediarios en la superficie de los sitios Co^{3+} cercanos a vacancias de oxígeno, lo que promueve su oxidación a Co^{4+} , aumentando su electrofilicidad y, por consiguiente, su actividad electrocatalítica [79]. No obstante, aún está en discusión si la presencia de Fe tiene efecto en la alta actividad que presentan los electrocatalizadores de óxidos de Co [73].

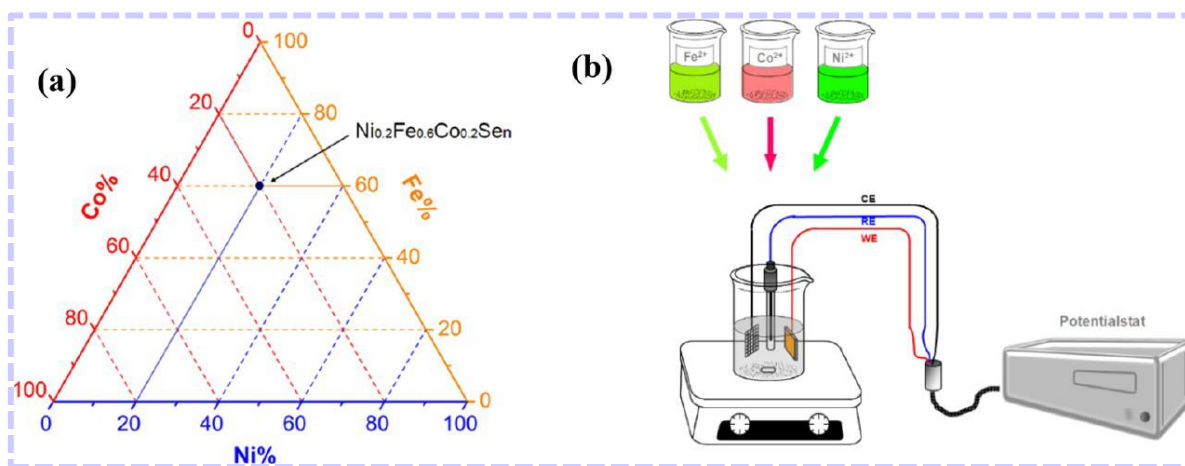


Figura 7: Esquema de la síntesis por electrodeposición combinatoria. (a) Diagrama de fases ternarias para el sistema $\text{Fe}/\text{Ni}/\text{Co}$ y (b) Montaje experimental para la electrodeposición.

Reproducido desde Cao y colaboradores [80]. Copyright © 2018, American Chemical Society.

Varios estudios han abordado el efecto sinérgico entre el Fe, Ni, Co y Se. Por ejemplo, Dhainy y colaboradores estudiaron el efecto de la incorporación de Fe en un seleniuro de Ni con estequiometría Ni_xSe_y , ya sea por electrodeposición o post-deposición desde trazas de Fe en KOH 1 M como electrolito. Los autores concluyeron que este último enfoque produce un efecto sinérgico en la actividad catalítica de los sitios de Ni, lo que sugiere que el seleniuro de Ni es un pre-catalizador que requiere activación superficial para catalizar la OER en medio alcalino (ya sea a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ o NiOOH) [81]. Du y colaboradores sintetizaron nanopartículas tipo erizo, introduciendo átomos de Fe directamente en la red cristalina del seleniuro NiSe_2 para formar una aleación ternaria. La presencia de Fe altera significativamente el entorno electrónico del material, según se evidenció mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). En el electrocatalizador sintetizado $\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}_{0.49}\text{Se}_2$ las energías de enlace se desplazan hacia menores valores, en comparación al NiSe_2 puro, lo que confirma una fuerte interacción electrónica entre los átomos de Fe, Ni y Se [82]. De forma similar, los átomos de Fe sustituyen a los átomos de Ni en el electrocatalizador $(\text{Ni,Fe})_3\text{Se}_4$ según se evidenció mediante difracción de rayos X (XRD), donde los picos se desplazan a valores de ángulos mayores y el espacio interplanar, observado mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), se reduce levemente comparado al material original (Ni_3Se_4) [83]. Gu y colaboradores demostraron, mediante estudios de estructura fina extendida de absorción de rayos X (EXAFS), que los átomos de Fe debilitan el enlace Ni-Se en el NiSe_2 , introduciendo desorden estructural en la superficie. Además, los átomos de Fe crean un ambiente local específico con los átomos de Se, generando múltiples sitios superficiales insaturados [84]. Por su parte, las caracterizaciones mediante XPS, antes y después de la OER, han demostrado que el seleniuro es un precursor de la fase activa del electrocatalizador. El rol de la especie Fe^{3+} es potenciar la conductividad y actividad intrínseca de la fase $\gamma\text{-NiOOH}$ una vez que el Se es oxidado, formando una capa que aumenta el contacto electrónico y facilita la transferencia de carga hacia la fase activa [85]. Otros trabajos también han demostrado que el método de incorporación del Fe desempeña un papel

importante en la reconstrucción interfacial y en la actividad catalítica. Los estudios de electrodeposición combinatoria del diagrama de fases Fe-Ni-Co-Se revelaron que la composición $(\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.68}\text{Co}_{0.07})\text{Se}_4$ exhibió el mejor desempeño para la OER en KOH 0.3 M como electrolito. Se sugirió que el Fe actúa como mediador en la actividad electrocatalítica; aumentar el contenido de Fe mientras se reduce el contenido de Ni y Co resulta en menores sobrepotenciales (cerca de 0.2 V a 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) junto con una disminución en las pendientes de Tafel [80]. Recientemente, una nueva heteroestructura de seleniuro trimetálico (Ni-CoFe-Se) se sintetizó mediante la selenización de análogos de azul de Prusia (PBAs), lo que dio como resultado una morfología laminar ultrafina. Este material demostró un desempeño en OER excepcional en medio alcalino, alcanzando un sobrepotencial de 176 mV y una pendiente de Tafel de $59 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, a la vez que mantuvo una durabilidad a largo plazo robusta. La destacable actividad electrocatalítica se atribuye, principalmente, a las interacciones sinérgicas entre los tres elementos metálicos, acoplado con la ingeniería racional de hetero-interfases y defectos estructurales. Los estudios por XPS revelaron interacciones electrónicas fuertes entre las fases Ni_3Se_2 cúbica, CoSe_2 cúbica y la fase FeSe tetragonal. El espectro confirmó la presencia de enlaces metal-selenio, donde los metales se encuentran en estados de valencia bajos o mixtos (Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Además, comparado a sus contrapartes bimetálicas, se observa un desplazamiento positivo en sus energías de ligadura, lo que indica interacción electrónica y redistribución de cargas entre las fases [86]. De hecho, análisis combinados de XPS y DFT han demostrado que en presencia de Se, los centros de banda *d* del Fe, Ni y Co se desplazan hacia el nivel de Fermi, fortaleciendo las interacciones con los intermediarios de reacción y potenciando la actividad electrocatalítica [70]. Xie y colaboradores sintetizaron un electrocatalizador, con morfología de nanocubos huecos, soportados en espuma de Ni (Co-Fe-Se/Ni-Co-Se/NF-H) el cual mostró alta actividad para OER, aunque, se observó que el Co y el Fe sufrieron oxidación, según corroboró el análisis por XPS, realizado antes y después de la reacción, lo cual se atribuye, con mayor probabilidad, a la formación de especies CoOOH y FeOOH , los cuales han sido identificados, también, como sitios activos para la

OER [61]. Esto sugiere que, entre los metales de transición no nobles, el Co y el Fe podrían tener un rol más activo de lo que se presume, que indica que el Ni es más activo que estos [87].

De esta forma, la revisión de literatura muestra que la actividad de los electrocatalizadores multimetálicos basados en Fe, Ni, Co y Se no depende únicamente de su presencia individual, sino también de las interacciones electrónicas y estructurales entre ellos.

4. Matrices de carbono dopadas con heteroátomos como soporte catalítico

En paralelo, el anclaje de nanopartículas metálicas en soportes carbonosos dopados con N, tales como el grafeno –y sus derivados–también ha sido un enfoque estudiado en el último tiempo, ya que mejora la conductividad, estabilidad y dispersión de los sitios activos de los electrocatalizadores [88].

4.1. Modulación electrónica mediante el dopaje con heteroátomos

Se ha postulado que el dopaje de estructuras de carbono con heteroátomos (nitrógeno, boro, fósforo y azufre) genera modulación electrónica, que mejora, por ejemplo, sus actividades electroquímicas para reacciones como ORR u OER [89]. Dentro de estos heteroátomos, el nitrógeno (N), ha sido estudiado por sus propiedades de modulación electrónica.

El nitrógeno tiene un radio atómico de van der Waals cercano al del carbono (1.55 Å y 1.70 Å, respectivamente [90]); también posee un electrón más que el carbono y el par de electrones desapareados que quedan al formar los enlaces con el carbono, aumentan la cantidad de defectos y, con ello, los sitios activos. Además, el nitrógeno es más fácil de incorporar que otros heteroátomos [91]. Por otro lado, la electronegatividad del N es mayor que la del C (3.04 y 2.55, respectivamente),

lo que cambia la estructura electrónica del carbono [92]. Se han identificado varios tipos de configuraciones de nitrógeno (figura 8) dentro de las estructuras de carbono, tales como N pirídínico (N-6), ubicados en los bordes o en las vacancias, N pirrólico (N-5), ubicados en los anillos pentagonales, N de óxido-piridina (N-x), que forman compuestos heterocíclicos, y el N cuaternario o grafitico (N-Q), presentes en el plano del carbono [91], [93].

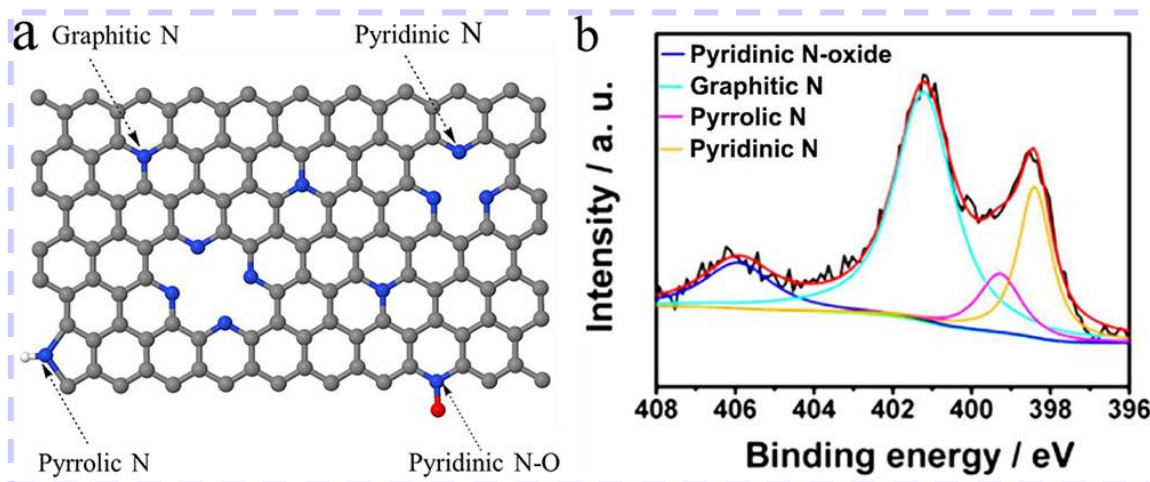


Figura 8: Configuraciones de nitrógeno en materiales a base de carbono. (a) Representación esquemática de diferentes especies de nitrógeno dopado en una red grafitica: nitrógeno grafitico, piridínico, pirrólico y N-óxido piridínico. (b) Deconvolución del espectro de XPS en la región de enlace N 1s, mostrando los picos característicos de cada tipo de nitrógeno. Estas configuraciones influyen directamente en las propiedades electrónicas y electrocatalíticas del material. Reproducido desde Cao y colaboradores [94]. Copyright (c) 2017, American Chemical Society.

En electrocatalizadores a base de metales de transición, se ha observado que el N dentro de una matriz de carbono permite el anclaje de las nanopartículas metálicas, asegurando su distribución homogénea y evitando su aglomeración, asegurando, así, una excelente exposición de sitios activos. Esto sucede porque el dopaje de N altera el entorno electrónico de los metales, optimizando la energía de ligadura de los intermediarios de la HER y OER [95]. Adicionalmente, induce una carga positiva en los átomos de C adyacentes. También, genera sitios activos, por su alta afinidad con metales lo que se traduce en una adsorción más rápida de los

intermediarios de la HER/OER y, por lo consiguiente, una mejor cinética de reacción [96].

De manera consistente con la literatura, las interacciones metal-soporte, como la formación de óxidos, interfases metálicas, la incorporación de materiales conductores (como el grafeno o carbono dopado con N) o la integración de un segundo metal para formar heteroestructuras, facilitan la transferencia de carga, estabilizan las fases activas y reducen las barreras cinéticas para ambas reacciones [97]. Sumado a lo anterior, las configuraciones de N contribuyen de diferente manera a la actividad. El N-piridínico es clave, ya que actúa como donante de electrones hacia los centros metálicos en los electrocatalizadores, mejora la conductividad electrónica y, de esa manera, facilita la adsorción y desorción de intermediarios de la HER y OER, mientras que el N pirrólico mejora la conductividad del soporte, permitiendo un mejor transporte de electrones hacia los centros activos metálicos, que reduce la resistencia a la transferencia de carga. El N piridínico al estar ubicado entre dos átomos de C adyacentes – en los bordes y defectos – reduce las barreras energéticas, permitiendo que los electrones se muevan desde el electrodo hacia las moléculas de agua [98], [99], [100]. La presencia predominante de N piridínico genera más sitios activos para HER, debido a la deslocalización de electrones π , lo cual puede inhibir la adsorción de OH^* , facilitando la liberación de sitios activos durante la reacción [101]. Otros autores señalan que, además de N piridínico, el N grafitico también contribuye a la cinética de HER/OER en materiales de metales de transición soportados en matrices de grafeno. El N-grafítico se encuentra sustituyendo un átomo de C en la estructura hexagonal del grafeno, por lo cual, dona electrones al sistema. Esto aumenta la naturaleza semiconductor tipo n del material, disminuyendo su resistencia óhmica global. En conjunto, su presencia ayuda a estabilizar los metales, proporcionando sitios de adsorción más favorables para la HER y OER [102], [103].

4.2. Aplicaciones en la disociación del agua en medio alcalino

Integrar heteroestructuras bifuncionales en soportes de carbono, como pueden ser grafeno, óxido de grafeno reducido nanotubos de carbono, permite al catalizador obtener dos beneficios clave. Por un lado, la matriz de carbono es altamente conductora, flexible y protege a las fases activas de cualquier posible colapso, limitando la aglomeración de las nanopartículas y es capaz de absorber los cambios volumétricos que pueden ocurrir durante la operación HER/OER. Por el otro lado, la matriz de carbono puede transportar, eficientemente, electrones y dispersar burbujas de gas generadas, lo que reduce los sobrepotenciales y la corrosión de los electrocatalizadores metálicos, lo cual se traduce en una pérdida de actividad menos pronunciada y lenta en el tiempo. Por lo tanto, las heteroestructuras de compuestos de metal-carbono han demostrado una alta retención de actividad por varias decenas de horas de operación continua [97].

Qadir y colaboradores [95] sintetizaron nanopartículas de Co soportadas en nanobarillas de carbono dopado con nitrógeno, mostrando que esta arquitectura facilita la penetración del electrolito y el transporte de electrones, a la vez que el soporte evita que las nanopartículas se aglomeren o lixivien durante la operación. Con el electrocatalizador Co@CNR-II, obtuvieron resultados sobresalientes, con un sobrepotencial a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para HER de 62 mV y de 339 mV para OER, además de bajas pendientes de Tafel ($47 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ para HER y $76 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ para OER). En un sistema de celda completa, el dispositivo alcanzó $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a tan solo 1.66 V vs RHE y alta estabilidad por 210 h, reteniendo un 83.87% de su corriente inicial, superando a los electrocatalizadores comerciales. Yang y colaboradores [102] también sintetizaron nanopartículas de Co, con la diferencia de que utilizaron un soporte híbrido de nanotubos de carbono y carbono grafitico dopados con N. El mejor material, Co@NCNTs/NG-1, obtuvo excelentes resultados para HER/OER y celda completa, debido al tamaño pequeño de las nanopartículas de Co y la interacción con el soporte. Este genera una red porosa que evita la lixiviación y aglomeración del Co que, a su vez, mejora la estabilidad del material en medio alcalino. Su sobrepotencial a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en HER fue de

222 mV y en OER fue de 318 mV, mientras que sus pendientes de Tafel fueron de $126 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y $88 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. Otro ejemplo de soportes de carbono híbridos fue propuesto por Ullah y colaboradores [103]. Los autores utilizaron tela de carbono, que fue sumergida en una solución de PVP, como fuente de C y N, y precursores de Fe^{3+} y Ni^{2+} , seguido de tratamiento térmico. El material que tuvo mejor comportamiento electroquímico, NiFe@NC/CCF-30 , presentó un sobrepotencial en HER de 122 mV y de 204 mV en OER, mejor que los demás materiales sintetizados. La cinética se vio favorecida, presentando bajas pendientes de Tafel en HER y OER, con valores de $41 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y $49 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, respectivamente. Esta actividad se atribuyó al ajuste que se realizó en el contenido de Fe^{3+} , en el cual se usaron diferentes cantidades de precursor de Fe (entre 10 mg y 70 mg) y 50 mg de precursor de Ni. En la caracterización por Raman, se observó que a medida que aumenta el contenido de Fe^{3+} la relación I_D/I_G también crece, mientras que solo en presencia de Ni se favorece la grafitización del soporte de carbono. Así, el Fe favorece la formación de defectos en el material.

Yang y colaboradores [98] prepararon un electrocatalizador de Ni-Co sobre soportes derivados de biomasa con alta área superficial, según fue corroborado por análisis de adsorción/desorción de N_2 (Brunauer-Emmett-Teller, conocido como BET), alta conductividad y abundantes sitios activos expuestos, a la vez que previene la aglomeración de las nanopartículas. La aleación de Ni-Co muestra una interacción electrónica sinérgica que disminuye las barreras cinéticas, tanto para HER como para OER, lo que se pudo complementar con simulaciones DFT. En estas simulaciones, se observó que en los materiales Ni-Co/N@CW , Ni/N@CW y Co/N@CW , la barrera energética del paso determinante, es decir, la oxidación de $\text{O}^* \rightarrow \text{OOH}^*$ de la OER, es de 1.95, 2.84 y 2.15, respectivamente, que se corresponden a η de 0.72 V, 0.92 V y 1.61 V. 1.95 eV en el Ni-Co/N@CW , al igual que en la HER, donde el cambio en la energía libre de Gibbs es más favorable que las contrapartes monometálicas. Esto se traduce en bajos sobrepotenciales para OER y HER (290 mV y 143 mV, respectivamente), con pendientes de Tafel de $86 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y $105 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, respectivamente, lo que indica una cinética rápida. En ensayos de celda completa, para alcanzar $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se necesitaron solo 1.60 V

vs RHE, lo cual es superior a los electrocatalizadores *benchmark*. También, el electrodo mostró excelente durabilidad, con pérdidas de corriente despreciables después de 10 h de operación en media celda.

Bai y colaboradores [104] diseñaron un electrocatalizador con unión Schottky entre el semiconductor Co_3O_4 y Co metálico para acelerar las reacciones de disociación del agua. Utilizaron como soporte C dopado con N, lo cual potenció la interacción metal-soporte al incorporar *in situ* las nanopartículas de $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$, las cuales se distribuyeron homogéneamente en la superficie. Este contacto íntimo, evitó la aglomeración de las nanopartículas y facilitó la transferencia de carga. Así, el sobrepotencial para la HER fue de 221 mV a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y la pendiente de Tafel fue de $77.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, mientras que para OER el sobrepotencial fue de 391 mV a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y su pendiente de Tafel fue de $102.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. A pesar de que estos resultados fueron mejores que los electrocatalizadores de metales preciosos, en pruebas de celda completa el voltaje necesario de la celda de $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC}||\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NC}$ fue de 2.004 V vs RHE a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras que la celda $\text{Pt/C}||\text{IrO}_2$ alcanzó la misma densidad de corriente a 1.752 V vs RHE.

4.3. Estructuras tipo grafeno

El grafeno es un alótropo bidimensional (2D) del carbono, que se forma cuando un átomo de carbono se enlaza covalentemente con otros tres átomos de carbono mediante enlaces σ , en donde tres de los cuatro electrones del carbono se encuentran en los orbitales híbridos 2s, 2p_x y 2p_y (sp^2). Mientras, el cuarto electrón se encuentra en el orbital 2p_z restante, no híbrido, formando un enlace π , perpendicular al plano sp^2 [105], [106]. Estos átomos forman una estructura hexagonal, que recuerda a un panal de abejas. Los átomos se arreglan de manera que forman una monocapa, del grosor de un átomo de carbono, las cuales se atraen por fuerzas débiles de Van der Waals [107], [108]. Este material cuenta con propiedades excepcionales, tales como su comportamiento semimetálico con un band-gap cero [109], alta conductividad (movilidad de electrones de 150,000-

250,000 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ y conductividad eléctrica de $6,500 \text{ S m}^{-1}$), gran área superficial específica teórica ($2,630 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), alta resistencia mecánica (Módulo de Young de $\sim 1.0 \text{ TPa}$ y resistencia a la tracción de $125\text{-}130 \text{ GPa}$), además de alta conductividad térmica ($5,300 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) [110], [111], [112].

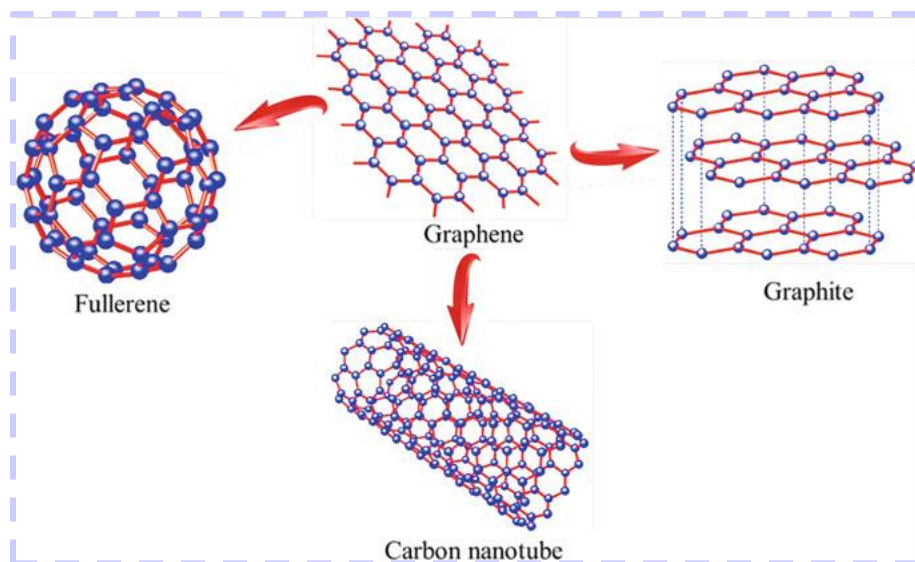


Figura 9: Grafeno como bloque fundamental de otros materiales carbonosos.

Reproducido desde Dubey y colaboradores [111]. *Copyright* © 2023, bajo licencia exclusiva de *Springer Nature Singapore Pte Ltd*.

El grafeno se considera como el bloque fundamental de los alótropos de carbono, tal como se muestra en la figura 9, ya que, se pueden obtener otras estructuras a partir de él, como los nanotubos de carbono (mediante el enrollamiento de la monocapa de grafeno), el grafito (mediante el apilamiento de monocapas de grafeno) o fulerenos (al enrollar el grafeno para formar una estructura esférica) [111], [113]. Los estudios del grafeno se remontan a 1859 cuando Brodie, quien estaba experimentando para identificar el peso atómico del carbono, oxidó grafito usando ácido nítrico (HNO_3) y clorato de potasio (KClO_3), obteniendo un polvo amarillento brillante que llamó ácido gráfico el cual, hoy en día, conocemos como óxido de grafeno (GO) [105]. Varios años más tarde, en 1898, Staudenmaier propuso una mejora al método de Brodie añadiendo exceso de HNO_3 , para

prescindir del calentamiento, combinado con KClO_3 , agregando también permanganato de potasio (KMnO_4). Así, el producto intermedio, de color verdoso, se convierte rápidamente en ácido gráfico sin los riesgos de explosiones producto de la formación de dióxido de cloro (ClO_2) [114]. Luego, en 1958, Hummers y Offeman desarrollaron el método para la preparación de óxido de grafito donde se utilizaba una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de sodio (NaNO_3) y KMnO_4 . Actualmente, es el método más extendido para la preparación de GO, y ha sufrido modificaciones a lo largo de los años [115]. Sin embargo, recién en 2004 pudo aislarse grafeno puro, de la mano de Geim y Novoselov [116] en la Universidad de Manchester, lo que les valió el Premio Nobel de Física en 2010 [113]. Su método consistió en la exfoliación mecánica de hojuelas de grafito altamente orientado (HOPG, por sus siglas en inglés) mediante una cinta adhesiva logrando, al aplicar y retirar la cinta en la superficie del grafito, extraer varias capas del material. Con las repetidas exfoliaciones, se logró obtener monocapas de grafeno, las cuales fueron depositadas en sustrato de dióxido de silicio (SiO_2) para su posterior caracterización. Así, con un método simple y eficaz, se pudo determinar su estructura 2D del grafeno y varias de las propiedades antes mencionadas, marcando un hito en la ciencia de materiales. Todo esto ha atraído el interés de los investigadores por utilizar el grafeno y sus derivados en diferentes aplicaciones. Sin embargo, a pesar de sus propiedades sobresalientes, utilizar grafeno puro tiene ciertos inconvenientes, como su difícil síntesis *bottom-up*, pobre solubilidad y aglomeración debido a las interacciones de van der Waals, por lo que se prefieren sus derivados oxidados: GO (óxido de grafeno) y rGO (óxido de grafeno reducido), los cuales son similares en estructura [117].

El óxido de grafeno (GO) posee en su estructura enlaces sp^2 interrumpidos (figura 10) y presencia de grupos funcionales oxigenados, como epoxi, hidroxilo y carboxilos, los cuales son responsables de su naturaleza hidrofílica, que facilita su dispersión en soluciones acuosas [118]. Sin embargo, esta ruptura de enlaces sp^2 le confiere una resistividad eléctrica reportada de alrededor de $1.64 \cdot 10^6 \, \Omega \, \text{cm}$ [119], mucho mayor a los $0.2 \cdot 10^{-6} \, \text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ del grafeno prístino [120]. Debido a esto,

se han diseñado técnicas para reducir su contenido de grupos funcionales oxigenados y convertirlo en óxido de grafeno reducido (rGO).

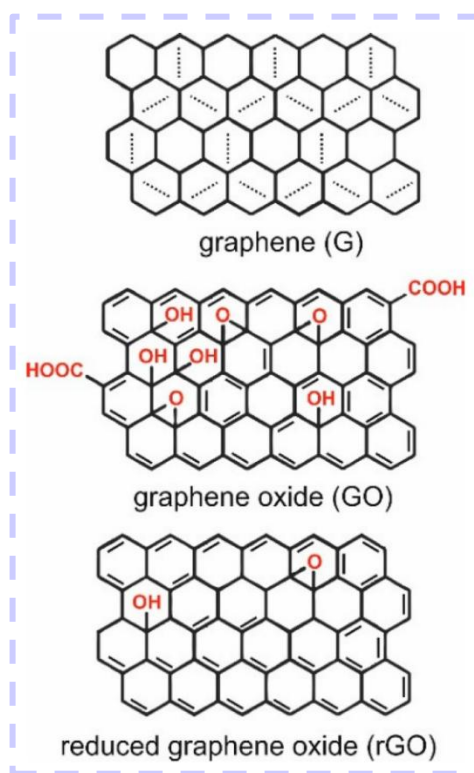


Figura 10: Estructuras del grafeno y sus derivados.

Reproducido desde Tadzysak y colaboradores [121]. *Copyright* © 2018, bajo licencia *Creative Commons Attribution* (CC BY).

Por su parte, el rGO tiene mejores propiedades eléctricas que el GO, debido a la restauración de los enlaces sp^2 , aunque aún presenta enlaces sp^3 entre carbono y oxígeno [117], ya que aún retiene alrededor de 8% del oxígeno [122], por lo que el transporte eléctrico se produce principalmente mediante saltos (*hopping*), debido a los defectos estructurales que induce el oxígeno. En el estudio de Bagri y colaboradores [122] se identificó, mediante simulaciones de dinámica molecular, que los grupos carbonilos y éteres son altamente estables, y no son completamente eliminados durante los tratamientos para reducirlo.

5. Métodos de Síntesis y Propiedades Morfológicas

La metodología de síntesis que se adopte impacta de forma directa en las características morfológicas de los electrocatalizadores. Por ello, definir esta relación es fundamental para el diseño de materiales altamente activos para la reacción objetivo. De esta forma, también es posible ajustar los parámetros de síntesis para adecuarse a los requerimientos de operación de dicho material, y encontrar las condiciones de síntesis más adecuadas que permitan obtener un electrocatalizador con gran exposición de sitios activos.

5.1. Síntesis de calcogenuros de Fe, Ni y Co

El estudio de calcogenuros de metales de transición, como los óxidos y seleniuros, ha sido un tópico clave para generar electrocatalizadores eficientes para la HER y OER. Mediante diferentes métodos de síntesis es posible controlar la exposición de sitios activos, debido a la formación de heteroestructuras con propiedades adecuadas. De esta forma, es posible modular la morfología y estructura electrónica para maximizar la actividad electrocatalítica.

Liang y colaboradores [123] estudiaron la actividad electrocatalítica para la OER en los planos (111) y (100) de la espinela NiCo_2O_4 . Para ello, la síntesis del electrocatalizador fue llevada a cabo mediante coprecipitación con diferentes cantidades de NaOH de concentración 1 M. Con un bajo volumen de NaOH (2 mL en 30 mL de solución de precursores metálicos) se logra exponer mayoritariamente el plano (111) de la espinela, y al aumentar el volumen de NaOH, se va observando la aparición progresiva del plano (100), junto con el cambio de morfología, desde un octaedro (2 mL de NaOH) hacia un cubo (12 mL de NaOH). Al añadir 5 mL de NaOH se obtiene una morfología de octaedro truncado, con alta exposición del plano (111) y presencia del plano (100), lo que le confiere una alta actividad hacia la OER. De acuerdo con los cálculos de DFT,

esta actividad se ve favorecida por los centros de banda *d* más positivos en el plano (111) tanto en los sitios de Co y Ni, lo que se traduce en una mejor transferencia de carga.

Varios artículos reportan la síntesis de seleniuros de metales de transición mediante tratamiento térmico de estructuras metálicas a temperaturas entre 300°C y 600°C, por tiempos de entre 20 min y 3 h [86], [124], [125], [126], aunque también se emplean otros métodos de síntesis. Por ejemplo, Tasviri y colaboradores [68] sintetizaron nanohojuelas de NiFeSe₂/NiCo₂O₄/NF empleando un método solvotermal, tanto para la síntesis de la estructura metálica precursora –en este caso, NiFe-LDH–, como para la posterior incorporación de Se (figura 11). Este método permitió obtener una heteroestructura con dispersión uniforme de elementos, con las nanopartículas de NiFeSe₂ decorando la nanohojuelas de NiCo₂O₄. A partir de una estructura metal-orgánica (MOF), Zhang y colaboradores [69] sintetizaron un electrocatalizador de CoSe₂ dopado con Fe y Ni. Primero, prepararon la estructura zeolítica de imidazolato ZIF-67 mediante síntesis por autoensamblaje, seguida por el dopaje con Fe y Ni mediante impregnación iónica. La incorporación de Se se realizó mediante tratamiento térmico, con una relación másica de la MOF modificada con Fe y Ni y Se de 1:10. La temperatura de tratamiento fue de 400°C que se mantuvo por 1 h. La estructura resultante es similar a un dodecaedro bien definido, con nanopartículas de CoSe₂ en la superficie de una matriz carbonosa nitrogenada.

Con el fin de proponer una ruta de síntesis más sencilla, Chen y colaboradores [85] prepararon electrocatalizadores a base de Ni, Fe y Se para OER mediante deposición por baño química (CBD), obteniendo estructuras tridimensionales similares a flores. El Se fue identificado como esencial para la formación de dicha estructura, mientras que el efecto sinérgico entre el Fe y Ni es importante para el crecimiento ordenado y uniforme.

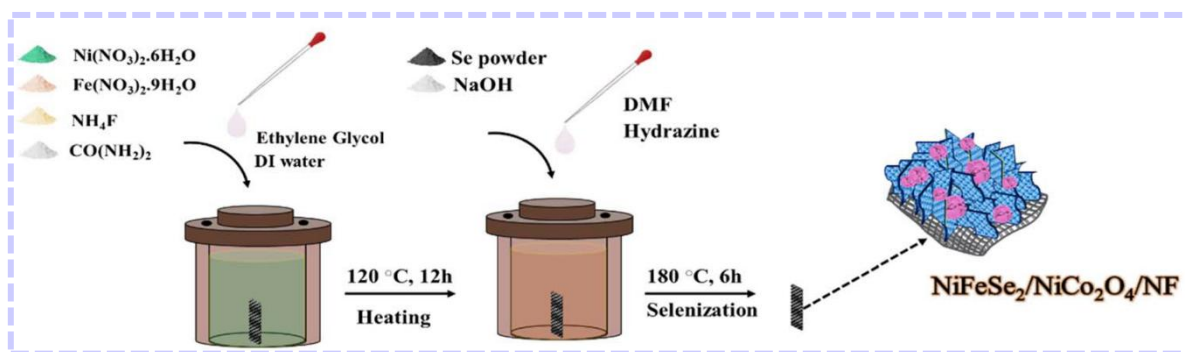


Figura 11: Esquema de síntesis del electrocatalizador NiFeSe₂/NiCo₂O₄/NF.

Reproducido y adaptado desde Tasviri y colaboradores [68]. *Copyright* © 2023, *Royal Society of Chemistry*.

Zhang y colaboradores [127] sintetizaron un electrocatalizador de Fe, Ni y Co mediante deposición por pulverización (*sputtering*) sobre malla de acero inoxidable (SSM). La morfología del material resultante es similar a nanohojas con nanopartículas ancladas en su superficie, donde los átomos de Co y Fe desplazan parte de los átomos de Ni desde la red cristalina de NiSe₂. Esta morfología en nanohojas permite la exposición de gran cantidad de sitios activos, lo que asegura un apropiado contacto entre el electrocatalizador y el electrolito y acelera el transporte de carga. Wei y colaboradores [86] sintetizaron un precursor metálico de Fe, Ni y Co, derivado de análogos de azul de Prusia, mediante coprecipitación asistida por polímero y seguido de un proceso de incorporación de Se térmica. Para ello, utilizaron exceso de Se en polvo para el proceso de incorporación (aproximadamente, seis veces mayor que la cantidad de precursor metálico), que se evaluó a diferentes temperaturas por 2 h. El precursor obtenido presenta una morfología similar a flores, compuestas de varias nanohojas, las cuales tras la incorporación de Se a 350 °C por 2 h presentan rugosidades en la superficie, lo que se atribuye a la formación de nanocristales. Estas características estructurales proporcionan una alta área superficial y un buen contacto con el electrolito, aspectos clave para mejorar el transporte de masa y carga durante la evaluación electroquímica. Por su parte, Guo y colaboradores [128] desarrollaron un electrocatalizador basado en Fe, Ni y Co mediante electrodeposición de los

precursores metálicos en papel de fibra de carbono (CFP), seguido de tratamiento térmico a 450°C por 20-30 min para inducir la selenización (figura 12). La morfología del electrocatalizador resultante corresponde a nanocajas (o nanocubos) policristalinas, las cuales demostraron una destacada actividad electroquímica para OER, atribuida a la sinergia electrónica de los metales Fe, Ni y Co.

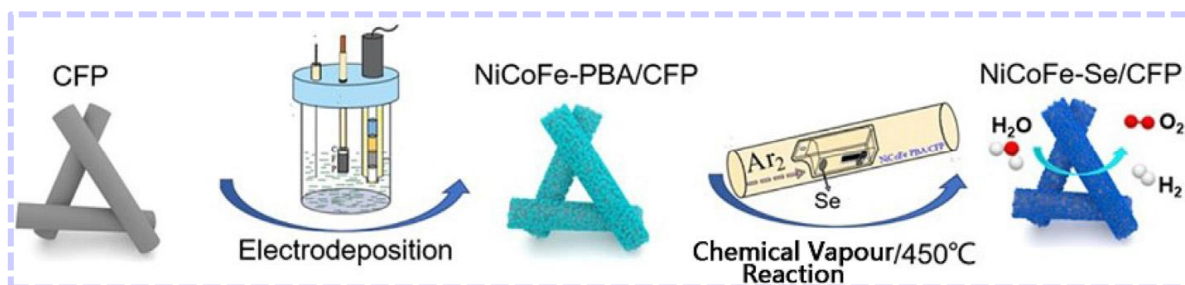


Figura 12: Diagrama de síntesis mediante electrodeposición del electrocatalizador NiCoFe-Se/CFP.

Reproducido desde Guo y colaboradores [128]. *Copyright* © 2023, *Elsevier Inc.* Todos los derechos reservados.

En una línea similar, Wu y colaboradores [70] sintetizaron un seleniuro trimetálico de Fe, Ni y Co como electrocatalizador bifuncional para HER y OER. El proceso consistió en la obtención de un precursor tipo MOF trimetálico mediante ultrasonido, seguido de la incorporación de Se mediante método solvotermal. El electrocatalizador más activo fue el $\text{Fe}_{1.2}(\text{CoNi})_{1.8}\text{Se}_6$, mostró excelente actividad para ambas reacciones, lo cual se explica por efectos sinérgicos entre los metales y su morfología. Mediante cálculos de teoría funcional de la densidad (DFT) se estableció que la selenización del precursor tipo MOF produjo una disminución en la energía libre de Gibbs de adsorción de hidrógeno (ΔG_{*H}) favoreciendo la HER. Asimismo, se evidenció que modifica el paso limitante de la OER. En el caso del precursor tipo MOF, este paso limitante es la formación de OH^* con una barrera de 2.63 eV, mientras que en el $\text{Fe}_{1.2}(\text{CoNi})_{1.8}\text{Se}_6$ el paso limitante es la formación de O^* con una barrera energética de 2.02 eV. Adicionalmente, el centro de banda d en el seleniuro de Fe, Ni y Co se desplaza hacia el nivel de Fermi, lo que indica

que la formación del electrocatalizador modula efectivamente la estructura electrónica, favoreciendo ambas reacciones. Finalmente, Xie y colaboradores [61] reportaron otro electrocatalizador bifuncional a base de Fe, Ni y Co, sintetizado mediante método hidrotermal sobre espuma de Ni (NF), seguido de coprecipitación y posterior selenización térmica. El compuesto obtenido, nombrado CoFeSe/NiCoSe/NF-H, conserva la estructura porosa de la espuma de níquel, incorporando nanopartículas con morfología de cubos huecos. Estos cubos huecos tienen una coraza de unos 25 nm de grosor y tamaños de 200-300 nm, con bordes y esquinas marcados, los cuales también son sitios catalíticos activos, contribuyendo a su desempeño electroquímico.

En conclusión, los óxidos y seleniuros de metales como Fe, Ni y Co son capaces de mejorar significativamente la cinética electroquímica, lo cual ha sido demostrado experimental y teóricamente. El control de la sinergia de estos metales garantiza la síntesis de materiales con alta densidad de sitios activos y excelente estabilidad.

5.2. Síntesis de electrocatalizadores en soportes de carbono dopado con nitrógeno

El diseño y síntesis de electrocatalizadores para HER y OER a base de metales de transición soportados en matrices de carbono dopadas con heteroátomos, buscan maximizar el área superficial y la conductividad electrónica. Por ello, el control del método de síntesis es esencial para ajustar la morfología y, así, mejorar las propiedades electrocatalíticas de los materiales.

El método hidrotermal es bastante usado en síntesis de electrocatalizadores. Shi y colaboradores [101] utilizaron este método para sintetizar nanopartículas de Ni en un soporte de carbono derivado de celulosa dopada con N. Primero, se sometió la celulosa a un proceso de oxidación en donde los grupos hidroxilo de la celulosa se convierten en grupos carboxilo. Estos grupos permiten una fuerte interacción

electrostática con los iones de Ni^{2+} , lo que mantiene la integridad estructural del material y dispersión uniforme de las nanopartículas. El proceso hidrotermal y la oxidación de la celulosa permitieron obtener un electrocatalizador con alto grado de grafitización y alta área superficial. De esta forma, el carbono altamente grafitizado promueve la conductividad electrónica, mientras la estructura porosa permite un buen contacto con el electrolito. Por su parte, Qadir y colaboradores [95] sintetizaron un catalizador de nanopartículas de Co soportadas en una matriz de nanobarillas de carbono dopado con nitrógeno (Co@CNR), a partir de precursor de Co-MOF, seguida de electrohilado y, finalmente, calcinación. Los autores ajustaron la relación másica de Co-MOF y PAN, preparando tres variantes usando 150 mg, 300 mg y 450 mg de Co-MOF para una misma cantidad de solución de PAN. Esto afectó a la morfología, ya que al aumentar el contenido de Co-MOF, el diámetro de las nanobarillas disminuye, desde 332 nm con 150 mg, a 186 nm con 450 mg (figura 13). De esto, se desprende que el Co promueve la degradación térmica de los ligandos orgánicos. Esta reducción de tamaño aumenta el área superficial y la porosidad y no afecta, mayoritariamente, el tamaño de las nanopartículas de Co. Así, se obtuvo un material con una estructura que facilita la HER y OER en medio alcalino. Bai y colaboradores [104], sintetizaron el electrocatalizador $\text{Co@Co}_3\text{O}_4\text{-NC}$ a partir de ZIF-67. Este material conserva la estructura de MOF del precursor, por lo que está formado de partículas similares a dodecaedros, con micro- y mesoporos. El paso de oxidación a 200°C en aire, a diferentes tiempos, permitió obtener una estructura núcleo-coraza de Co metálico como núcleo, rodeada de una coraza de Co_3O_4 . La interfase entre Co y Co_3O_4 genera zonas funcionales distintivas. La coraza de Co_3O_4 funciona como capa de separación de cargas mientras que el núcleo de Co transporta las cargas separadas hacia la matriz de NC (C dopado con N) lo cual, en última instancia, acelera la separación y transporte de carga, promoviendo la actividad electrocatalítica para HER/OER.

Kubińska y colaboradores [96] sintetizaron, mediante método hidrotermal, electrocatalizadores a base de cobaltita de níquel (NiCo_2O_4). Se prepararon híbridos de la NiCo_2O_4 con soportes carbonosos (como grafeno y derivados de

glucosa), los cuales se añadieron durante la síntesis junto con precursores de dopantes para incorporar N y S. Posteriormente, trataron los materiales a 450°C en atmósfera de N₂ durante 4 h. Los materiales finales poseen morfología similar a una flor (‘diente de león’), lo que es favorable para la exposición de sitios activos. En este estudio, se observó que la electroactividad del híbrido que contiene grafeno es la más alta para HER, mientras que la NiCo₂O₄ por sí sola cataliza mejor la OER, lo que cuestiona la efectividad del soporte de carbono dopado con N (o S) para dicha reacción.

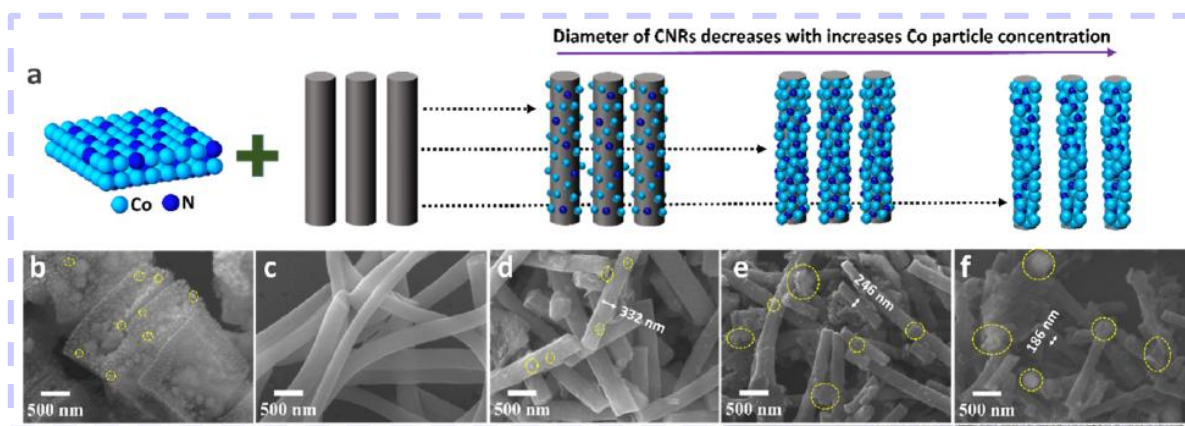


Figura 13: Síntesis de nanobarillas de Co@CNR. a) Esquema de la reducción del diámetro de la nanobarilla con la variación del contenido de Co; Micrografías SEM de b) Co@Carbon, c) CNR, d) Co@CNR-I (150 mg), e) Co@CNR-II (300 mg) y f) Co@CNR-III (450 mg).

Reproducido desde Qadir y colaboradores [95]. *Copyright* © 2025, *American Chemical Society*

Yang y colaboradores [98] utilizaron como fuente de carbono biomasa de madera (Tilo y Pino), dopamina y cloruro de amonio (NH₄Cl) para el dopaje con N y precursores de Ni²⁺ y Co²⁺ como elementos activos. La mezcla se seca y se calcina en dos etapas –a 350°C y 1000°C en N₂– para producir las nanopartículas de Ni-Co encapsuladas en la matriz de C grafitico dopado con N, proveniente de la dopamina. Este tratamiento generó una estructura con canales y mesoporos, que facilitan el transporte de gases y del electrolito e impide la aglomeración de las nanopartículas de Ni-Co (figura 14). El material final Ni–Co/N@CW_B obtuvo un

desempeño en HER/OER en medio alcalino sobresaliente, alcanzando bajos sobrepotenciales y pendientes de Tafel.

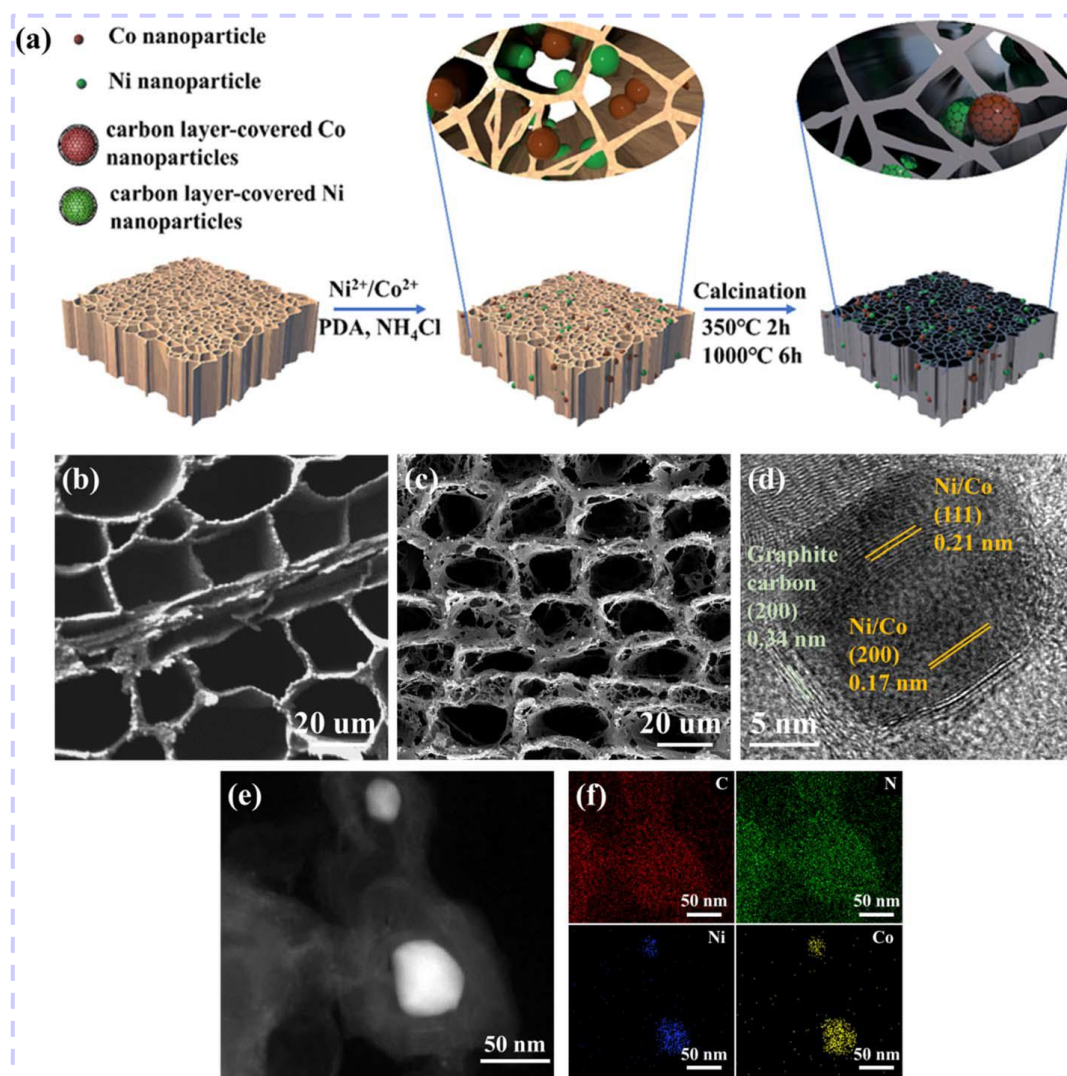


Figura 14: Esquema del proceso de síntesis del electrodo auto-soportado Ni-Co/N@CW mediante modificación de las paredes celulares de la madera (a). Micrografías SEM de la madera de tilo tras el tratamiento con los precursores metálicos Co^{2+} y Ni^{2+} y polidopamina (b), y del material final Ni-Co/N@CW_B luego del proceso de carbonización (c). Imagen HR-TEM (d), imagen TEM (e) y mapas elementales obtenidos por EDS (f) del electrodo Ni-Co/N@CW_B.

Reproducido desde Yang y colaboradores [98]. Copyright © 2024, Royal Society of Chemistry.

La utilización de más de un soporte de C dopado con N también ha sido estudiada. Yang y colaboradores [102] estudiaron dos materiales Co@NCNTs/NG-1 –con Co_3O_4 como fuente de Co–, y Co@NCNTs/NG-2 –con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Co– soportados en nanotubos de carbono y carbono grafitico, ambos dopados con N. El primer material permitió obtener nanopartículas de Co más pequeñas, con alta homogeneidad, mientras el segundo presentaba nanopartículas más grandes y aglomeradas. Esto influyó en su área superficial, donde el electrocatalizador Co@NCNTs/NG-1 exhibió un área de $268 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que el Co@NCNTs/NG-2 alcanzó $196 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esta cualidad le confirió al Co@NCNTs/NG-1 una excelente actividad electroquímica para HER y OER. Ullah y colaboradores [103] emplearon tela de carbono y polivinilpirrolidona (PVP) como soporte de nanopartículas de Fe^{3+} y Ni^{2+} . Variaron la cantidad de precursor de Fe, además de sintetizar un electrocatalizador sin Fe y otro sin PVP. Las disoluciones preparadas fueron sometidas a tratamiento térmico a 600°C en atmósfera de N_2 por 2 h, con rampa de $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. De esta forma, se obtuvo un material de soporte de carbono dopado con N, proveniente del PVP. El Ni^{2+} y Fe^{3+} tuvieron un papel importante en la conversión del PVP en una capa tipo grafeno dopado con N que recubrió las nanopartículas de NiFe, además de generar una matriz de carbono dopado con N. Además, el anclaje *in-situ* de las nanopartículas metálicas y la matriz de C dopada con N en la tela de carbono mejora el contacto eléctrico, lo cual permite prescindir de un *binder*. La morfología de las nanopartículas de NiFe es esférica y la matriz de carbono porosa posee un espesor de 303 nm; el tamaño de las partículas es bastante heterogéneo, variando entre 25 nm y 170 nm, con un tamaño medio de 40 nm. Esto permitió la obtención de un catalizador con excelente actividad electroquímica, con pendientes de Tafel y resistencia a la transferencia de carga bajas, lo cual se traduce en una mejor cinética. Yang y colaboradores [100] siguieron un método de síntesis en dos pasos, donde primero se preparó un precursor de ZIF-67 soportado en nanotubos de carbono tratados con ácido. Seguidamente, se sometió el material ZIF-67/CNTs a dos procesos térmicos. El primero fue una pirólisis a 400°C en N_2 por 1 h y el segundo tratamiento térmico se realizó a 250°C en aire por 3 h. En dichas condiciones se

obtuvo un material que conservó la estructura poliédrica de la ZIF-67, a la vez que se incorporó C dopado con N. La calcinación en aire permitió convertir los iones de Co^{2+} en Co_3O_4 . Sin embargo, tanto la pirólisis como la oxidación obtenida en el segundo proceso térmico implicaron la pérdida de cerca de 92% de la superficie original para poder obtener la fase Co_3O_4 deseada y la morfología dodecaédrica. La introducción de los CNTs permitió compensar las limitaciones de conductividad, aunque mayor control sobre la síntesis es necesario para optimizar el material.

Finalmente, la literatura demuestra que la sinergia entre Fe, Ni y Co y los soportes de carbonosos, particularmente modificados mediante dopaje, previenen la aglomeración de las nanopartículas, lo que permite una mayor exposición de sitios activos y, por consiguiente, mayor actividad electrocatalítica. Estos avances posicionan a estos materiales híbridos como alternativas competitivas frente a los electrocatalizadores de metales preciosos

5.3. Método de síntesis por combustión en solución

5.3.1. Definición y descripción general

El método de síntesis por combustión en solución (SCS por sus siglas en inglés) es una reacción redox en donde se oxida un combustible y se reduce un oxidante, lo que se traduce en una reacción exotérmica (figura 15). Generalmente se producen contaminantes a partir de esta reacción, tales como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2) y amoníaco (NH_3). Sin embargo, al emplearse como método de síntesis permite preparar una gran variedad de materiales, tales como cerámicos, polvos y electrocatalizadores. Para ello, se requieren tres elementos: un oxidante, combustible (reductor) y temperatura adecuada [129]. La energía que se suministra a la reacción proviene de las reacciones redox que tienen lugar después de alcanzar la temperatura de ignición. Se produce la evolución de gases

como NO_x y CO_x , que permiten la formación de nano polvos voluminosos, poco empacados y finos [130].

En este método de síntesis, las fases, morfologías, tamaño de partícula y área superficial de los productos pueden ser modificados ajustando ciertos parámetros, como la temperatura, la relación combustible/oxidante, el combustible propiamente tal y el pH de la solución. Normalmente, una alta temperatura de reacción produce materiales más cristalinos, mayor tamaño de grano, mayor aglomeración y menor área superficial [131].

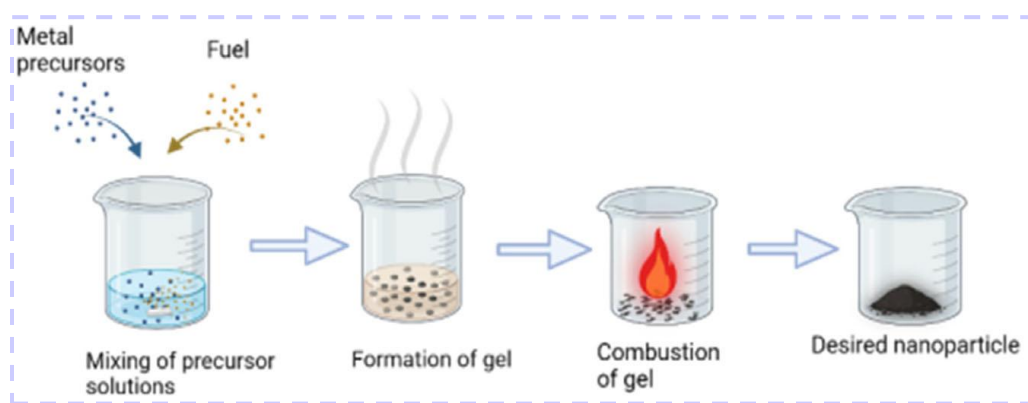


Figura 15: Proceso de síntesis por combustión. El método comprende cuatro etapas: (1) mezcla de nitratos metálicos con un combustible orgánico, (2) formación de espuma durante el secado, (3) combustión del precursor al ser calentado, liberando gases como H_2O , CO_2 y N_2 , y (4) obtención del producto final tras el enfriamiento en aire. Este proceso permite la síntesis rápida y eficiente de materiales en polvo.

Reproducido desde Kumari y colaboradores [132]. *Copyright © ChemistryOpen* publicado por Wiley-VCH GmbH bajo licencia *Creative Commons Attribution 3.0*.

Es un método de síntesis eficiente, en términos de tiempo y energía, que requiere equipamiento simple. Los precursores necesarios son menos costosos, los cuales son bien mezclados y permite modificar la composición de los productos [131].

5.3.2. Historia del método

Se atribuye como el trabajo precursor en el estudio de este método a la investigación de Merzhanov, Boronviskaya y Shkiro en 1967, titulada “*The phenomenon of the wave localization of solid-state autoretarding reactions*” [133]. En dicha investigación, se estudió el rol de los gases liberados en el proceso de combustión y se describe el fenómeno de “llama sólida”, que se refiere al proceso de propagación de ondas de reacción en los materiales sólidos que retardan automáticamente la reacción química. Este descubrimiento es esencial para comprender la síntesis por combustión en solución, ya que una reacción exotérmica se “auto sustenta” y se propaga sin necesitar una fuente de calor externa una vez que ya ha sido iniciada. Más adelante, en la década de 1970, este método se extendió a la síntesis de materiales refractarios, siendo patentado en diferentes países como la Unión Soviética, Estados Unidos, Reino Unido, Francia, Japón, entre otros [134]. En 1988, el trabajo de Kingsley y Patil [135] reportó por primera la síntesis de partículas finas de α -alúmina y otros óxidos mediante el método de síntesis por combustión en solución, en la cual utilizaron nitratos metálicos y urea como combustible. Este procedimiento se llevaba a baja temperatura (500°C) comparado a los métodos convencionales de la época, completándose la reacción en 5 minutos y produciendo materiales de alta pureza y homogeneidad. En los años siguientes, la síntesis por combustión atrajo bastante interés, sobre todo en la síntesis de polvos finos, tales como óxidos y perovskitas [136], [137], [138], [139] y, actualmente, también se emplea para síntesis de variadas aleaciones, electrocatalizadores y otras nanoestructuras [140], [141], [142], [143].

5.3.3. Fundamentos químicos

La síntesis por combustión en solución se basa principalmente en una reacción redox entre un agente oxidante (generalmente un nitrato metálico), que se reduce,

y un combustible (ácidos orgánicos o urea), que se oxida, los cuales se mezclan para llevar a cabo la ignición a temperaturas inferiores a 500°C para completar una reacción exotérmica, liberando una gran cantidad de energía en forma de calor y/o flama [144]. El proceso, luego, se mantiene por la energía de la reacción redox después de alcanzar la temperatura de ignición. La liberación de gases, como NO_x o CO_x promueve la sustentación y propagación de la reacción, produciendo polvos finos porosos [130], para, finalmente, disminuir la temperatura de la reacción [145], como se ilustra en la figura 16. Los reactivos, generalmente, se disuelven en agua para promover su completa disolución a nivel molecular, y pueden ser secados a 80-120°C para producir un gel el cual, posteriormente, se coloca en un horno a una temperatura mayor a la de ignición del combustible [146], [147], [148], [149]. Este método también se conoce como combustión sol-gel [144].

González-Cortés y colaboradores definieron dos tipos de procesos de combustión, dependiendo de cómo se inicia la ignición [150]:

- Síntesis por combustión en solución no controlada: en este modo de combustión, la temperatura se eleva rápidamente más allá de la temperatura de ignición de la mezcla, lo que genera una reacción violenta por la emisión de un gran volumen de gases en un periodo corto de tiempo.
- Síntesis por combustión en solución controlada: en este modo, la solución se calienta a una velocidad relativamente baja (1 a 25 °C·min⁻¹) hasta alcanzar la temperatura de ignición del sistema o incluso superior. Durante este proceso, ocurren reacciones secuenciales entre el combustible y las sales metálicas, como fusión, deshidratación y descomposición.

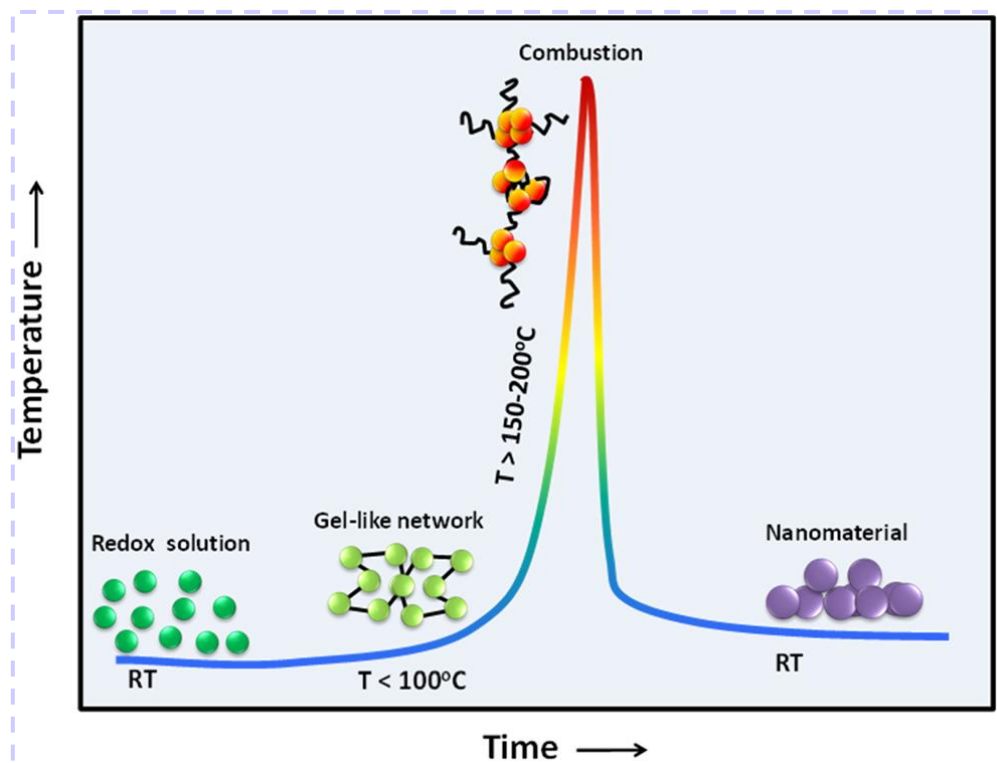


Figura 16: Representación de la evolución de los materiales sintetizados por combustión en solución en función de la temperatura.

Reproducido desde Siddique y colaboradores [130]. Copyright ©, Royal Society of Chemistry bajo licencia Creative Commons Attribution 3.0 Unported.

Por su parte, Varma y colaboradores [145] definen dos modos de combustión, los cuales son el de combustión volumétrica o de explosión térmica, y el de combustión autopropagada. En el primer modo, todo el volumen de la mezcla se precalienta uniformemente hasta la temperatura de ignición. En el segundo modo, una pequeña parte del volumen de mezcla se precalienta localmente para iniciar la reacción exotérmica, que se propaga como una onda hacia el resto del volumen. La reacción exotérmica, con su consiguiente evolución de gases de forma violenta, genera polvos finos muy poco empacados. Si el horno es precalentado a una temperatura muy baja, esto puede afectar la morfología de los polvos resultantes, generando un material amorfo. Por ello, es recomendable fijar la temperatura del horno entre 673 K y 873 K para asegurar la cristalinidad de los productos [130]. Por otro lado, si no se elimina el exceso de agua al formar el gel, esto generará

una combustión lenta, lo que impacta en la pureza de las fases y la calidad del material. Esto quiere decir que se deben escoger parámetros de síntesis adecuados según los requerimientos y aplicación del material.

En el método de síntesis de combustión en solución, el contenido de combustible juega un papel crucial en la reacción, ya que influye en las propiedades físicas y químicas del material. Generalmente, la cantidad de combustible se evalúa según la relación combustible-oxidante (φ). Este parámetro controla la exotermicidad de la reacción y previene la precipitación de los óxidos metálicos [130]. En la tabla 4 se listan los combustibles y oxidantes más comúnmente empleados para este método de síntesis. De preferencia se emplea agua como solvente, aunque también pueden emplearse solventes orgánicos como hidrocarburos.

Tabla 4: Oxidantes y combustibles más utilizados en síntesis por combustión. Fuente [144], [145], [151].		
Oxidantes	Combustibles	Fórmula Química
Nitratos metálicos o nitratos metálicos hidratados $Me^v(NO_3)_v \cdot nH_2O$	Urea	CH_4N_2O
	Glicina	$C_2H_5NO_2$
	Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}$
	Glucosa	$C_6H_{12}O_6$
	Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$
	Etilenglicol	$C_2H_6O_2$
	Ácido acético	CH_3COOH
	Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$
	Ácido tartárico	$C_4H_6O_6$
Nitrato de amonio (NH_4NO_3)	Hidrazina	N_2H_4
	Carbohidrazida	CH_6N_4O
	Oxalildihidrazida	$C_2H_6N_4O_2$
Ácido nítrico (HNO_3)	Hexameten tetramina	$C_6H_{12}N_4$
	Acetilacetona	$C_5H_8O_2$

Jain y colaboradores [152] definieron el parámetro φ como la relación entre la valencia total del combustible y la valencia total del oxidante (ecuación 7).

$$\varphi = \frac{\text{Total de valencias oxidantes}}{\text{Total de valencias reductoras}} \quad (7)$$

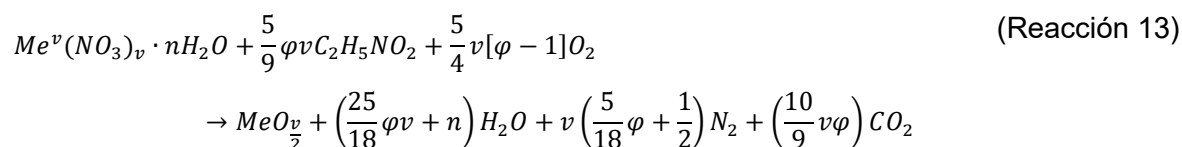
Estos autores desarrollaron un método simple, algebraico y generalizable para cuantificar el balance entre combustible-oxidante, reemplazando el método tradicional de balanceo de reacciones mediante ecuaciones.

El cálculo se obtiene mediante la ecuación 8.

$$\varphi = \frac{\sum(\text{coeficiente del elemento oxidante}) \cdot (\text{valencia oxidante})}{\sum(\text{coeficiente del elemento reductor}) \cdot (\text{valencia reductora})} \quad (8)$$

A cada elemento se le asigna una valencia química, de acuerdo con su capacidad reductora u oxidante. Aunque en la formulación original de Jain y colaboradores las valencias oxidantes se consideran positivas y las reductoras negativas, varios trabajos posteriores [129], [145], [150], [151] adoptaron una convención de signos opuesta. Dicha modificación no altera la funcionalidad del método, ya que se ajusta la definición de oxidante y reductor. Así, los metales, carbono e hidrógeno se consideran elementos reductores, con valencias positivas, mientras que el oxígeno es considerado un oxidante, con valencia negativa. El nitrógeno se asume con valencia cero. Por ejemplo, en el caso de la glicina ($C_2H_5NO_2$) se tienen dos átomos de carbono con valencia +4, cinco átomos de hidrógeno con valencia +1, 1 átomo de nitrógeno con valencia 0 y dos átomos de oxígeno con valencia -2. Al sumar dichas valencias, se obtiene que la valencia total de la glicina es de +9. En el caso del nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), el níquel tiene valencia +2, y se mantienen los valores de N, O e H. El valor de la valencia total del nitrato de níquel hexahidratado es de -10. Es importante notar que el agua de hidratación de los nitratos no afecta el cálculo global de la valencia, ya que su valencia es cero.

La reacción de reducción, típicamente, sigue la estequiometría de la reacción 13 [153]:



Donde v es la valencia del metal, n representa las moléculas de agua en el oxidante y φ es la relación combustible-oxidante. En la ecuación anterior se considera la glicina como combustible.

La relación combustible-oxidante es un parámetro clave, ya que indica la estequiometría de la reacción. En condiciones de exceso de combustible ($\varphi > 1$) el sistema no posee suficiente oxidante y requiere de oxígeno atmosférico, sobre todo a valores superiores a 1:1.15. Esto produce un material con algo contenido de carbono residual y requiere de calcinación posterior para eliminarlo. Si, por el contrario, el sistema está en deficiencia de combustible ($\varphi < 1$), la reacción de combustión es más lenta y con gran emanación de gases, aunque produce materiales que son aglomerados suaves con excelentes características. Finalmente, se habla de que a $\varphi = 1$ la relación de combustible y oxidante es estequiométrica lo que genera, típicamente, un proceso de ignición autopropagada violenta. La llama se mantiene por pocos segundos (3 a 5 s) y se pueden alcanzar temperaturas de hasta 1800°C, lo que genera sinterizado parcial del polvo nanocristalino [144], [145], [150].

Sin embargo, debe señalarse que en la reacción 13 se asume que procede de forma ideal, por lo que constituye una condición teórica que no considera reacciones secundarias. Por esta razón no describe la complejidad de la mezcla y la reacción en sí, pero sirve como referencia para cuando se requiera comparar diferentes relaciones de combustible-oxidante en la síntesis de electrocatalizadores sólidos, sus propiedades y desempeño [150]. Biamino y Badini [154] investigaron en detalle el mecanismo de la síntesis por combustión en solución para la síntesis de LaCrO_3 , empleando las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA), análisis termogravimétrico (TGA) y espectrometría de masas (MS). Para la síntesis se emplearon nitrato de lantano hexahidratado, nitrato de cromo nonahidratado, nitrato de amonio y urea. Entre sus descubrimientos se encuentra que el oxígeno atmosférico no participa en la combustión, lo que implica que exclusivamente los nitratos en la solución cumplen el rol de oxidante. Los autores también dilucidaron la complejidad del proceso, que involucra múltiples

etapas, las cuales son (1) la descomposición térmica del combustible (en su estudio utilizaron urea) y los nitratos, (2) las reacciones exotérmicas entre el combustible y los nitratos o entre sus productos de descomposición, que corresponde a la ignición real y (3) la reacción final entre los óxidos sólidos (en el caso reportado, reaccionaron los sólidos Cr_2O_3 y La_2O_3 para formar LaCrO_3). No obstante, debido a la descomposición parcial del combustible, que se agota antes de que la combustión inicie, se deben usar estequiometrías más altas de combustible-oxidante ($\varphi > 1$), ya que el proceso no sigue la estequiometría ideal. Otro resultado interesante es el del efecto que tiene la adición de nitrato de amonio (NH_4NO_3), el cual funciona como un adyuvante de la combustión, que aumenta la energía y velocidad de la reacción de síntesis. Por su parte, los gases evolucionan principalmente durante las etapas de descomposición y combustión, entre ellos CO_2 , H_2O , N_2 y NO_2 ; este último como producto de combustión incompleta. Incluso, en el estudio, se pudieron detectar gases como NH_3 y HCNO provenientes de la descomposición de la urea, por lo que la evolución de ciertos gases podría depender de la naturaleza de cada combustible.

Si bien la ecuación 10 supone una condición ideal, permite calcular el calor involucrado en la reacción química, o calor de reacción (Q_r), que es la diferencia entre las entalpías de formación de los productos y las de los reactantes (ecuación 9) [145].

$$Q_r = \Delta H_j^0 = \sum_j n_j \Delta_f H_j^0 - \sum_i n_i \Delta_f H_i^0 \quad (9)$$

Donde j e i corresponden a los productos y reactantes, respectivamente, y n_j y n_i corresponden a los moles de cada compuesto. Teniendo los datos de entalpía y capacidad caloríficas de los compuestos involucrados en la reacción de combustión, se puede calcular la temperatura de llama adiabática resolviendo la ecuación 10.

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ad}} \sum_j n_j C_{p,j} dT \quad (10)$$

Donde $C_{p,j}$ corresponde a la capacidad calorífica específica del producto j en función de la temperatura. Las capacidades caloríficas específicas pueden encontrarse tabuladas en manuales, libros o bases de datos como NIST.

Se puede obtener una aproximación de la temperatura de llama adiabática al considerar el C_p constante para cada producto, utilizando la ecuación 11.

$$T_{ad} = T_0 + \frac{Q}{\bar{C}_p} \quad (11)$$

Donde $\bar{C}_p$ es la capacidad calorífica específica promedio³ de los productos a temperatura ambiente.

El pH, igualmente, juega un papel importante en la síntesis por combustión en solución. Este debe mantenerse ligeramente ácido para evitar la formación de hidróxidos u otras sales. Sin embargo, en combustibles como los aminoácidos, debido a la presencia de grupos ácidos y alcalinos en su estructura, su comportamiento ácido-base y su capacidad de formar complejos depende de su punto isoeléctrico, que es el punto donde se comporta neutral. Cada aminoácido tiene su propio punto isoeléctrico, por lo que debe tenerse en consideración durante la elección del combustible [144]. El ajuste adecuado del pH garantiza homogeneidad química y puede prevenir la precipitación preferencial de fases individuales, lo que permite una mejor mezcla de los reactivos a nivel molecular antes de la ignición. Además, el pH influye en la entalpía y cinética de la reacción; por ejemplo, variar el pH puede modificar la velocidad de descomposición de los reactivos y la cantidad de gases liberados, definiendo la morfología del material final, su pureza y cristalinidad [155], [156].

³ $\bar{C}_p = \sum_j n_j C_{p,j}$

Otro parámetro que influye en la reacción es el entorno en donde ocurre. Por ejemplo, bajo atmósferas ricas en nitrógeno la ignición se ve restringida, por lo que requiere mayores temperaturas y tiempos de reacción. Por su parte, la fuente de calor empleada –placa calefactora o mufla– también cumple un rol a considerar. Se ha evidenciado que la síntesis en placa calefactora favorece una combustión más homogénea, lo que resulta en fases espinelas puras, de menor tamaño, poco aglomeradas y con gran área superficial; mientras tanto, en mufla se tienen menor control de la disponibilidad de oxígeno, lo que genera fases secundarias indeseadas y partículas más grandes y aglomeradas [157].

Finalmente, la velocidad de precalentamiento y la naturaleza del solvente inicial también condicionan la síntesis por combustión. Por un lado, la velocidad de calentamiento define si la reacción es violenta o controlada, lo que impacta en el tamaño de partícula, formación de fases y aglomeración. Por otro lado, la composición de la solución precursora –volumen de agua y concentración de nitratos– influye en la evolución estructural de los materiales durante la combustión y sinterización, que afectan el tamaño de cristalito, la porosidad y el área superficial específica [158].

Capítulo III: Hipótesis y Objetivos

1. Justificación del estudio

De acuerdo con la literatura revisada, surgen algunas preguntas que este trabajo de tesis pretende dilucidar. En particular, la incorporación de Se puede modificar el entorno electrónico de los centros metálicos, generar defectos y sitios coordinativamente insaturados y favorecer la reconstrucción superficial hacia especies activas durante la HER y la OER. Asimismo, la proporción relativa de Fe, Ni y Co y su interacción con soportes carbonosos dopados con nitrógeno pueden influir en la dispersión de las fases, la transferencia de carga y la accesibilidad de los sitios activos. Sin embargo, aún no existe una comprensión concluyente acerca de cómo estas estrategias de modulación actúan en materiales obtenidos mediante síntesis por combustión en solución. Por esto, las preguntas que busca responder este trabajo de tesis doctoral son:

¿Cuál es el rol que cumplen las interacciones metal-selenio y metal-soporte carbonoso dopado con nitrógeno en la formación de sitios activos para obtener electrocatalizadores bifuncionales basados en Fe, Ni y Co para la HER y OER en medio alcalino? Y, en ese sentido, ¿de qué manera las estrategias de modulación estructural y electrónica, mediante incorporación de Se, definición de la composición multimetálica de Fe/Co y el soporte carbonoso dopado con nitrógeno, permiten obtener electrocatalizadores no nobles para la disociación del agua en medio alcalino?

2. Hipótesis

La incorporación de Se, el uso de soporte de N-rGO y el ajuste de la proporción Fe/Co en electrocatalizadores multimetálicos basados en Fe, Ni y Co, sintetizados mediante el método de combustión en solución, favorece el desarrollo de materiales activos para las reacciones de evolución de oxígeno (OER) e hidrógeno (HER), al influir directamente en sus propiedades estructurales, electrónicas y electrocatalíticas, determinadas por el control en los parámetros de síntesis.

3. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar el desempeño electroquímico de electrocatalizadores basados en metales de transición (Fe, Ni, Co), modificados mediante incorporación de Se o de adición del soporte N-rGO, como alternativa a electrocatalizadores basados en metales nobles para las reacciones de evolución de oxígeno (OER) e hidrógeno (HER).

2.2. Objetivos Específicos

- Determinar condiciones de síntesis que favorezcan la modificación estructural de electrocatalizadores multimetálicos a través de la incorporación de selenio, soporte en N-rGO y variación controlada de la proporción Fe/Co.
- Analizar las propiedades estructurales, morfológicas, químicas y electroquímicas de los electrocatalizadores sintetizados, para establecer relaciones entre sus propiedades y el desempeño electroquímico.
- Evaluar el efecto de la incorporación de Se, adición del soporte en N-rGO y la proporción Fe/Co en la actividad y la estabilidad operacional de los electrocatalizadores sintetizados, comparando su desempeño electroquímico.

4. Alcance de la investigación

La presente investigación se centra en la evaluación del desempeño electroquímico de electrocatalizadores basados en Fe, Ni y Co, como componentes activos, para las reacciones de evolución de hidrógeno y evolución de oxígeno. En particular, se estudió el efecto de la variación en la composición de Fe y Co en los materiales, además del efecto de la incorporación de Se y la incorporación de las nanopartículas de Fe, Ni y Co en un soporte de óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (N-rGO).

Para ello, se emplearon diferentes caracterizaciones físicas, químicas y electroquímicas con el fin de analizar el comportamiento de los electrocatalizadores sintetizados. Las técnicas de caracterización físicas y químicas empleadas, permitieron la determinación de la estructura cristalina, la composición de los materiales, la morfología, y los estados de oxidación de los elementos presentes en los electrocatalizadores sintetizados. Asimismo, las caracterizaciones electroquímicas permitieron evaluar la actividad de los electrocatalizadores en medio alcalino, utilizando NaOH 1 M como electrolito, permitiendo analizar la actividad electrocatalítica de los materiales frente a HER y OER.

Capítulo IV: Metodología experimental

1. Materiales y reactivos

Nitrato de Fe(III) nonahidrato ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel(II) hexahidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y nitrato de cobalto(II) hexahidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) fueron utilizados como precursores metálicos y oxidantes, mientras que la glicina fue usada como combustible y agente quelante. Ácido L-ascórbico fue usado como reductor, la urea se empleó como fuente de nitrógeno (N) y el selenio (Se) en polvo fue usado como fuente de selenio. Para la síntesis de grafeno, se utilizaron ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4), grafito en polvo, permanganato de potasio (KMnO_4), agua desionizada (DIW) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Los gases empleados durante las síntesis y caracterizaciones fueron hidrógeno (H_2), argón (Ar), nitrógeno (N_2) y aire.

2. Obtención de estructuras de GO, rGO y N-rGO

2.1. Síntesis de óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno (GO) fue sintetizado mediante el método de Marcano y colaboradores [115]. En primer lugar, 360 mL de H_2SO_4 concentrado al 98% y 40 mL de H_3PO_4 concentrado al 85%, se mezclan y enfrían en un baño de hielo (0°C , mezcla de agua y hielo). Una vez enfriado, se añaden 3 g de grafito a la mezcla anterior, seguido de la adición de 18 g de KMnO_4 . El KMnO_4 debe ser añadido muy lentamente o, de lo contrario la solución se recalentará y hay un gran riesgo de explosión [159]. Por lo tanto, se debe mantener la temperatura por debajo de los $50\text{-}52^\circ\text{C}$. Luego, la solución se deja alcanzar naturalmente la temperatura ambiente quitando el baño de hielo y se calienta la solución a 50°C por 16 h en un baño de aceite. Al calentar la solución, esta se torna color café. Una vez transcurrido ese tiempo, la solución se añade lentamente a 400 mL de agua

desionizada fría, rodeada por el baño de hielo, seguido de la adición de 7 mL de H_2O_2 . El color de la solución cambiará a amarillo. Finalmente, la solución se centrifuga y se lava con agua desionizada hasta que el pH del sobrenadante sea neutro (alrededor de 10 lavados).

2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO)

La reducción del GO se realiza según la metodología de Suryawanshi y colaboradores [160]. En este procedimiento, 600 mg del GO preparado se añaden a 200 mL de agua desionizada y se llevan a ultrasonido por 10 min, para asegurar la homogeneidad de la solución. Luego, se añaden 18 g de ácido L-ascórbico (L-AA) a la solución anterior y se llevan a tratamiento ultrasónico por 45 min, con un pulso de 3 s on y 1 s off, a 750 W de potencia, amplitud de 30% y 500 kJ de energía. Posterior al tratamiento, la solución se centrifuga y se lava cuidadosamente varias veces con agua desionizada, hasta obtener un pH estable (cercano a 6). Finalmente, el producto se seca a 50°C por 24 h en una estufa.

2.3. Síntesis de óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (N-rGO)

Para la incorporación de nitrógeno en el óxido de grafeno reducido (rGO), se adaptó la metodología de Yongsheng y colaboradores [161], utilizando urea en lugar de etilendiamina (EDA). Considerando que el contenido de nitrógeno en ambos compuestos es similar (alrededor de 46,6%), se ajustó la cantidad de urea de manera que el aporte de nitrógeno sea equivalente al que se obtendría con la EDA. La relación final de urea:rGO es de, aproximadamente, 16.7:1.

Se pesa una cantidad apropiada de rGO y urea para, posteriormente, disolver ambos compuestos en agua desionizada y se sonica la solución por al menos 1 h. Una vez obtenida una solución homogénea, se transfiere a un recipiente de PTFE (Teflón®) para reactor hidrotermal y se lleva a un horno mufla. El reactor

hidrotermal debe estar bien cerrado para evitar fugas de solución. El horno se calienta con una rampa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta los 200°C y se mantiene por 12 h hasta completar la reacción. Una vez terminado el proceso, el reactor se deja enfriar naturalmente a temperatura ambiente y, cuando alcanza la temperatura ambiente, se abre y se retira el envase de Teflón®. El producto obtenido se lava con agua desionizada hasta obtener un pH neutro. Finalmente, el N-rGO resultante se seca a 50°C por 24 h en una estufa.

En la figura 17 se encuentra el diagrama de proceso completo de la síntesis del soporte de N-rGO y su posterior utilización en la preparación de los electrocatalizadores.

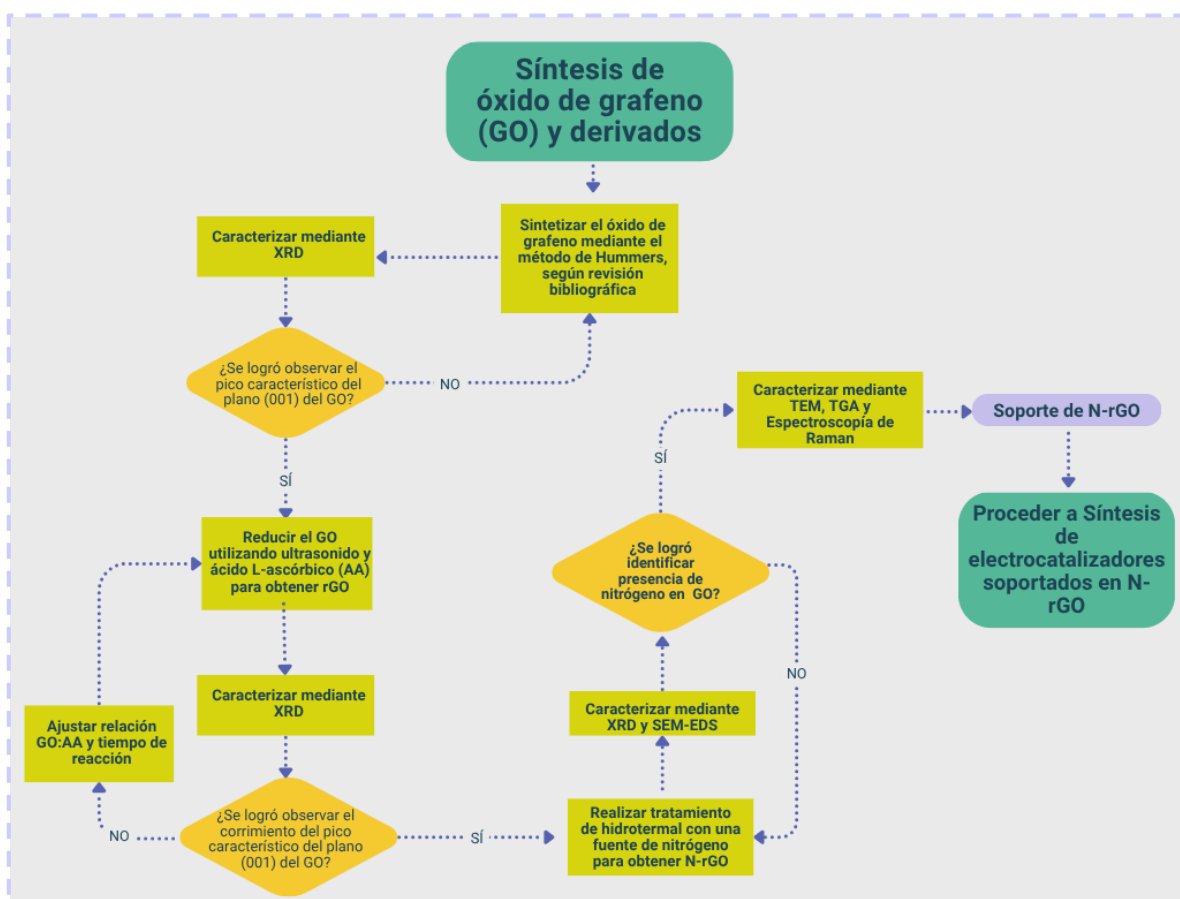


Figura 17: Diagrama de proceso de la síntesis del soporte de N-rGO mediante método de Hummers, reducción con ácido L-ascórbico y nitrogenación con urea.

3. Síntesis de nanopartículas de Fe, Ni y Co

3.1. Método de combustión en solución para síntesis de óxidos de Fe, Ni y Co

Se realizaron varios experimentos probando diferentes metodologías de síntesis para la obtención de nanopartículas de Fe, Ni y Co. En un principio, se buscaba que la metodología a seguir permita obtener las nanopartículas reducidas sin tratamientos posteriores. Se probaron las técnicas de síntesis por co-precipitación, poliol, solvotermal, hidrotermal, ultrasonido y combustión en solución. La metodología de síntesis se seleccionó por un criterio de eficiencia operativa, priorizando rutas con bajos tiempos de reacción y mínima toxicidad. La validación estructural mediante XRD actuó como el primer filtro de calidad; solo aquellas muestras que presentaron las fases cristalinas de interés procedieron a una caracterización avanzada (SEM-EDS, TEM, TPR) y posterior evaluación de su actividad hacia las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno.

Para la preparación de los óxidos de Fe, Ni y Co se empleó el método de síntesis por combustión en solución, con una relación de combustible-oxidante $\phi = 1$. En primer lugar, se pesan 1.2 mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.2 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.2 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 4 mmol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (de acuerdo con lo obtenido de la reacción 13), y se disuelven en 5 mL de agua desionizada. Se agita la mezcla hasta obtener una solución homogénea y se seca a 80°C por 30 minutos para obtener un gel. Posteriormente, se transfiere la solución a un crisol de alúmina de alta pureza y se coloca en el centro de un horno mufla para llevar a cabo la reacción en aire. El horno mufla se calienta hasta 300°C con una rampa de 5°C min^{-1} , y se deja que la reacción se lleve a cabo por 30 minutos. Finalmente, se deja que el horno y los polvos obtenidos se enfríen naturalmente hasta temperatura ambiente. Lo que se obtiene de este proceso es el material FeNiCoO_x . Para preparar los materiales $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$, las cantidades de precursores metálicos y glicina fueron ajustados

estequiométricamente a las relaciones Fe:Ni:Co 2:1:1, 1:1:2 y 2:1:2, de acuerdo con la reacción 13, manteniendo la relación combustible-oxidante. Los cuatro materiales fueron, posteriormente, reducidos en H_2 puro a la temperatura de reducción determinada mediante la técnica de temperatura de reducción programada (TRP), con un flujo de 30 mL min^{-1} de H_2 para poder obtener las aleaciones de los metales reducidos.

A partir de esta metodología, se sintetizaron tres familias de electrocatalizadores: óxidos multimetálicos, nanopartículas de seleniuros de Fe, Ni y Co (en adelante electrocatalizadores de seleniuros o simplemente seleniuros) y óxidos de Fe, Ni y Co soportados en N-rGO (en adelante electrocatalizadores soportados en N-rGO).

Como se observa en el diagrama de la figura 18, ante la ausencia de las fases de interés en el patrón de XRD, se procedió a un rediseño de los parámetros de síntesis. Estas correcciones se enfocaron principalmente en la optimización del tiempo de reacción y el tipo de combustible utilizado, buscando controlar la formación de las fases de óxidos de Fe, Ni y Co. Los electrocatalizadores sintetizados inicialmente fueron evaluados electroquímicamente, con el fin de tener una base de comparación con las modificaciones propuestas en la hipótesis de trabajo.

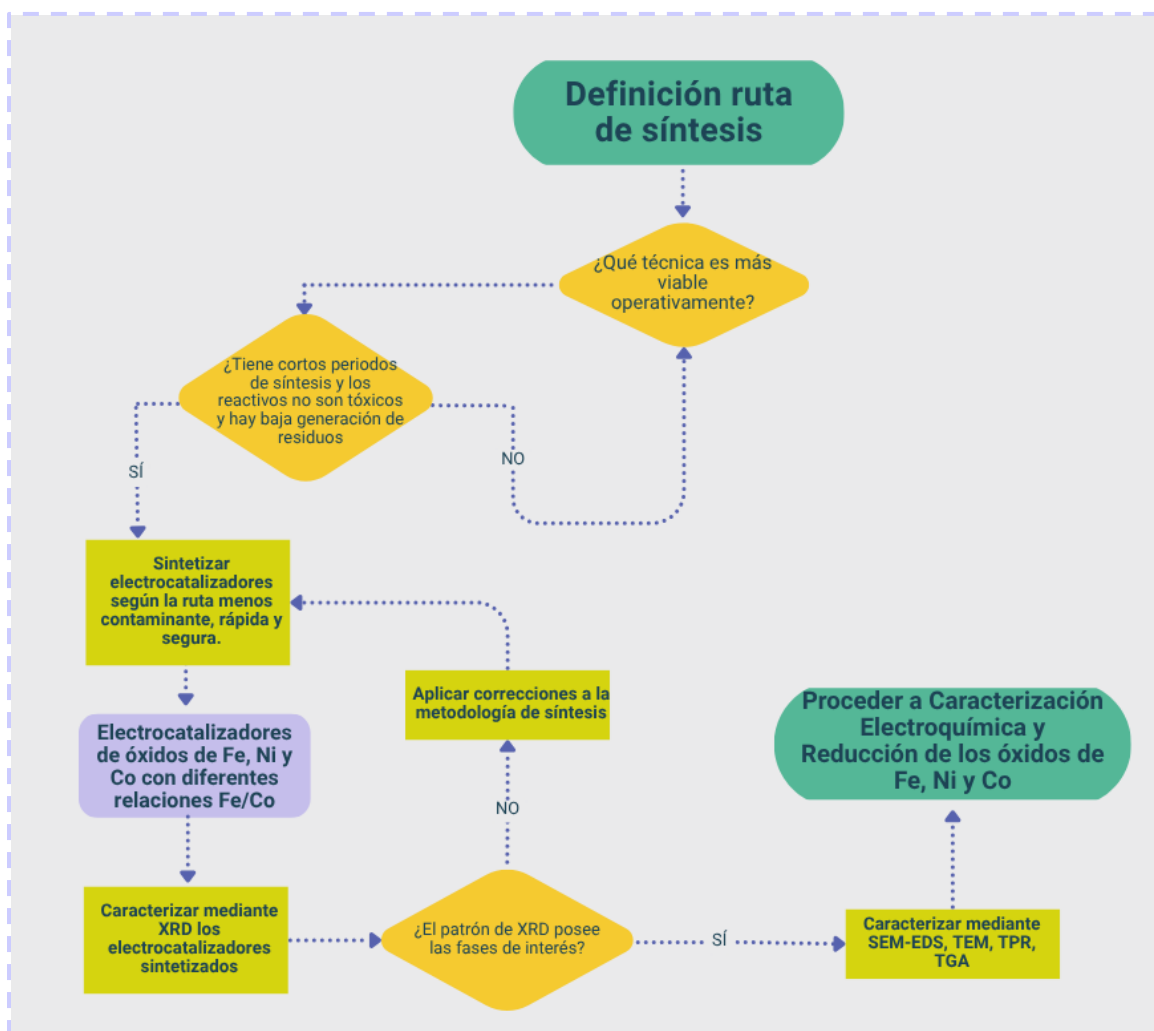


Figura 18: Diagrama de proceso de selección y aplicación del método de síntesis de electrocatalizadores.

3.2. Obtención de electrocatalizadores de seleniuros

La preparación de los electrocatalizadores de seleniuros se realizó a partir de las aleaciones de los metales reducidos obtenidos en la etapa anterior, mediante un proceso térmico. Primero, se depuró el horno tubular donde se llevó a cabo la incorporación de Se con un flujo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 a 400°C . Inicialmente, el proceso para incorporar Se consistió en una deposición química en un horno tubular, en la que se añadieron 300 mg de las aleaciones en un bote de alúmina

de alta pureza en dirección a la salida del horno, junto a otro bote de alúmina de alta pureza con 1 mmol de Se, en dirección hacia la entrada del horno tubular. El horno se calentó a 350°C a una rampa de 5°C·min⁻¹ y se mantuvo por 2 h bajo atmósfera de N₂ (flujo de 30 mL·min⁻¹). Una vez terminada la reacción, el horno se enfrió a temperatura ambiente naturalmente bajo la misma atmósfera. Las muestras fueron extraídas del horno y se llevaron a caracterización por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido acoplado a un sistema de espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS). Sin embargo, los resultados obtenidos mediante estas técnicas evidenciaron que el Se no se incorporó como seleniuro e incluso en algunos materiales no se incorporó, haciendo presumir que este se evaporó sin reaccionar con las aleaciones. Por ello, este método de síntesis fue descartado y el tiempo de reacción se redujo posteriormente.

Se modificó el método antes descrito, incorporando una molienda seca antes del tratamiento térmico. Primero, se añadieron aproximadamente 300 mg de cada aleación junto a 1 mmol de Se en polvo y se mezclaron físicamente en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo. Luego, se traspasó el polvo obtenido a un bote de alúmina de alta pureza, y este fue ubicado en la zona isotérmica de un horno tubular, previamente depurado, tal como fue descrito anteriormente. El polvo se lleva a reacción bajo atmósfera de N₂, con un flujo de 30 mL·min⁻¹ a 350°C por 1 h, para incorporar el Se en las aleaciones. El bote de alúmina se deja enfriar dentro del horno toda la noche bajo un flujo 10 mL·min⁻¹ de N₂. El polvo obtenido después de la reacción se usa directamente como electrocatalizador sin necesidad de purificación u otro tratamiento. El diagrama de la figura 19 describe el proceso de síntesis de los seleniuros, donde los criterios de reducción de los óxidos de Fe, Ni y Co, y la presencia de Se en el material final fueron cruciales para la obtención de estos electrocatalizadores.

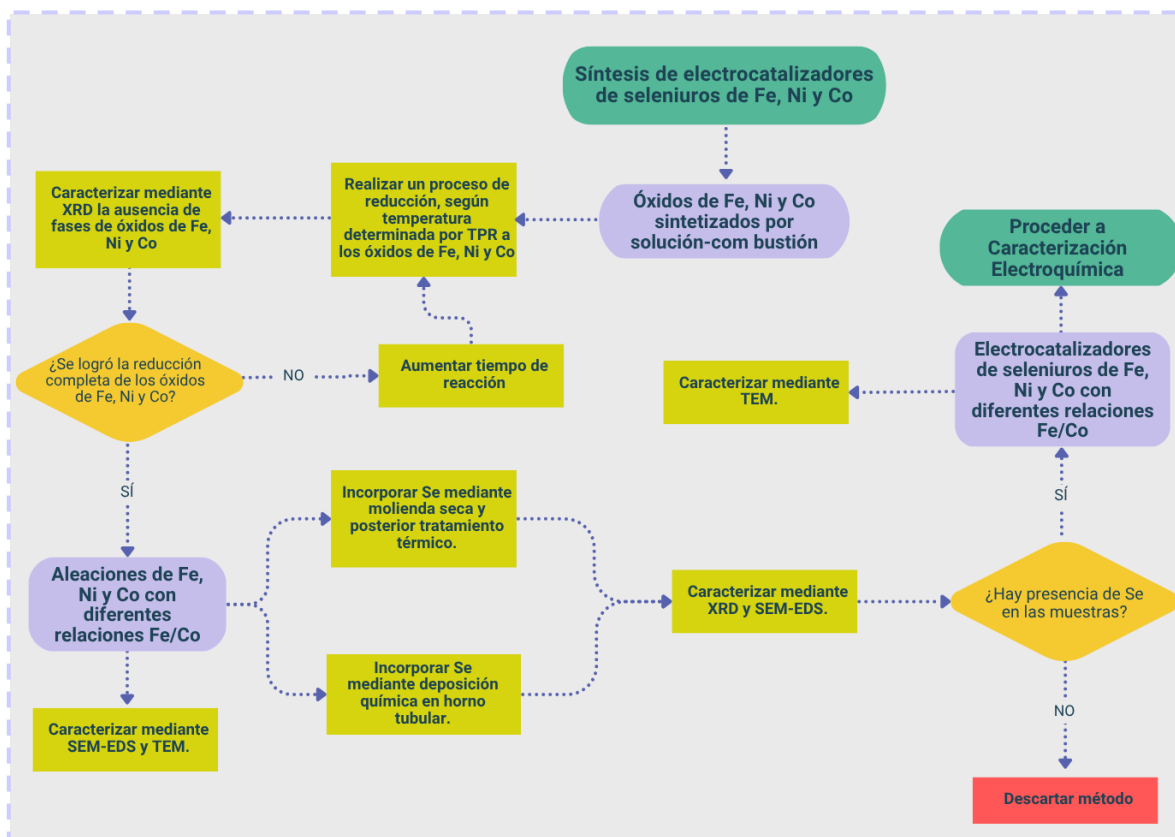


Figura 19: Diagrama de proceso de síntesis de electrocatalizadores de seleniuros de Fe, Ni y Co.

3.3. Obtención de electrocatalizadores soportados en N-rGO

La obtención de las nanopartículas de óxidos de Fe, Ni y Co soportadas en N-rGO siguió una metodología similar a la anterior, con la diferencia que se añadió este soporte a la solución preparada con los precursores metálicos y la glicina. La solución fue sonicada para facilitar la disolución del N-rGO y obtener una solución homogénea. Luego, se trasvasió la solución a un crisol de alúmina de alta pureza y se llevó hasta el centro de un horno mufla, el cual se calentó hasta 300°C, con una rampa de 5°C min⁻¹ y se mantuvo a esa temperatura por 30 minutos en aire.

Se deja enfriar al horno naturalmente, y el polvo obtenido del proceso se puede utilizar directamente como electrocatalizador.

En la figura 20 se encuentra el diagrama de proceso para la síntesis de los electrocatalizadores soportados en N-rGO.

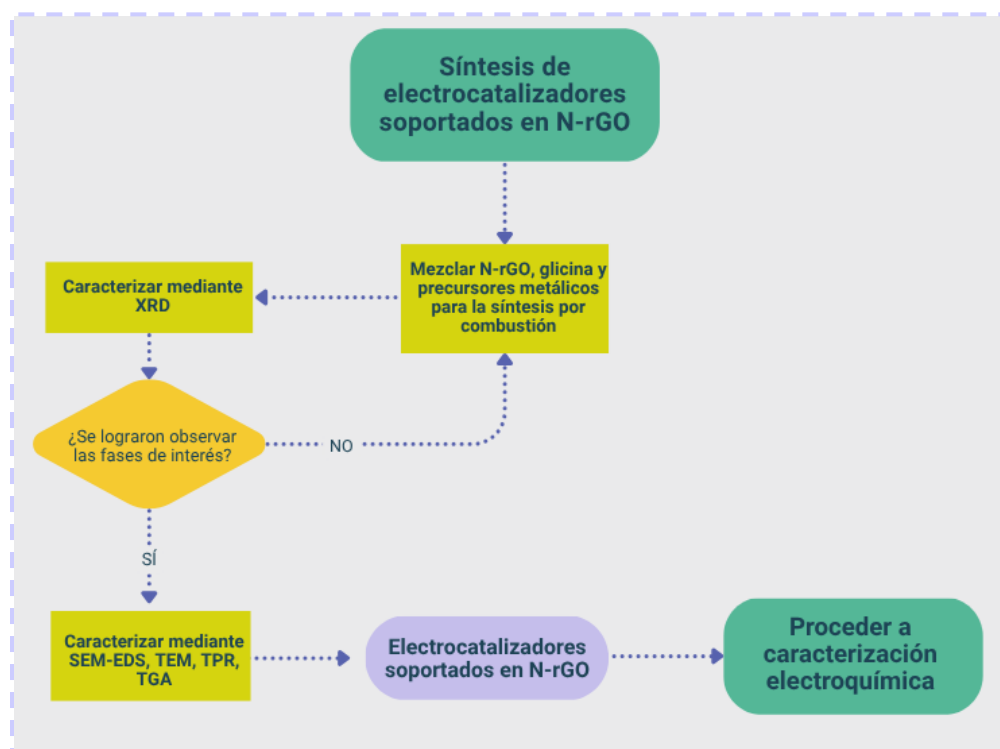


Figura 20: Diagrama de proceso de la síntesis de electrocatalizadores soportados en N-rGO.

En resumen, las familias de electrocatalizadores sintetizados y sus nomenclaturas se indican en la tabla 5.

Tabla 5: Familias de electrocatalizadores sintetizados.	
Óxidos	FeNiCoO_x $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$

Seleniuros	FeNiCoSe Fe ₂ NiCoSe FeNiCo ₂ Se Fe ₂ NiCo ₂ Se
Soportados en N-rGO	FeNiCo/N-rGO Fe ₂ NiCo/N-rGO FeNiCo ₂ /N-rGO Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO

4. Técnicas de caracterización física y química

4.1. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de caracterización por difracción de rayos X (*X-ray diffraction*) es una de las técnicas de caracterización más extendidas y antiguas para materiales. Se emplea para identificar fases basándose en sus parámetros de red cristalina estructurales [162].

Esta es una técnica que permite determinar la estructura atómica y molecular de un sólido cristalino, gracias a que las longitudes de onda de los rayos X se ubican en el rango de Ångström (0.1 nm o 10^{-10} m), por lo que tienen suficiente energía que les permite penetrar en las muestras de sólidos [163]. La difracción de los rayos X es la dispersión elástica de estos cuando interactúan con los átomos de un sólido. De forma simplificada, un haz de rayos X impacta una muestra y la intensidad de los rayos dispersados se mide en función del ángulo en que se dispersan. A medida que los rayos X interactúan con distintos planos atómicos del cristal, se produce tanto interferencia constructiva como destructiva. La interferencia destructiva produce rayos de baja o nula intensidad, mientras que cuando ocurre interferencia constructiva, estos generan señales intensas. La interferencia constructiva ocurre bajo condiciones específicas, las cuales se definen por la Ley de Bragg (1913) expresada en la ecuación 12 [164]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (12)$$

En esta expresión, n es un número entero que indica el orden de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es el espaciamiento entre planos que dispersan los rayos X y θ es el ángulo de incidencia.

En un análisis de difracción de rayos X (XRD) de una muestra en polvo, se utiliza una fuente de rayos X fija (generalmente Cu K α) y un detector móvil que registra la intensidad del haz de rayos X difractado en función del ángulo 2θ . Como las partículas del polvo están orientadas aleatoriamente, solo una pequeña fracción se alinea en el ángulo adecuado para generar interferencia constructiva. Para mejorar la detección de señales difractadas, se suele rotar la muestra durante la medición, aumentando así el número de partículas que contribuyen al patrón de difracción [163]. Lo que se obtiene de este análisis es un patrón de difracción de rayos X, el cual es como una “huella digital” del sólido. Este patrón proporciona información importante como la celda unitaria, grupo espacial, tamaño de cristalito, deformaciones y densidad electrónica. Idealmente, los picos de difracción deberían ser líneas estrechas, aunque pueden presentar ensanchamiento. Este ensanchamiento permite estimar el tamaño del cristalito, mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 13) [164]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

Donde D es el tamaño de cristalito, K un factor adimensional (~ 1), λ la longitud de onda de los rayos X, β el ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM, por sus siglas en inglés) en radianes, y θ el ángulo de difracción en radianes.

La ecuación es válida solo para nanocristales (<100 – 200 nm) y calcula el tamaño de dominio de dispersión coherente, que puede ser menor que el tamaño real de partícula si esta contiene múltiples cristalitos [164].

Las muestras estudiadas fueron analizadas en un difractómetro Bruker® D4 Endeavor, con radiación de Cobre y filtro de radiación $K\beta$ de Ni, midiendo 2θ entre 2° a 90° , a voltaje de 40 kV e intensidad de corriente de 20 mA. Los patrones de difracción de rayos X fueron analizados mediante refinamiento de Rietveld utilizando el software Profex⁴, basado en el motor de refinamiento BGMN. El programa utiliza una función de perfil tipo pseudo-Voigt para describir las reflexiones de difracción, junto con un modelo polinómico para la descripción del *background*. Durante el refinamiento se ajustaron isotrópicamente los parámetros estructurales y microestructurales, que incluyen el ensanchamiento del pico debido al tamaño de cristalito, el ensanchamiento debido a las micro tensiones, el efecto de la textura y el factor de desplazamiento térmico. El refinamiento se realizó utilizando estructuras cristalográficas de referencia, obtenidas desde la base de datos *Crystallography Open Database* 2024 (COD 2024) y la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), como modelos iniciales (tabla 6).

Tabla 6: Fases y sus referencias utilizadas en el refinamiento de Rietveld.		
Fase	Fuente	a (Å)
FeO	COD #1011169	4.332
CoO	COD #1541642	4.240
NiO	COD #4320487	4.182
Fe ₃ O ₄	COD #1539747	8.394
NiFe ₂ O ₄	COD #5910064	8.340
CoFe ₂ O ₄	COD #5910063	8.350
FeNiCo	COD #9000088	3.549
α -Fe	COD #9002671	2.855
FeSe	COD #4002152	3.758
Co ₉ Se ₈	ICSD #44857	10.495
Co ₂ Ni ₂ Se ₄	ICSD #624483	5.855
Co _{2.2} Ni _{3.3} Se ₄	ICSD #624489	7.199
Fe _{0.2} Ni _{0.5} Se _{0.3}	ICSD #198948	3.560

La calidad del refinamiento fue evaluada mediante los parámetros estadísticos R_{wp} , R_{exp} , χ^2 y *Goodness of Fit* (GoF) los cuales permiten estimar el grado de concordancia entre el patrón de difracción experimental y el patrón calculado a

⁴ Disponible gratuitamente en <http://www.profex-xrd.org>

partir del modelo estructural. En particular, el parámetro R_{wp} es el factor de residuo ponderado (ecuación 14) el cual mide qué tan bien el patrón calculado reproduce el patrón experimental, mientras que el parámetro R_{exp} es el factor esperado estadísticamente (ecuación 15) y refleja la calidad de los datos. La relación entre ambos parámetros se expresa mediante el valor de χ^2 , el cual proporciona una estimación del grado de concordancia entre el modelo estructural propuesto (ecuación 16) y el patrón de difracción experimental. Por último, el GoF también expresa una relación entre ambos parámetros y proporciona una medida global de la concordancia entre el patrón calculado y el patrón experimental. Es equivalente a la raíz cuadrada de χ^2 (ecuación 17) y es muy utilizado en cristalografía [165].

$$R_{wp} = \left\{ \sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 / \sum_i w_i [y_i(obs)]^2 \right\}^{1/2} \quad (14)$$

$$R_{exp} = \left\{ (N - P) / \sum_i w_i [y_i(obs)]^2 \right\}^{1/2} \quad (15)$$

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2 \quad (16)$$

$$GoF = (R_{wp}/R_{exp}) \quad (17)$$

4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica de caracterización se emplea para obtener una imagen topográfica de la muestra, a través del barrido de un haz de electrones sobre su superficie. Durante el proceso, el haz de electrones emitido, llamados electrones primarios, incide sobre la muestra, generando electrones secundarios, los que son emitidos desde el punto de contacto. Cuando los electrones primarios penetran en el material, se genera una zona en forma de lágrima desde la cual emergen los electrones retrodispersados, que también pueden inducir la emisión de electrones secundarios. La imagen resultante es principalmente producto de la emisión de electrones secundarios. El contraste en la imagen se produce por la orientación de

los electrones que pueden detectarse. Por ejemplo, cuando la superficie de la muestra es normal al haz de electrones, se generan electrones secundarios en las profundidades de la muestra, y solo los que están cercanos a la superficie pueden ser detectados. Cuando la superficie forma un ángulo con respecto al haz de electrones, se genera mayor cantidad de electrones secundarios que pueden escapar fácilmente, generando que las partículas aparezcan más brillantes (figura 21) [162], [166], [167].

El análisis por microscopia electrónica de barrido se aplicó a los electrocatalizadores en el Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica (CESMI) de la Universidad de Concepción con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ZEISS GeminiSEM 360.

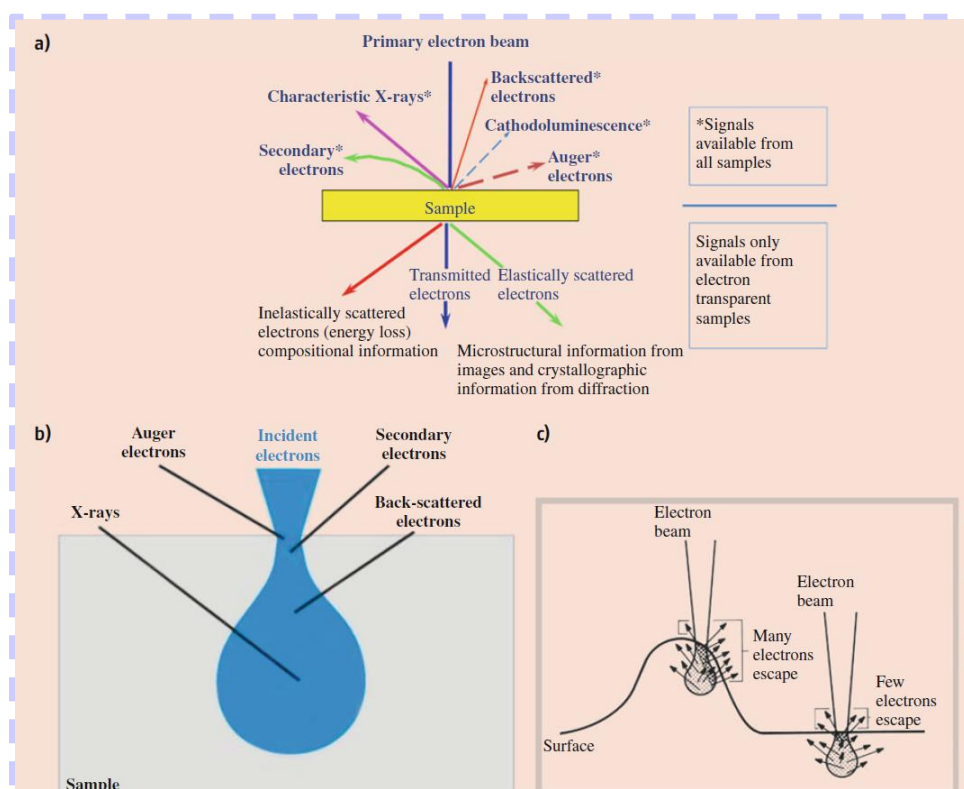


Figura 21: Mecanismo de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. a) Tipos de señales a partir de la interacción del haz de electrones con la muestra; b) Ubicación de las señales generadas; c) Mecanismo de generación de contraste topográfico.

Reproducido con permiso de [166].

4.3. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en inglés), acoplada a un equipo SEM, se utiliza extensamente para determinar la composición elemental de una muestra. Esto se debe a que el SEM facilita la selección de un área a examinar y el detector del EDS proporciona la composición de tal área en forma de mapa de elementos [168]. La técnica funciona enfocando un haz de electrones en la muestra, lo que causa que los átomos en ella emitan rayos X con energías características, específicas para cada elemento. El detector del EDS mide estas energías, lo que permite la identificación y cuantificación de los elementos en la muestra [169]

Los estudios mediante EDS se realizaron en el Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica (CESMI) de la Universidad de Concepción con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ZEISS GeminiSEM 360. Se obtuvieron varios espectros en diferentes posiciones dentro de la muestra, para obtener la composición elemental media en cada material. Con las diferentes mediciones de composición, se calculó el promedio de las composiciones y su desviación estándar (SD).

4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para la comprensión de la estructura cristalina de los materiales. La muestra se introduce en un equipo que opera bajo una presión extremadamente baja, en el orden de 10^{-5} Pa. El material se irradia con un haz de electrones generados en la parte superior de la columna, lo que requiere trabajar en vacío para restringir las interacciones entre el haz de electrones y los gases potencialmente presentes en la columna, los cuales podrían influir en la resolución y contaminar las muestras [170].

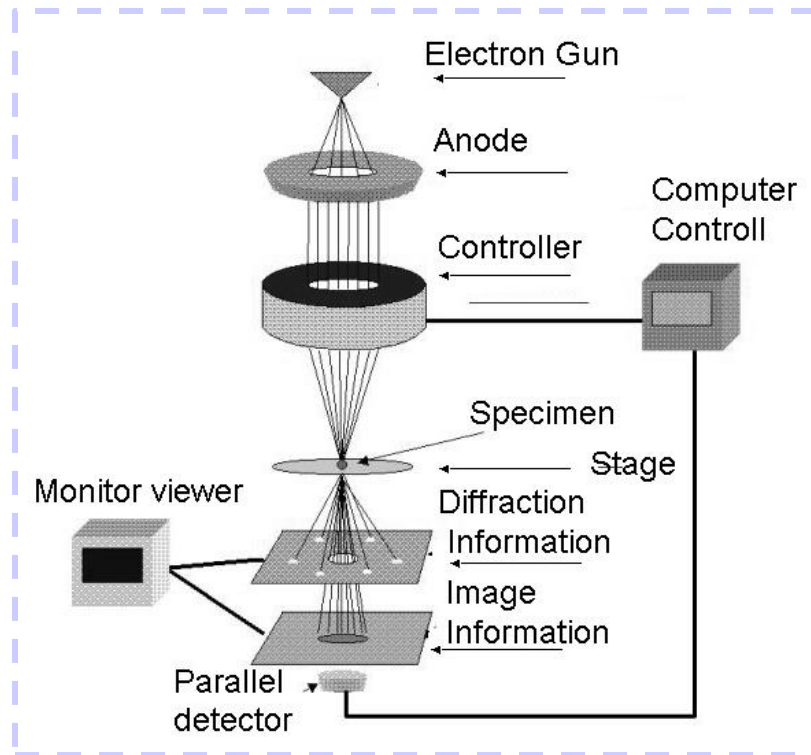


Figura 22: Componentes principales de la columna de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Reproducido con permiso de [171].

La microscopía electrónica de transmisión permite la visualización detallada de objetos muy pequeños mediante un haz de electrones, lentes objetivas y correcciones de aberraciones, como se ilustra en la figura 22. Una de sus principales limitaciones de resolución se debe a la naturaleza ondulatoria de los electrones, que al moverse a velocidades cercanas a la de la luz generan fenómenos de difracción e interferencia, lo que impide lograr un enfoque absoluto [172]. La ley de Ernst Abbé establece que la longitud de onda de un electrón depende de su velocidad (ecuación 18).

$$d = \frac{0.612\lambda}{n \sin \alpha} \quad (18)$$

Donde d es la resolución, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, n es el índice de refracción de la atmósfera entre la fuente puntual y la lente, con respecto al espacio libre, y α es el ángulo de media apertura en radianes. De acuerdo con esta ley, para obtener una mejor resolución, se necesita que el electrón alcance altas velocidades para obtener una mejor resolución. Para TEM, el voltaje de aceleración define la velocidad y su resolución es cercana a 0.5 nm a 100 kV [173].

El equipo utilizado para la obtención de imágenes de los electrocatalizadores fue el microscopio JEOL modelo JEM-1200 EX II y HR-TEM Micrograph de la Universidad de Concepción.

4.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) es una técnica de reactividad/adsorción programada ampliamente empleada para caracterizar la reducibilidad y los cambios en estados de oxidación de especies en un sólido, fundamentada en las diferencias en las capacidades de reducción de las especies. El principio es la reducción de las especies (o muestra) haciendo fluir un gas (usualmente H_2) mientras se aumenta progresivamente la temperatura del sistema. También, puede combinarse con un análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) o espectrometría de masas (MS) [174], [175], [176]. Se utiliza para obtener información cuantitativa del efecto del material de soporte, las etapas de reducción, la cantidad de especies reducibles y su estado de oxidación, la temperatura a la cual ocurre la reducción máxima, el modelo cinético de la reducción y los parámetros cinéticos (energía de activación y el factor pre-exponencial de la constante de velocidad [174].

La reducción a temperatura programada aplicada a las muestras se llevó a cabo en el equipo Quantchrome ChemBET TPR/TPD del laboratorio CarboCat en el

departamento de Ingeniería Civil Química en la Universidad de Concepción. El rango de temperatura estudiado es de entre 40°C y 800°C.

4.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica que permite estudiar la variación de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo bajo condiciones controladas, revelando procesos como descomposición térmica, desorción o reacciones sólido-gas [177]. El experimento se lleva a cabo habitualmente en una microbalanza térmica de alta precisión donde la muestra, usualmente sólida, se calienta de forma continua o escalonada dentro de un horno programable [177], [178]. Esta técnica proporciona una curva característica (termograma) que representa la masa remanente versus la temperatura, identificando etapas sucesivas de pérdida o ganancia de peso asociadas a eventos específicos como la eliminación de grupos funcionales o la formación de residuos carbonosos [177], [179]. La sensibilidad del equipo moderno permite registrar incluso pequeñas pérdidas de masa, como en la pirólisis de óxidos metálicos o carbonatos [179]. No obstante, el análisis puede verse afectado por factores como la velocidad de calentamiento, la naturaleza del gas de arrastre, la atmósfera de análisis (oxidante, inerte o reductora), y las propiedades físicas de la muestra como su tamaño de partícula [177], [178], [180]. En algunos casos, el TGA puede acoplarse a detectores adicionales como espectrómetros de masas, permitiendo el seguimiento de los gases liberados durante el calentamiento [178], [179]. Por estas razones, TGA es ampliamente utilizada para caracterizar la estabilidad térmica de materiales, cuantificar su composición, e inferir mecanismos de descomposición, siendo una herramienta clave en el análisis de sólidos funcionales, electrocatalizadores y materiales porosos [177].

En este estudio, las condiciones para este análisis consideraron temperatura ambiente como temperatura inicial y temperatura final de 800°C, bajo flujo de 50 mL·min⁻¹ de N₂ en un equipo NETZSCH STA 409 PC/PG.

4.7. Espectroscopía de Raman

La espectroscopía Raman es una técnica vibracional que identifica variaciones en la polarizabilidad molecular a través de la dispersión inelástica de luz láser, facilitando la detección de modos vibracionales activos en sólidos y moléculas. La señal resultante, considerablemente más débil que la dispersión Rayleigh, abarca componentes Stokes y anti-Stokes, siendo esta última menos intensa debido a la menor población en estados excitados. A diferencia de la espectroscopia infrarroja, la espectroscopia Raman permite el análisis de materiales con simetría centrosimétrica y proporciona alta resolución espacial y espectral, incluso en muestras sólidas sin necesidad de preparación compleja. La intensidad de la señal puede incrementarse notablemente si el láser coincide con una transición electrónica del analito, fenómeno denominado Raman por resonancia, que es útil para detectar especies minoritarias en mezclas heterogéneas [179], [181].

En el estudio, las mediciones en Raman para el óxido de grafeno y sus derivados se realizaron entre 500 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} usando un láser de 633 nm de longitud de onda.

4.8. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica analítica no destructiva, ampliamente empleada para investigar la composición elemental, los estados de oxidación y el entorno químico de los átomos en la superficie de los materiales, con una sensibilidad de análisis en los primeros 1–10 nanómetros. Su base radica en el efecto fotoeléctrico: al irradiar una muestra sólida con rayos X de energía conocida $h\nu$, los electrones de los niveles internos atómicos absorben dicha energía y son expulsados al vacío si la energía del fotón supera su energía de ligadura. El espectrómetro cuantifica la energía cinética (E_K)

de los electrones, a partir de la cual se determina la energía de ligadura (E_b) utilizando la ecuación 19.

$$E_b = h\nu - E_K - \phi \quad (19)$$

Donde ϕ es la función trabajo del espectrómetro [182], [183], [184]. Esta energía de ligadura es única para cada elemento y orbital, y puede desplazarse levemente según el estado químico del átomo, lo que permite identificar especies en distintos estados de oxidación, tipos de enlaces, o interacciones químicas. Por ejemplo, un aumento en el estado de oxidación suele traducirse en un desplazamiento de E_b hacia valores más altos [183], [184].

La técnica requiere condiciones de ultra alto vacío (UHV, típicamente $< 10^{-6}$ Pa), debido a que la trayectoria libre media inelástica de los electrones es muy corta (del orden de pocos nanómetros), y cualquier colisión con moléculas residuales los hace perder energía antes de alcanzar el detector [182], [185]. Por ello, XPS proporciona información altamente superficial, limitada a los primeros 1–10 nm. Los espectros obtenidos presentan picos característicos asociados a niveles electrónicos (como $2p_{3/2}$ o $3d_{5/2}$), cuya posición, intensidad y forma reflejan la identidad del elemento, su concentración relativa y su estado químico [182], [184], [185]. En general, los análisis incluyen un escaneo de amplio rango energético (0–1200 eV) para identificar todos los elementos presentes, seguido de un escaneo de alta resolución en regiones específicas para resolver dobles estructuras de espín u otros detalles finos [182], [185]. Adicionalmente, el análisis de los espectros puede incluir la deconvolución de señales superpuestas, el uso de bases de datos de referencia (como NIST) y el cálculo de proporciones atómicas usando factores de sensibilidad [184], [185]. Esta capacidad convierte al XPS en una herramienta esencial en investigación de materiales, catálisis, semiconductores, recubrimientos delgados y estudios de interfaces, donde la comprensión de la química superficial resulta clave para la funcionalidad del sistema [183], [185].

Las mediciones de XPS se realizaron empleando distintas fuentes de radiación en función de la naturaleza de las muestras. Para las muestras de seleniuros se utilizó radiación Mg K α , mientras que para las muestras soportadas se empleó radiación Al K α . Este análisis fue llevado a cabo en el laboratorio del grupo CATREDOX, del Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València (UPV-CSIC), España. El procesamiento y análisis de los espectros se llevó a cabo utilizando el software CasaXPS. En todos los casos, se aplicó una corrección de fondo tipo Shirley. En las muestras de seleniuros, las contribuciones asociadas a C 1s y O 1s fueron excluidas del análisis cuantitativo, debido a que se atribuyen principalmente a carbono adventicio y especies superficiales adsorbidas [186]. En contraste, para las muestras soportadas, dichas contribuciones se mantuvieron en el análisis, considerando que forman parte de la composición del material, aunque no fue posible diferenciar completamente entre el carbono estructural y el carbono adventicio proveniente del soporte o de posibles contaminaciones. La cuantificación de las especies metálicas se realizó a partir de las áreas de los picos principales correspondientes a los orbitales 2p $_{3/2}$ y 3p $_{3/2}$, con el objetivo de minimizar la influencia de satélites y efectos de desdoblamiento espín-órbita en la estimación de las proporciones relativas.

5. Técnicas de caracterización electroquímicas

5.1. Configuración de la celda electroquímica

Para determinar el desempeño y la aplicabilidad de experimentos electroquímicos, es importante seleccionar una adecuada configuración de celda electroquímica. En la presente tesis se empleó una configuración conocida como celda de tres electrodos. Esta celda se conecta a un potenciostato, con los electrodos sumergidos en la solución del electrolito, la cual puede ser ácida o alcalina. Se

necesita purgar este electrolito, con un gas inerte como N_2 o Ar , para poder eliminar interferencias por contaminantes [187], [188], [189], [190].

La elección del electrolito es esencial ya que influencia el mecanismo de reacción y estabilidad del electrocatalizador. En OER y HER lo típico es usar KOH 1 M o H_2SO_4 0.5 M como electrolitos [191], aunque existen reportes de experimentos usando NaOH 1 M como electrolito [192], [193]. Existen diferencias entre el uso de Na^+ y K^+ como catión durante la HER y OER. En general, la actividad electrocatalítica de los metales preciosos (del grupo del Pt) sigue la tendencia $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ para la HER, mientras que en la OER es al revés, por lo que se prefiere el uso de KOH en lugar de NaOH. Esto se debe a que el ion Na^+ se coordina fuertemente con el agua por lo que se encuentra mayormente hidratado, lo que se traduce en una mayor resistencia para la transferencia de carga, a diferencia del K^+ que su capa de hidratación es más débil. Esto afecta cómo interactúa cada catión con los intermediarios y modifica el agua en la interfase. Por otro lado, el K^+ exhibe mayor conductividad que el Na^+ a iguales concentraciones, debido a su capa de hidratación más débil, lo que genera mayor movilidad iónica. Por otro lado, la constante dieléctrica del Na^+ es menor que la del K^+ , por lo que este último genera un ambiente más polarizado, reorganizando la energía para la transferencia de electrones, el agua cerca del electrodo y estabilidad intermediarios de reacción [194], [195].

En las caracterizaciones electroquímicas realizadas en los experimentos de esta tesis, se utilizó NaOH 1 M de grado analítico como electrolito alternativo a KOH, tanto para OER como HER. Esta decisión se basó en factores técnicos, ya que la pureza del KOH disponible era de 85%, con alto contenido de carbonatos y metales que podían interferir en las reacciones electroquímicas en estudio. La configuración de tres electrodos está compuesta por el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo. El electrodo de trabajo, normalmente, es un material inerte como carbón vítreo (GCE, por su nombre en inglés, *glassy carbon electrode*), platino u oro recubiertos con Teflón®, que actúan como colectores de corriente. Es en la superficie de este electrodo donde se deposita el

electrocatalizador a estudiar y ocurren los procesos electroquímicos de interés [196]. Los electrodos de trabajo más utilizados son los GCE, que puede estar en forma simple, como electrodo de disco rotatorio (RDE, por su nombre en inglés, *rotating disk electrode*) o como electrodo de anillo-disco rotatorio (RRDE, por su nombre en inglés, *rotating ring-disk electrode*) [197]. Los últimos dos electrodos se conectan a un dispositivo que permite que giren a diferentes velocidades bajo condiciones hidrodinámicas, lo que en algunos casos es beneficioso para estudiar la cinética y la transferencia de materia desde y hacia el electrocatalizador [198]. El RDE proporciona una corriente en estado estacionario debido a la convección producida por la rotación. En contraste con lo que ocurre en electrodos estáticos, donde la capa de difusión cercana al electrodo se engrosa durante la reacción conduciendo a densidades de corriente en estado no estacionario, al rotar el electrodo la capa de difusión alcanza un grosor constante [199]. En el caso de RRDE existen dos electrodos, el del disco (similar al RDE) y el del anillo que rodea al primero. Estos dos electrodos trabajan de forma independiente, donde el anillo funciona como detector de los productos de reacción provenientes del disco. Este instrumento se usa para determinar mecanismos de reacción, especialmente cuando se trata de reacciones electroquímicas multietapa [200].

El depósito del electrocatalizador en el electrodo de trabajo se realiza mediante la preparación de tintas electrocatalíticas, cuya composición afecta significativamente los resultados. Esta tinta debe permitir la formación de la frontera de triple fase, ser estable y tener buena adherencia al electrodo [201], [202]. Los componentes clave son el electrocatalizador, un solvente (agua desionizada, etanol o mezclas de ambos) y un conductor iónico (como Nafion®) [203].

Para determinar si los cambios en los potenciales son producto únicamente del electrodo de trabajo, existe el electrodo de referencia, el cual posee una diferencia de potencial constante en la interfase electrodo/electrolito. Es importante considerar que debe poseer una composición conocida y constante [204]. Los electrodos de referencia comerciales más utilizados son el de calomel saturado (SCE) y el de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), saturados, en la mayoría de los

casos con una solución de KCl. Cada electrodo posee su propio potencial en referencia al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, cuyo valor es 0 V) y pueden ser convertidos respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE) mediante la ecuación 20 [205].

$$E_{RHE} = E_{ref} + E_{ref}^0 + 0.059 \cdot pH \quad (20)$$

Donde E_{ref} es el potencial medido respecto al potencial del electrodo de referencia utilizado, E_{ref}^0 es el potencial del electrodo de referencia escogido, y $0.059 \cdot pH$ es la corrección que considera el pH del electrolito. Los valores de potenciales medidos se convierten a potenciales respecto al RHE con la anterior ecuación, de forma de comparar resultados entre publicaciones [189], [206].

Finalmente, el contraelectrodo tiene la función de cerrar el circuito eléctrico y, generalmente, actúa como superficie para reacciones de oxidación en el electrolito. Es esencial que este electrodo sea químicamente estable durante las mediciones para evitar interferencias en el electrolito o en los resultados. Por ello, el platino es el material de preferencia para su fabricación, dada su alta estabilidad y resistencia a la corrosión [198], [207].

Para todas las mediciones electroquímicas se siguió el siguiente protocolo de limpieza:

En primer lugar, se pule la superficie del electrodo de carbón vítreo con solución de alúmina de 0.05 μm sobre una placa cubierta con fieltro. Se enjuaga con agua desionizada (DIW) y se lleva a lavado en baño ultrasónico por 20 minutos en etanol y, luego, otros 20 minutos de lavado en agua desionizada (DIW). Finalmente, el electrodo se somete a limpieza electroquímica usando cronoamperometría en medio alcalino (NaOH 0.1 M) por 45 minutos a 1.2 V vs RHE, para asegurar la remoción de cualquier especie que pudiera quedar sobre la superficie. Terminado este proceso, se enjuaga el electrodo con DIW y se seca para poder depositar la tinta en la superficie.

Para las tintas, se preparó una solución de concentración $10 \text{ mg}_{\text{catalizador}} \cdot \text{mL}^{-1}$, con 70% de isopropanol, 25% de agua desionizada y 5% de solución de Nafion® 117 al 5%. Se depositaron $10 \mu\text{L}$ de tinta en un RDE de 5 mm de diámetro (0.196 cm^2 de área), para dar una carga de electrocatalizador de $\sim 0.51 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, y se dejó secar en la estufa de secado a 40°C por 10 minutos.

El flujo de trabajo de las caracterizaciones electroquímicas se resume en la figura 23.

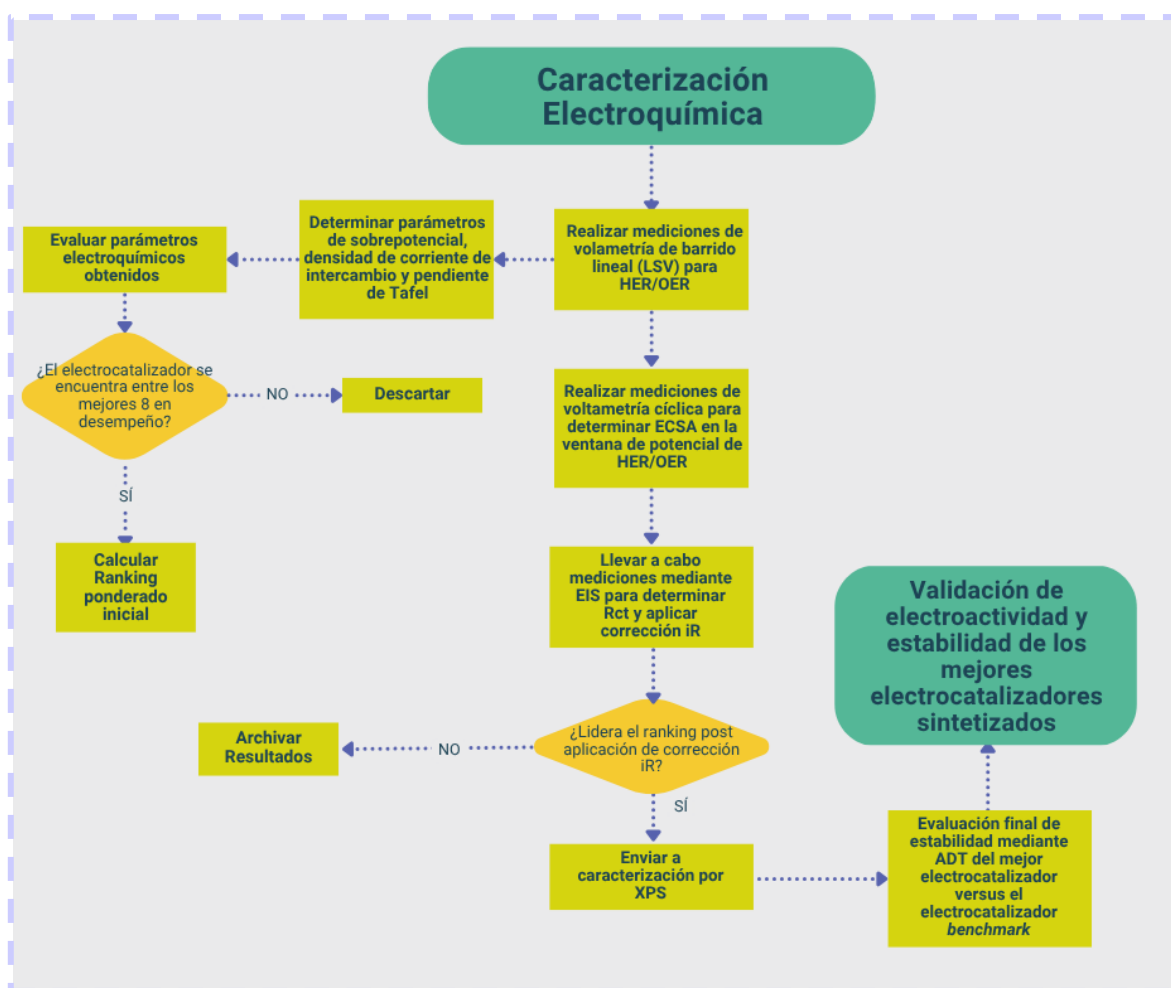


Figura 23: Diagrama de proceso de las caracterizaciones electroquímicas aplicadas.

5.2. Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica (*cyclic voltammetry*, CV) es una técnica electroquímica muy popular empleada para estudiar procesos de reducción y oxidación de especies moleculares, y la transferencia de electrones en reacciones químicas [208]. Su popularidad reside en su simpleza, ya que el experimento consiste en aplicar un barrido lineal de potencial a una determinada velocidad (en $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ o $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), dentro de una ventana de potencial fija en un electrodo estacionario, desde un potencial inicial hasta un potencial final, y luego se invierte la dirección de barrido (desde el potencial final hacia el inicial), registrando los cambios en la corriente resultantes, creando así un patrón cíclico [209], [210]. Este proceso genera un voltamograma (figura 24), que muestra la relación entre el voltaje aplicado y el cambio en la corriente. Según la convención de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), el proceso de oxidación se refleja en la curva superior, mientras que la reducción se refleja en la curva inferior; sin embargo, también existe la convención estadounidense (US), donde la visualización es en el sentido contrario [208].

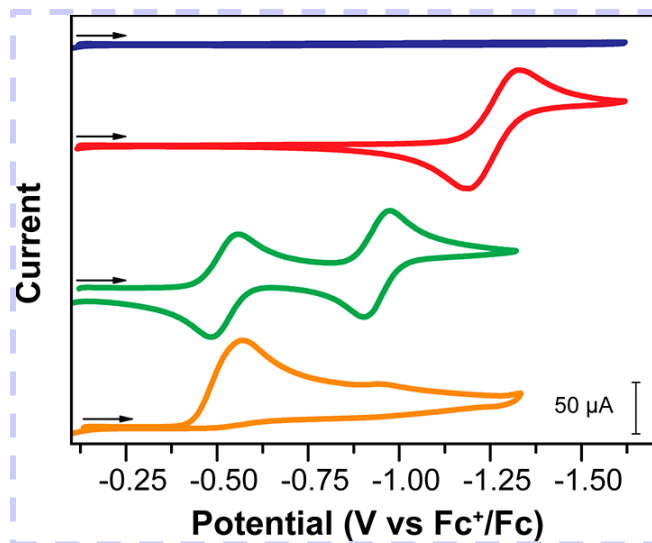


Figura 24: Ejemplos de voltamogramas más usualmente encontrados en literatura. Los Voltamogramas fueron obtenidos con y sin el complejo $\text{CoCp}(\text{dppe})(\text{CH}_3\text{CN})_2$ bajo atmósferas de N_2 y aire.

Un ejemplo de voltamograma típico es el de un sistema reversible donde una especie P se reduce a una especie Q, mediante intercambio de un electrón, como el que se encuentra en la figura 24. Al barrer el potencial en dirección catódica (en dirección negativa), se comienza a observar una corriente de reducción, que se asocia la conversión de P en Q. La respuesta de la corriente es una combinación entre la velocidad de transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito y el transporte de materia de las especies redox hacia (o desde) la superficie del electrodo, lo cual está gobernado por difusión en una solución no agitada y alta concentración de electrolito.

La relación entre las concentraciones superficiales de las especies oxidadas y reducidas se describe por la ecuación de Nernst (ecuación 21):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) \quad (21)$$

En la figura 25⁵ se observan los perfiles de concentración de un par redox durante un ciclo de voltametría. En el punto A, el potencial inicial mantiene la especie oxidada en exceso en el electrodo; a medida que avanza la reacción en dirección catódica hacia B y C, la especie oxidada se reduce y su concentración en la interfase disminuye drásticamente, a la vez que se acumula la especie reducida. Es en el punto C donde se alcanza la corriente catódica máxima ($I_{p,c}$) y donde la velocidad de reacción está limitada por la difusión de la especie oxidada desde el *bulk* de la solución hacia el electrodo. Al avanzar hacia potenciales más negativos, en el punto D, la corriente disminuye ya que la disponibilidad de la especie oxidada es más limitada, debido al engrosamiento de la capa de difusión ($\delta \sim (Dt)^{1/2}$). En el punto D se invierte la dirección de barrido, donde la especie

⁵ Cabe señalar que la Figura 25 está representada según la convención estadounidense, en la cual los potenciales más negativos se muestran hacia la derecha del eje de barrido (curva superior). En contraste, la convención IUPAC los sitúa hacia la izquierda (curva inferior). En esta tesis se utilizará la convención IUPAC, por coherencia y para comparación con la literatura.

reducida se reoxida al avanzar hacia potenciales más positivos ($E \rightarrow F \rightarrow G$), generando así la curva anódica correspondiente. En sistemas reversibles, la diferencia de potencial entre los picos catódico y anódico (ΔE_p) es cercana a 59 mV a 25°C, para un proceso que involucra un electrón.

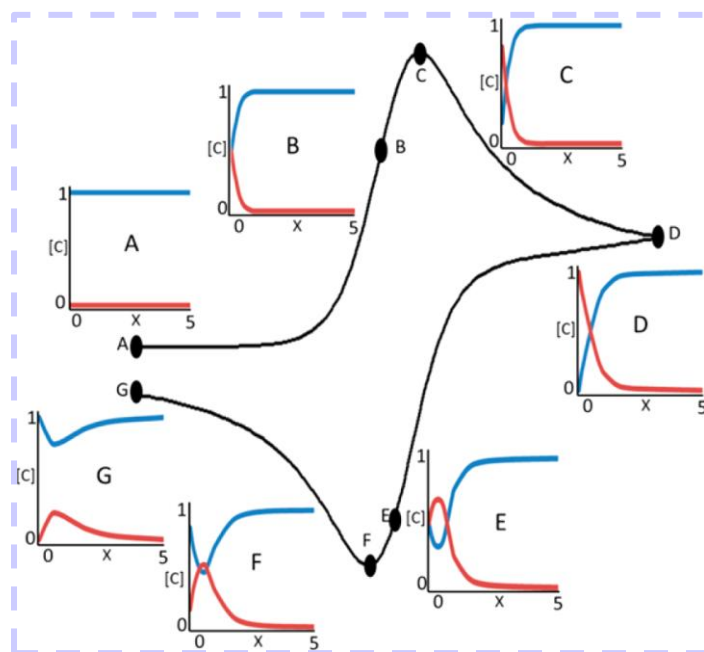


Figura 25: Concentración $[C]$ en función de la distancia al electrodo (x) en distintos puntos de un proceso reversible, para las especies P (azul) y Q (rojo). Velocidad de barrido: 100 mV/s.

Reproducido con permiso de [211].

Además, las concentraciones de ambas especies cumplen la igualdad en el potencial de media onda ($E_{1/2}$) en los puntos B y E, el cual se define como el promedio de los potenciales pico catódico y anódico [208], [211]. Esta técnica es especialmente útil para determinar el área superficial electroquímicamente activa (ECSA, por sus siglas en inglés) y la capacitancia de doble capa (C_{dl}). El ECSA se puede obtener realizando ciclos de voltametría dentro de un rango de potencial en donde no ocurren reacciones faradaicas (región no faradaica), que típicamente se encuentra cerca del potencial de circuito abierto y donde se asume que la corriente medida es debido a la carga de la doble capa. Estos ciclos se realizan a

distintas velocidades de barrido y cuando se grafica la velocidad de barrido versus la diferencia entre las corrientes pico catódica y anódica, se obtiene el valor de la C_{dl} . El ECSA se obtiene dividiendo la C_{dl} por la capacitancia específica (C_s) según la ecuación 22, que para NaOH 1 M se asume como $40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [128], [212], [213].

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (22)$$

En base a lo anterior, se empleó voltametría cíclica a temperatura ambiente para determinar la C_{dl} y el ECSA en la región no faradaica para cada reacción. Para ambas reacciones se burbujea N_2 puro por 30 min para desgasear el electrolito y evitar interferencias. Antes de cada ensayo, se estabilizó el sistema con 50 ciclos de CV a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para lograr la activación del electrocatalizador. Las condiciones experimentales para esta caracterización se encuentran en la tabla 7:

Tabla 7: Condiciones experimentales de medición para determinación de C_{dl} y ECSA en los materiales estudiados.			
Reacción	pH electrolito (NaOH 1 M)	Rango de potencial	Velocidades de barrido ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)
OER	~14	0.95 V – 1.05 V vs RHE	5, 25, 50, 75 y 100
HER	~14	0.15 V – 0.25 V vs RHE	

5.3. Voltametría de barrido lineal (LSV)

La voltametría de barrido lineal (*linear sweep voltammetry*, LSV), al igual que la voltametría cíclica, es una técnica fundamental para el estudio de propiedades redox de materiales electroactivos. En esta técnica, se varía linealmente el voltaje aplicado sobre el electrodo de trabajo a una velocidad de barrido constante y se registra la corriente medida en cada instante. A diferencia de la voltametría cíclica, este barrido se hace en una sola dirección, sin retorno, bajo condiciones hidrodinámicas utilizando un RDE o RRDE. El voltamograma obtenido permite obtener información importante sobre las reacciones que ocurren en la superficie

del electrodo, tales como el potencial de inicio de la reacción (E_{onset}), el potencial de media onda ($E_{1/2}$) e información sobre la cinética de la reacción, como la pendiente de Tafel [210], [214], [215].

Para una reacción redox simple⁶, la relación corriente-voltaje ($j - V$) queda bien representada por la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 23), la cual se puede reducir a otras formas de la ecuación de Nernst bajo ciertas circunstancias, como cuando la densidad de corriente es cero y cuando la constante de velocidad (k^0) es muy grande [216].

$$\frac{I}{A} = i = Fk^0 \left[-C_O \exp\left\{\frac{-\alpha F}{RT}(E - E^0)\right\} + C_R \exp\left\{\frac{(1 - \alpha)F}{RT}(E - E^0)\right\} \right] \quad (23)$$

Típicamente, para HER y OER se suele comparar el desempeño de los materiales a 1600 rpm y 10 mA·cm⁻², por lo que se hicieron los análisis de Tafel, obtención de potencial de inicio y de media onda a dicha velocidad de rotación y densidad de corriente. A 1600 rpm se evita la formación de burbujas, mientras se mantiene una capa de difusión constante, mientras que a valores más altos de velocidad se corre el riesgo de desprendimiento del electrocatalizador, y a valores menores la formación de burbujas es importante [217], [218], [219], [220]. Con el fin de comparar electrocatalizadores, se obtuvieron las corrientes (j) a 1.6 V vs RHE para OER y a -0.3 V vs RHE para HER.

5.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que se basa en la perturbación de un sistema electroquímico, en estado estacionario o equilibrio, mediante la aplicación de una señal sinusoidal (voltaje o corriente) en un amplio rango de frecuencias, registrándose la respuesta sinusoidal correspondiente (corriente o voltaje). Experimentalmente, se aplica un pequeño

⁶ Una reacción simple de tipo $R_{(solución)} \xrightarrow{\quad} e^- + O_{(solución)}$

voltaje sinusoidal ($E(t)$), generando una densidad de corriente ($j(t)$) de igual frecuencia, cuya respuesta es una corriente alterna que presenta un desfase [221], [222], [223]. La relación entre ambas magnitudes define la impedancia ($Z(t)$), que se expresa según la ecuación 24:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{j(t)} \quad (24)$$

Para comprender la teoría detrás de la EIS, se debe comenzar señalando que una señal sinusoidal se puede expresar según la ecuación 25. Esta ecuación puede imaginarse visualmente como la proyección de un vector de longitud X_0 que rota en sentido antirreloj con una frecuencia angular constante ω en la componente perpendicular de un círculo trigonométrico (figura 26). El valor de X_0 se conoce como señal pico (X_p) y X_{pp} es la señal de pico a pico, que es el doble de X_p . El valor de X_{rms} es la señal efectiva o el valor cuadrático medio de la señal sinusoidal y se expresa como $0.707X_0$. Este valor corresponde al valor de la señal constante que, si es aplicada a una resistencia óhmica, produciría la misma potencia. La velocidad angular se relaciona a las características de tiempo de la onda sinusoidal, tales como el periodo (T) y la frecuencia (f), según la ecuación 26 [221]:

$$x(t) = X_0 \sin(\omega t) \quad (25)$$

$$\omega = 2\pi f = 2\pi/T \quad (26)$$

Donde X_0 es la amplitud máxima que alcanza la señal, ω es la frecuencia angular (en rad/s) y t es el tiempo.

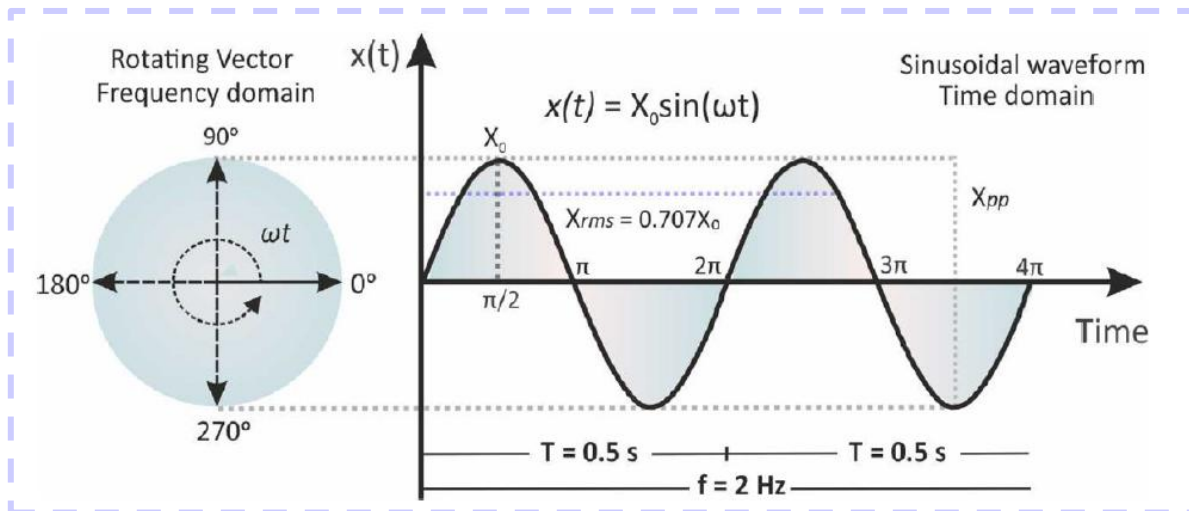


Figura 26: Representación de un vector que rota a una frecuencia angular constante y su correspondiente señal sinusoidal.

Reproducida con permiso de [221].

En la figura 27 se ilustran dos señales sinusoidales $x(t)$ e $y(t)$, que tienen la misma frecuencia y magnitud, pero que sus valores instantáneos difieren en su fase por un ángulo φ . Se asume que uno de estos vectores está fijo y este ángulo de fase se describe respecto a este vector fijo, el cual se conoce como fasor, representado con una ($\sim$). Este fasor es un número complejo⁷, que representa la amplitud y fase de una onda sinusoidal. Este término puede expresarse solo con su magnitud y fase, utilizando fasores en el dominio de su frecuencia, aplicando la ecuación de Euler⁸, como $\tilde{X} = X_0 e^{j\omega}$ [221]. Luego, como la señal de entrada es sinusoidal, la señal de salida, $y(t)$, también debe ser sinusoidal con un desfase (φ).

⁷ Un número complejo denotado como $z = a + jb$, donde a es la parte real en el eje x , b es la parte imaginaria en el eje y y $j^2 = -1$. La parte real de z puede representarse como z' , z_r o $Re\{z\}$, mientras que la parte imaginaria se puede representar por z'' , z_{im} o $Im\{z\}$.

⁸ $e^{\pm j\omega} = \cos(\varphi) \pm j\sin(\varphi)$.

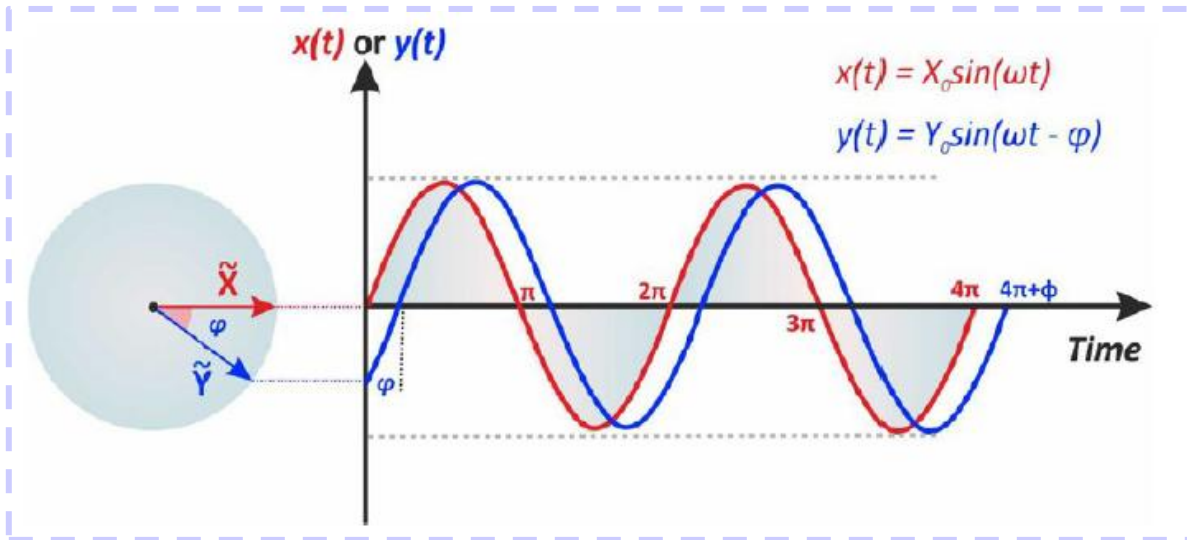


Figura 27: Diagramas de fasores de las señales sinusoidales $x(t)$ e $y(t)$.

Reproducido con permiso de [221].

Entonces, ¿qué es la impedancia? Esta representa la oposición total al flujo de corriente en un circuito eléctrico, la cual depende de los elementos pasivos, tales como los resistores, capacitores e inductores, presentes en el circuito y como estén dispuestos (paralelo o serie) [53], [221]. Si se aplica un voltaje alterno de baja amplitud (ecuación 27), a una determinada frecuencia en un circuito eléctrico y se mide la corriente alterna resultante (ecuación 28), la impedancia del circuito a dicha frecuencia queda definida según la ecuación 29.

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (27)$$

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (28)$$

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = |Z|(\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z' + jZ'' \quad (29)$$

A pesar de su naturaleza compleja, la impedancia aún sigue las leyes de Kirchhoff⁹, por lo que es importante conocer el comportamiento de los principales elementos pasivos en un circuito eléctrico, ya sea en DC o AC, para comprender

⁹ Para circuitos en serie $Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n$ y para circuitos en paralelo $\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n}$.

por qué la impedancia puede aportar información para el análisis de celdas electroquímicas.

En circuitos DC los elementos pasivos son los resistores, capacitores e inductancias. El flujo de la corriente solo está restringido por los resistores (resistencia) y se rige por la Ley de Ohm. En los capacitores no fluye corriente, sino que es almacenada como carga eléctrica, y la capacitancia se puede expresar como $C = \frac{q}{E}$, con C expresado en farads (F). Por último, el voltaje en los inductores, con inductancia L en henrys (H) se expresa como $V = L \frac{di}{dt}$.

En los circuitos AC, el flujo de corriente también es restringido por capacitores e inductores, solo que esta oposición se llama reactancia y se denota como X_C (ecuación 30) y X_L (ecuación 31), respectivamente (en Ohm) [221].

$$X_C = \frac{E_0}{i_0} = \frac{E_0}{E_0 \omega C} = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (30)$$

$$X_L = \omega L = 2\pi f L \quad (31)$$

En EIS, lo típico es representar el comportamiento del electrodo de trabajo como un circuito equivalente, compuesto de resistores, capacitores e inductores [224], [225]. Estos circuitos equivalentes son arreglos que permiten reflejar los procesos químicos y físicos en la interfase electrodo-electrolito. El circuito equivalente más famoso y empleado es el de Randles-Sevcik, que está compuesto de un resistor conectado en serie con un capacitor, que imitan la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa. Este circuito asume que el sistema está en estado estacionario [225]. Generalmente, un circuito tipo Randles (figura 28) está compuesto por la resistencia de la solución (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), capacitancia de doble capa (C_{dl}) y, en algunos casos, impedancia de Warburg (Z_w). La gráfica de la figura 28 se conoce como gráfica de Nyquist, en la cual se grafica la parte real de la impedancia (Z') en el eje x y la parte imaginaria (Z'') se grafica en el eje y . Esta representación permite observar que, a menores

frecuencias, las características del espectro de impedancia son más prominentes que a altas frecuencias [53].

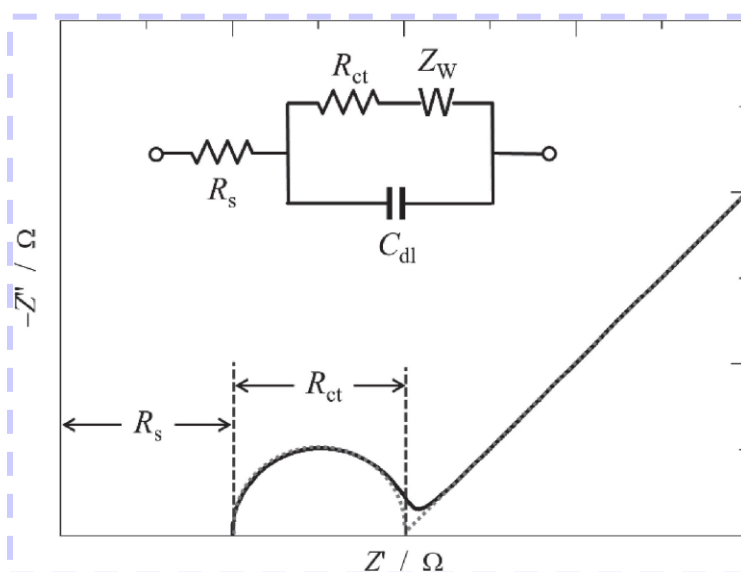


Figura 28: Gráfica de Nyquist de un circuito Randles típico.

Reproducido con permiso de [53].

El diseño de la celda electroquímica es primordial para los experimentos de EIS, ya que el tipo de electrodos empleados, la configuración y la geometría, influyen en la forma y calidad de los datos obtenidos. Se pueden emplear configuración de dos o tres electrodos. La configuración de dos electrodos permite determinar la conductividad iónica total, mientras que la de tres electrodos permite el análisis de procesos específicos en el electrodo de trabajo. Esta también se puede realizar en un sistema de cuatro electrodos, que ayudan a eliminar contribuciones resistivas, permitiendo una caracterización más precisa.

También, hay que aclarar que cuando la perturbación aplicada es un voltaje alterno, el método se denomina espectroscopia de impedancia electroquímica potenciostática (PEIS), y cuando se aplica una corriente alterna se denomina espectroscopia de impedancia electroquímica galvanostática (GEIS) [222].

Para las mediciones de EIS, se utilizó un sistema de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo se preparó de la misma forma que para CV y LSV, el

electrodo de referencia es de Ag/AgCl 3 M KCl y el contraelectrodo es un alambre de Pt. Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo CH Instruments 6011 E, en el laboratorio de electroquímica de la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), sede Lo Aguirre. Se utilizó el potencial de inicio (E_{onset}) antes de aplicar la corrección jR para evaluar los materiales, entre 100 kHz y 0.01 Hz, en 1 M de NaOH como electrolito. Los datos obtenidos fueron ajustados usando el programa Matlab 2026b, probando diferentes configuraciones de circuitos equivalentes y se obtuvieron los valores de los parámetros relevantes del sistema.

5.5. Ensayos de estabilidad

La evaluación de la estabilidad de los electrocatalizadores fue realizada mediante 5000 ciclos de voltametría cíclica y, luego, se estimaron las diferencias en la forma de las curvas. Estas pruebas se llevaron a cabo en un sistema de tres electrodos, con electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado con KCl, electrodo de *glassy carbon* como electrodo de trabajo y contraelectrodo de malla de Pt. El electrolito utilizado fue NaOH 1 M, el cual se purga con N_2 por 30 min antes de las pruebas. No se realizaron posteriores curvas de polarización.

Capítulo V: Resultados Obtenidos

1. Caracterización de GO, rGO y N-rGO

1.1. Difracción de rayos X

El GO (figura 29) muestra el pico de difracción característico del plano (001) del carbono en $2\theta=10.6^\circ$ muy pronunciado y angosto, con un *d-spacing* de 8.32 Å, tal como ha sido reportado en literatura [115], [226]. Después de la reducción con ácido L-ascórbico, se observa que este pico se mueve hacia valores más altos ($2\theta=22.9^\circ$), además de que se observa un ensanchamiento considerable. También, el *d-spacing* disminuye a 3.88 Å, indicando que el proceso de reducción fue exitoso [227]. Sin embargo, aún hay presencia de GO en la muestra, que puede deberse a que no se logró solubilizar el GO totalmente durante la reducción, ya que se observaron grandes cúmulos dentro de la solución con ácido L-ascórbico. En el N-rGO también se observa un pico similar al del rGO, pero ha desaparecido el pico del GO, probablemente debido a la capacidad reductora de la urea. Este efecto ya se ha reportado por otros autores, los cuales han empleado urea como agente reductor para la obtención de óxido de grafeno [228], [229], [230].

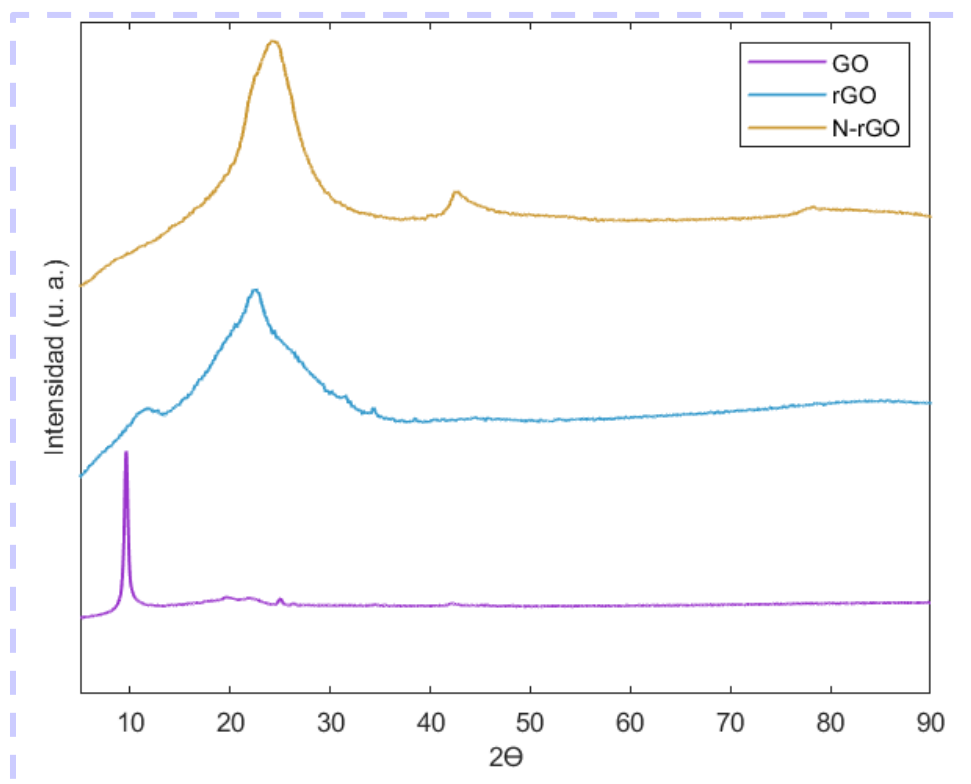


Figura 29: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de GO, rGO y N-rGO.

1.2. Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopía de Dispersión de Energía

En la figura 30.a se observa una micrografía mediante microscopía electrónica de barrido del GO obtenido por el método de Hummers modificado, descrito anteriormente. Esta muestra, claramente, que posee la estructura laminar típica del óxido de grafeno [231], [232], con algunas capas apiladas, rugosas e irregulares. Esto puede deberse a la presencia de grupos funcionales oxigenados, tales como carboxilos, hidroxilos y carbonilos [233] y a la aparición de carbonos sp^3 , posterior a la exfoliación del grafito, que alteran el plano basal del grafeno [234].

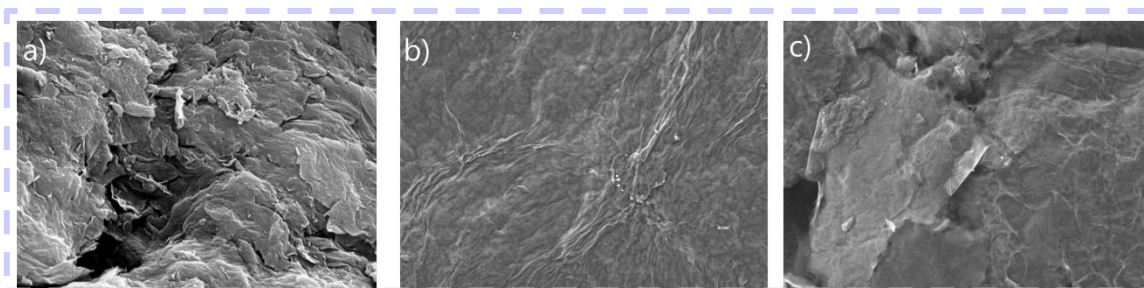


Figura 30: Micrografías de a) óxido de grafeno (GO), b) óxido de grafeno reducido (rGO) y c) óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno (N-rGO).

Con la reducción del GO utilizando ácido L-ascórbico se observa que hay pérdida de estructura rugosa (Figura 30.b), lo cual se atribuye a la recuperación de la estructura sp^2 y a la eliminación de grupos oxigenados [235]. Sin embargo, aún presenta irregularidades, lo que apoya el resultado obtenido en XRD, que indicaba que aún hay presencia de GO, por lo que se podría hablar de una reducción parcial.

El N-rGO (Figura 30.c) presenta una morfología similar a la del rGO, con muy poca presencia de rugosidades, que coincide con lo reportado en literatura [236], [237], [238]. Esto es un indicativo de que la urea, efectivamente, pudo ayudar en la reducción del GO remanente en el rGO, además de dopar el rGO con nitrógeno.

En las figuras 31 y 32, se muestran los mapeos EDS del GO y N-rGO, respectivamente, junto con los porcentajes elementales medios, resumidos en la tabla 8. En ambos casos se observa una distribución elemental homogénea de C y O en el GO y, en el N-rGO se observa una dispersión homogénea de N. La composición elemental de los materiales mediante EDS (tabla 8) se debe considerar referencial, debido a las limitaciones de la técnica, como efectos de geometría o espesor o errores en el análisis cualitativo, y sus valores se pueden tomar como tendencias relativas [239]. Aun así, los resultados muestran que hubo una reducción del GO e incorporación exitosa de N como dopante. Esto se evidencia en la disminución del contenido de O de ~25 wt% a ~9 wt%, lo que es consistente con la eliminación de grupos funcionales oxigenados, el aumento del contenido relativo de C, mientras que aparece ~8.7 wt% de N para el N-rGO.

Tendencias similares de descenso de oxígeno tras un proceso de reducción en el GO e incorporación de N han sido reportados en literatura [240], [241], mientras que otros trabajos han mostrado efectos diferentes [242], [243], [244], [245], lo que refuerza la influencia que tiene la metodología de síntesis en su composición final.

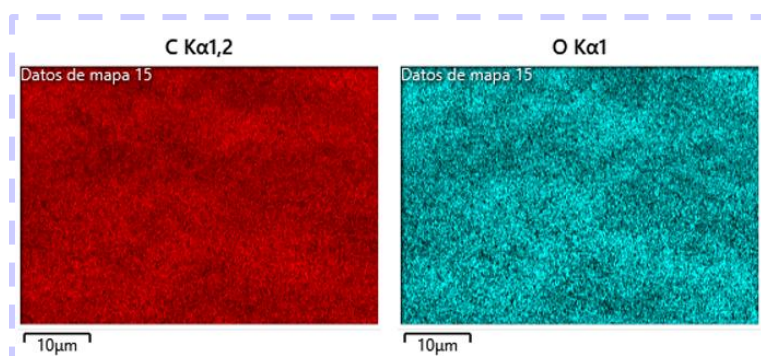


Figura 31: Mapeo elemental del GO.

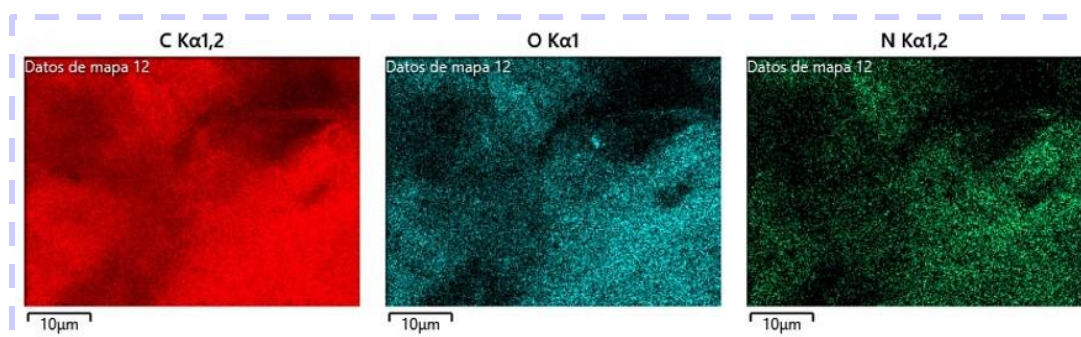


Figura 32: Mapeo elemental del N-rGO.

Tabla 8: Composición elemental de GO y N-rGO a partir de espectros EDS.

Material	Elemento	Contenido Medio (wt%)	SD
GO	C	74.66	0.99
	O	25.34	0.99
N-rGO	C	82.18	2.21
	O	9.10	1.07
	N	8.70	1.18

1.3. Microscopía electrónica de Transmisión

La figura 33 muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) del GO, rGO y N-rGO. En el GO se pueden observar láminas arrugadas finas y transparentes, con bordes irregulares y estructura multicapa, lo que sugiere un buen grado de exfoliación durante el proceso de síntesis. La transparencia puede ser indicio de baja densidad de materia atómica [246] y las arrugas indican la presencia de deformaciones estructurales o defectos, que podrían asociarse a la presencia de grupos oxigenados [247]. Por su parte, el rGO presenta láminas más gruesas y menos definidas, comparadas a las del GO. Esto es consistente con la reducción de grupos funcionales oxigenados y un restablecimiento de las interacciones $\pi - \pi$ y van der Waals, que favorecen el reapilamiento de las capas durante la reducción, lo que se ha reportado en el rGO anteriormente [112], [248]. Finalmente, en el caso de N-rGO se puede observar una mayor aglomeración y áreas más oscuras, lo que podría ser causado por la incorporación del nitrógeno en la red de carbono. Esta mayor densidad de materia atómica sugiere la presencia de interacciones más fuertes entre las láminas, debido al dopaje con nitrógeno. Dichas características también han sido reportadas en literatura para diferentes aplicaciones [249], [250], [251], [252], [253], [254].

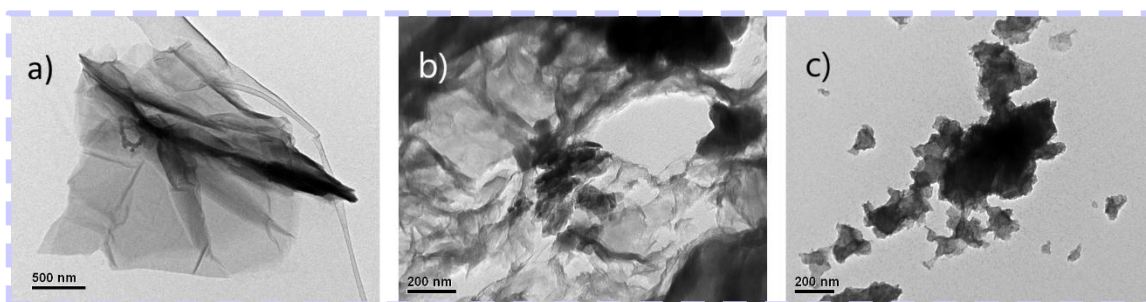


Figura 33: Imágenes por microscopía electrónica de transmisión de a) GO, b) rGO y c) N-rGO

1.4. Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial

El TGA en aire entregó información sobre la estabilidad de los derivados de grafeno estudiados (GO, rGO y N-rGO). En la figura 34 se puede observar que el GO presenta una degradación temprana, mientras que el rGO y N-rGO muestran mayor estabilidad térmica. El GO muestra un comportamiento muy similar a lo reportado en literatura [245], [255]. Esto sugiere que la reducción y dopaje del GO modifican la composición química del óxido de grafeno, aumentando su resistencia térmica.

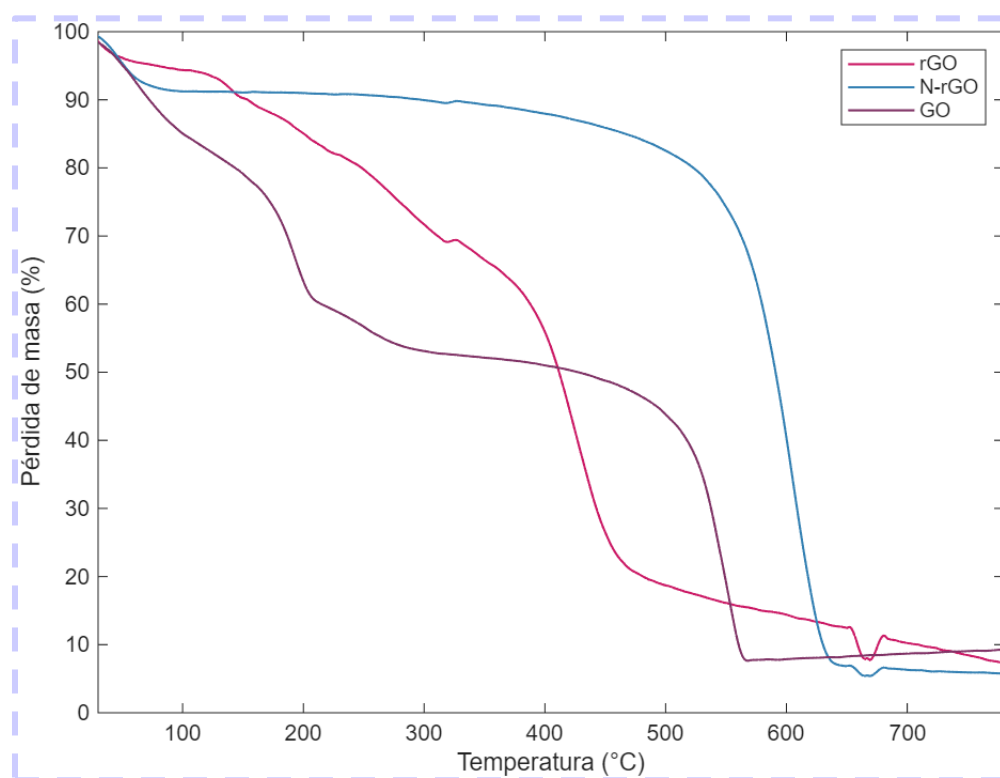


Figura 34: TGA del GO, rGO y N-rGO en aire.

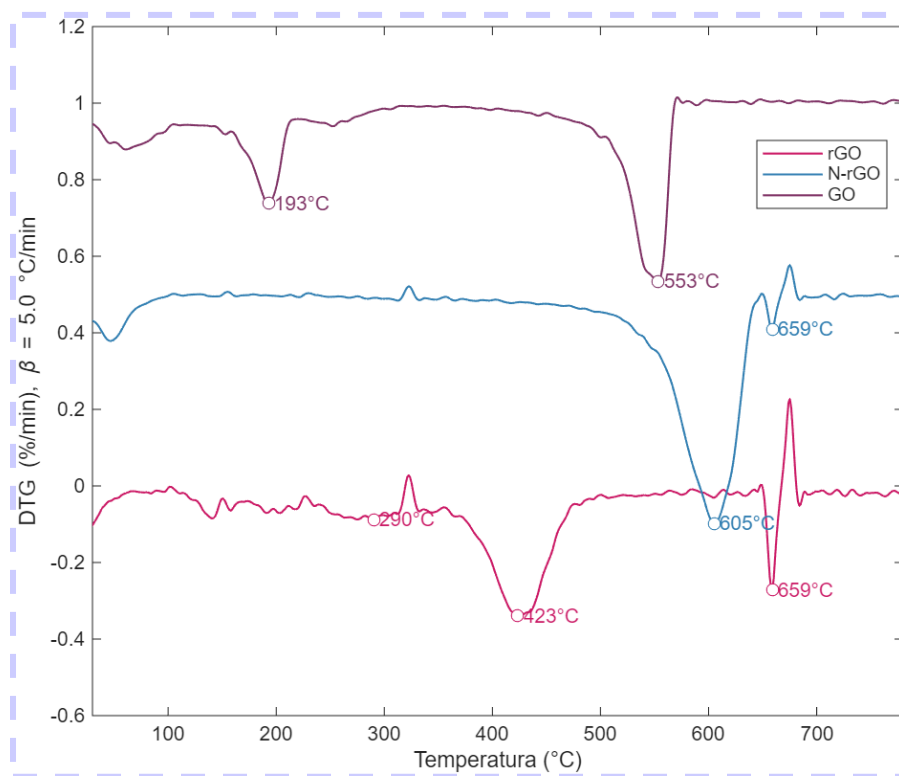


Figura 35: DTG del GO, rGO y N-rGO.

En la Figura 35 se aprecia el DTG para el GO, rGO, y N-rGO. Se puede observar que, a temperaturas menores a 100°C, existen picos de descomposición en los tres materiales, principalmente por la evaporación de agua adsorbida. En el GO, cerca de los 200°C se observa un pico muy pronunciado, asociado a la descomposición de algunos grupos funcionales más inestables como $-OH$ y $-COOH$, que liberan CO_2 , CO y H_2O . En tanto, se observa un último pico ubicado a ~553°C, que corresponde a la combustión de carbono [256], [257]. En el rGO, un pico, bien pronunciado en ~423°C, se corresponde con la descomposición de grupos funcionales oxigenados que se desplaza a temperaturas más altas en comparación con el GO, debido a que son más estables o no se encuentran fácilmente accesibles. Por último, hay que mencionar que el pico en ~659°C corresponde a la oxidación del carbono remanente [256], [258]. En cuanto al N-rGO, se observa una mayor estabilidad térmica en general, con un pico de descomposición intenso en ~605°C y en ~659°C (al igual que en el rGO), lo que

indica que la estructura contiene menor cantidad de grupos oxigenados gracias al dopaje con N [259], [260].

1.5. Espectroscopía de Raman

La Figura 36 muestra los espectros de Raman de los materiales GO, rGO y N-rGO, obtenidos entre 500 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} , utilizando un láser de 633 nm . Todos presentan las bandas características D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) y G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$). La banda D se asocia a los defectos y desorden en la estructura de carbono mientras que la banda G corresponde a la vibración de los enlaces C=C en las regiones sp^2 de las láminas del grafeno [261]. Los valores del índice I_D/I_G indican el grado de desorden y defectos en la red del grafeno. El valor de I_D/I_G del GO es de 0.949, el del rGO es 1.132 y el del N-rGO es de 1.183, lo que es un claro indicio de que, por un lado, hubo una reducción exitosa y, por otro lado, se incorporaron más defectos en la red debido al dopaje con nitrógeno [261], [262], [263]. Das y colaboradores [264], mostraron que el dopaje, con dopantes electrónicos tipo n , modifica las posiciones de las bandas G y 2D, donde observaron que la banda G se desplaza hacia mayores frecuencias (*blue shift*), coincidente con lo observado en el N-rGO. De acuerdo con Ferrari y Basko [265], las posiciones y anchos de las bandas D y G en el grafeno y sus derivados, dependen del nivel de desorden, dopaje y estrés. Cuando coexisten la relajación de tensión de tracción y el dopaje tipo n (como con el N en el N-rGO), las bandas pueden moverse en direcciones opuestas, reduciéndose el valor de frecuencia de la banda D y aumentando el de la banda G, lo que es consistente con los desplazamientos observados experimentalmente.

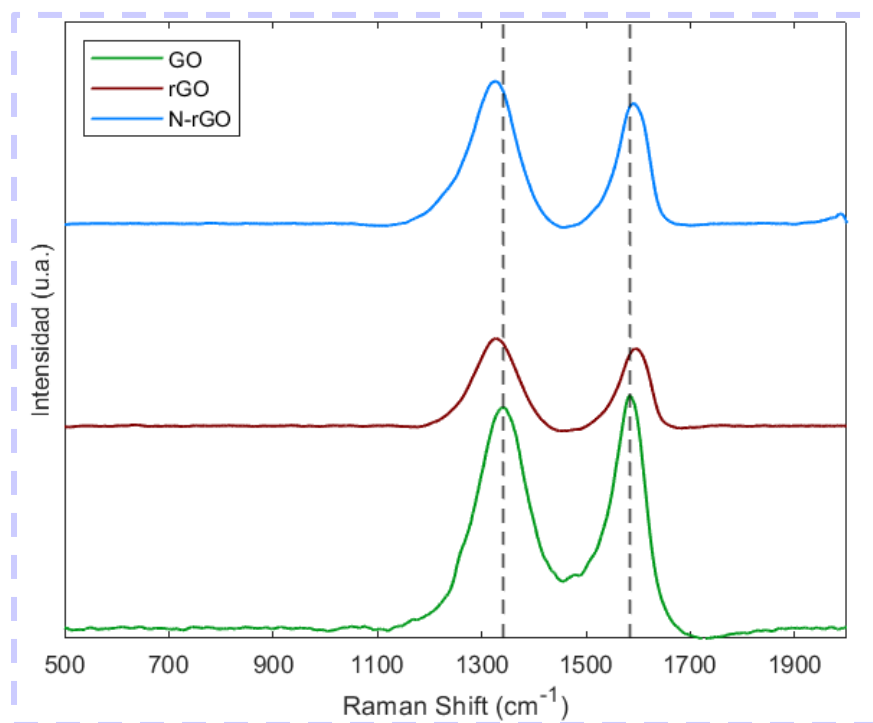


Figura 36: Espectros de Raman de GO, rGO y N-rGO obtenidos con láser de 633 nm.

Mohiuddin y colaboradores [266] observaron algo similar en su estudio, donde la aplicación de tensión uniaxial produce un desplazamiento de la banda D hacia menores frecuencias (*red shift*), mientras que la compresión desplaza hacia mayores frecuencias la banda G (*blue shift*). En el presente estudio, la reducción del GO puede relajar las tensiones de tracción, ablandando la banda D, mientras que al incorporar N se genera dopaje tipo *n*, lo que endurece la banda G, y eso explicaría la separación de las bandas D-G observada.

2. Obtención de nanopartículas de Fe, Ni y Co y su modificación mediante incorporación de Se y soporte en N-rGO

2.1. Óxidos de Fe, Ni y Co obtenidos mediante combustión en solución

2.1.1. Difracción de Rayos X

El patrón de XRD de los óxidos Fe, Ni y Co obtenidos por síntesis de combustión en solución (figura 37) muestran una alta cristalinidad y la presencia predominante de fases oxidadas junto a una fase de aleación de Fe-Ni-Co, lo que indica que el proceso de combustión condujo a una reducción parcial de una fracción de los óxidos de Fe, Ni y Co obtenidos. Este comportamiento es consistente con la naturaleza altamente exotérmica y no equilibrada de la síntesis por combustión, que suele dar lugar a productos policristalinos y multifásicos [267].

En particular, se identifica el sistema cristalino de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ del CoO (COD #1541642) [268], con sus reflexiones características en torno a 36.7° (111), 42.6° (200), 61.8° (220), 74.1° (311) y 78.0° (222), así como el sistema del grupo espacial $Fm\bar{3}m$ del NiO (COD #4320487), con sus picos característicos cercanos a 37.3° , 43.3° , 62.9° , 75.5° y 79.5° . También, se identifica al Fe_3O_4 del grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (COD #1539747) [269], cuyos picos principales aparecen en aproximadamente 30.1° (220), 35.5° (311), 43.2° (400), 57.1° (511) y 62.7° (440). Adicionalmente, se detectan fases tipo espinela, tales como $CoFe_2O_4$ (COD #5910063) [270] y $NiFe_2O_4$ (COD #5910064) [271], pertenecientes también al grupo espacial $Fd\bar{3}m$, cuyos planos cristalográficos (222), (331) y (440) presentan posiciones angulares muy cercanas a las de CoO y Fe_3O_4 . Esta similitud estructural genera superposición de reflexiones, particularmente evidente en las muestras Fe_2NiCoO_x y $Fe_2NiCo_2O_x$, lo cual es un comportamiento ya reportado en la síntesis por solución combustión, que genera productos policristalinos y multifásicos [272]. Finalmente, se detectó la fase $Fe_{1.13}Ni_{2.76}Co_{0.11}$ (COD #9000088), la cual posee estructura cúbica con grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

Con el fin de determinar la composición de las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados, se realizó un refinamiento de Rietveld a partir de los patrones de difracción de rayos X. Las estructuras utilizadas fueron seleccionadas a partir de las posibles fases identificadas previamente en el análisis cualitativo de difracción, incluyendo CoO, Fe₃O₄, CoFe₂O₄ y una fase metálica Fe-Ni-Co tipo awaruita. En particular, se analizó la coherencia entre los cambios observados en el parámetro de red refinado y la sustitución parcial de cationes con distinto radio iónico efectivo, lo que permitió seleccionar los modelos estructurales más consistentes con la estequiometría nominal de síntesis y con los resultados de caracterización composicional. El valor de χ^2 se utilizó como criterio de referencia para evaluar la calidad global del refinamiento y definir la finalización de las convergencias en Profex. En este sentido, se consideró que los modelos estructurales presentaban una convergencia aceptable cuando χ^2 alcanzaba valores cercanos a 1, lo que indica una adecuada concordancia entre el patrón experimental y el patrón calculado, dentro de las incertidumbres asociadas al ajuste.

Las fases identificadas durante el refinamiento de los óxidos de Fe, Ni y Co se resumen en la tabla 9. Estos resultados muestran una buena concordancia con la composición metálica esperada a partir de la estequiometría de síntesis. De acuerdo con los valores de referencia del parámetro a en la tabla 6, existen fases en las que identificó una variación en su valor, lo que sugiere que pueden haber sido sujeto de sustitución catiónica, debido a la similitud cristalográfica de los tres metales. Los tres elementos son compatibles, con estructuras electrónicas y cristalinas controlables, y se ha sugerido en literatura que el Co guarda una semejanza cristalográfica más cercana con el Ni que con el Fe [273], [274].

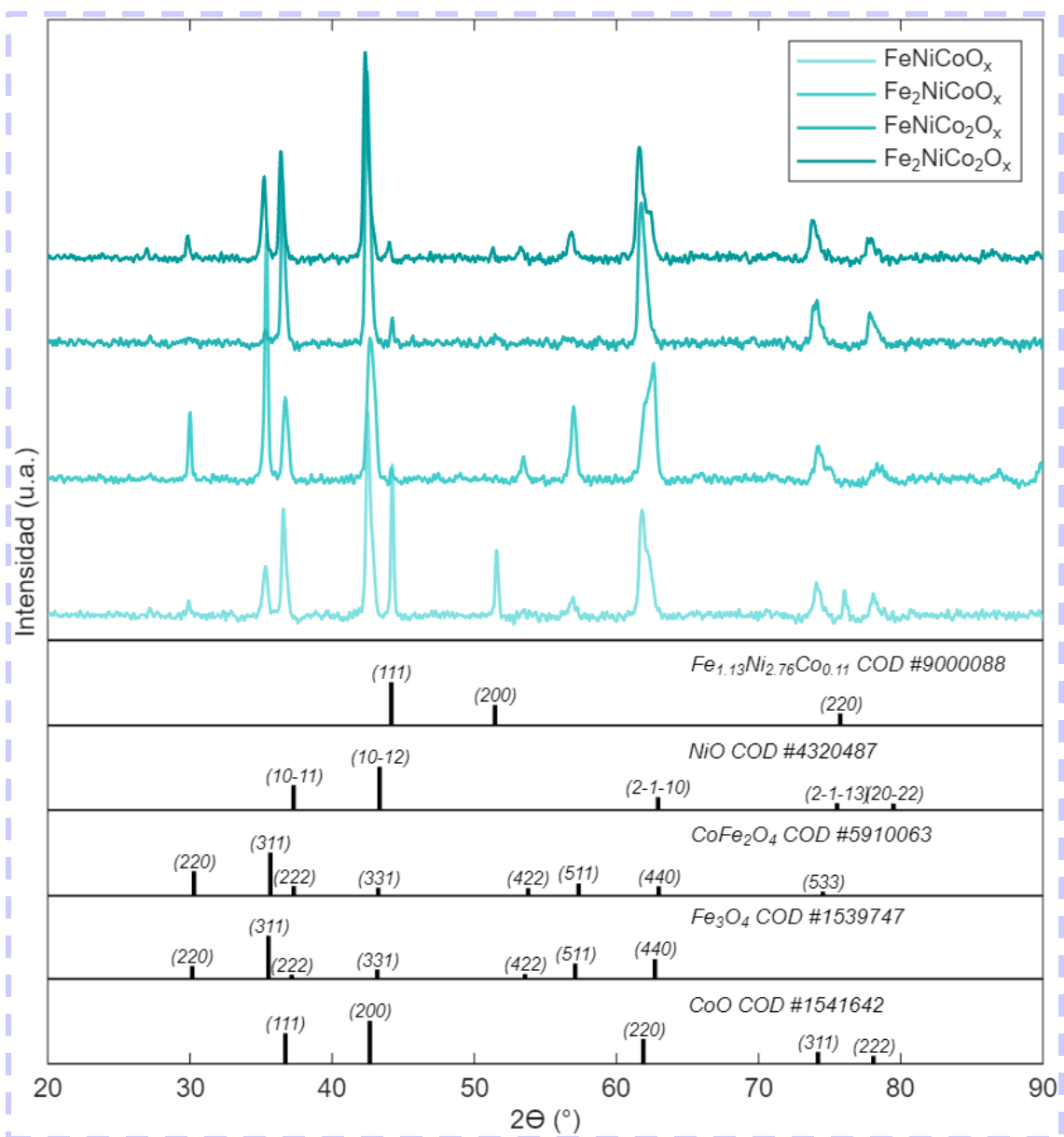


Figura 37: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de óxidos de Fe, Ni y Co obtenidas por método de combustión en solución.

Tabla 9: Resultados del refinamiento de Rietveld de los óxidos de Fe, Ni y Co.							
Material	Fase identificada	Fase refinada	Grupo espacial	a (Å)	ESD a (Å)	Contenido (wt%)	ESD (wt%)
FeNiCoO _x	CoO	Co _{1.68} Fe _{0.84} Ni _{1.48} O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4.2349	5.3·10 ⁻⁵	60.16%	1.70
	NiO	Ni _{0.96} Fe _{1.44} Co _{1.2} O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4.2088	1.2·10 ⁻⁴	9.09%	1.10
	Fe _{0.283} Ni _{0.689} Co _{0.027}	Fe _{1.24} Ni _{1.92} Co _{0.68}	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5314	3.9·10 ⁻⁵	13.10%	0.65
	Fe ₃ O ₄	Fe ₂₄ O ₃₂	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	8.3895	1.7·10 ⁻⁴	17.65%	0.87
Estadística	R_{wp} = 2.17%	R_{exp} = 2.12%	χ² = 1.0477		GoF = 1.0236		
Fe ₂ NiCoO _x	CoO	Co ₄ O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4.2294	3.9·10 ⁻⁴	52.58%	12
	NiO	Ni ₄ O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4.2086	3.9·10 ⁻⁴	23.12%	8.4
	Fe ₃ O ₄	Fe ₂₄ O ₃₂	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	8.3707	5.5·10 ⁻⁴	24.30%	5
Estadística	R_{wp} = 2.51%	R_{exp} = 2.28%	χ² = 1.2119		GoF = 1.1009		
FeNiCo ₂ O _x	CoO	Co _{2.08} Fe _{1.0} Ni _{0.92} O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4.2323	5.4·10 ⁻³	97.09%	0.73
	FeO	Co _{0.4} Fe _{2.32} Ni _{1.28} O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4.3209	1.1·10 ⁻³	0.26%	0.14
	Fe _{0.283} Ni _{0.689} Co _{0.027}	Fe _{1.24} Ni _{2.32} Co _{0.28}	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5307	9.2·10 ⁻⁴	2.65%	0.71
Estadística	R_{wp} = 2.42%	R_{exp} = 2.05%	χ² = 1.3936		GoF = 1.1805		
Fe ₂ NiCo ₂ O _x	CoO	Co _{2.08} Fe _{1.0} Ni _{0.92} O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	4.2365	5.1·10 ⁻⁵	70.51%	2.2
	Fe _{0.283} Ni _{0.689} Co _{0.027}	Fe _{1.24} Ni _{2.32} Co _{0.28}	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5407	1.3·10 ⁻⁴	6.2%	2.5
	CoFe ₂ O ₄	Co ₈ Fe ₁₆ O ₄	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	8.3500	3.2·10 ⁻³	2.59%	0.34
	Fe ₃ O ₄	Fe ₂₄ O ₃₂	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	8.3866	1.1·10 ⁻³	20.7%	1.2
Estadística	R_{wp} = 2.32%	R_{exp} = 2.13%	χ² = 1.1864		GoF = 1.0892		

En términos generales, los refinamientos de Rietveld obtenidos de los materiales oxidados presentaron un adecuado ajuste entre los patrones experimentales y los calculados, lo cual se respalda en los indicadores estadísticos. Como ejemplo, en el FeNiCoO_x (figura 38) se observa que la curva calculada (roja) coincide muy bien con los datos experimentales (puntos negros), mientras que la curva de diferencias (magenta) está muy bien centrada sin mayores desviaciones. Esto indica que el modelo estructural escogido describe satisfactoriamente las fases presentes en el material. La fase dominante es la fase Co_{1.68}Fe_{0.44}Ni_{1.48}O₄, la cual se refinó a partir de la fase CoO.

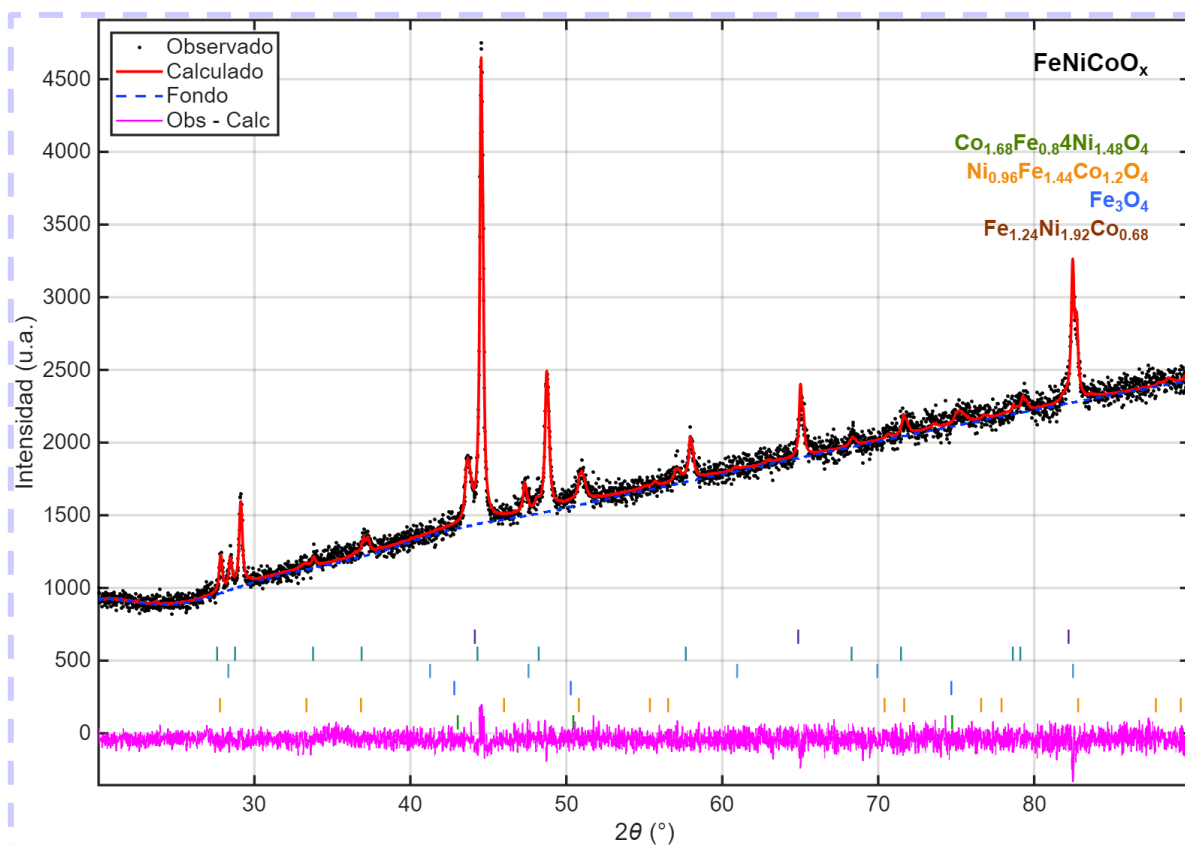


Figura 38: Refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X del electrocatalizador FeNiCoO_x.

Asimismo, la estimación de los porcentajes en masa de los elementos que componen los electrocatalizadores se encuentra en concordancia con la estequiometría de precursores empleados, lo que resulta consistente con el modelo de refinamiento seleccionado y respalda la adecuada identificación de fases presentes en los materiales (tabla 10). Se pueden consultar los refinamientos de Rietveld de los materiales Fe₂NiCoO_x, FeNiCo₂O_x y Fe₂NiCo₂O_x en el Anexo 1.

Tabla 10: Composición elemental estimada mediante el refinamiento de Rietveld de los óxidos de Fe, Ni y Co.				
Electrocatalizador	Fe (wt%)	Ni (wt%)	Co (wt%)	O (wt%)
FeNiCoO _x	29.54	26.01	24.62	19.83
Fe ₂ NiCoO	39.87	18.16	17.27	24.70

FeNiCo ₂ O _x	19.23	19.38	40.37	21.02
Fe ₂ NiCo ₂ O _x	30.81	16.65	30.90	21.64

Para complementar el análisis de Rietveld, se determinaron los tamaños de cristalito de las fases que se encuentran en mayor cantidad, ya que presentan picos bien definidos mediante el método de Williamson-Hall [275]. En la tabla 11 se encuentran los tamaños de cristalito, por fase, encontrados en los óxidos de Fe, Ni y Co.

Tabla 11: Tamaños de cristalito por fase refinada de los electrocatalizadores de óxidos de Fe, Ni y Co.		
Electrocatalizador	Fase refinada	D Williamson-Hall (nm)
FeNiCoO _x	Co _{1.68} Fe _{0.84} Ni _{1.48} O ₄	4.00
	Ni _{0.96} Fe _{1.44} Co _{1.2} O ₄	5.58
	Fe ₂₄ O ₃₂	4.57
Fe ₂ NiCoO _x	Fe ₂₄ O ₃₂	124.30
	Co ₄ O ₄	94.75
FeNiCo ₂ O _x	Co _{2.08} Fe _{1.0} Ni _{0.92} O ₄	3.71
Fe ₂ NiCo ₂ O _x	Co _{2.08} Fe _{1.0} Ni _{0.92} O ₄	4.75
	Fe ₂₄ O ₃₂	3.38

En particular, la muestra Fe₂NiCoO_x presenta los tamaños de cristalito más grandes, lo que sugiere que el exceso de Fe promueve el crecimiento de las nanopartículas, en contraste con lo observado cuando el sistema tiene una proporción de Fe, Ni y Co igual a 1:1:1 o cuando hay mayor contenido de Co.

2.1.2. Cálculo de temperatura de Llama Adiabática

Los datos de fases predominantes determinadas por XRD y refinamiento de Rietveld fueron utilizados para calcular la temperatura de llama adiabática (AFT), utilizando un código en Google Colaboratory¹⁰ y datos de entalpías de formación y capacidades caloríficas desde literatura [276], [277], [278], [279], [280], [281]. Para

¹⁰ Google. (2025). Google Colaboratory [Software en línea]. Disponible en: <https://colab.research.google.com>

ello, se simularon condiciones ideales de formación de óxidos mediante la reacción 13 a la temperatura de ignición de 573.15 K. Esto permite obtener una temperatura estimada ya que, en la práctica, las condiciones de síntesis no fueron estrictamente ideales (no adiabática), ya que se llevó a cabo en un horno mufla convencional en aire, con pérdidas significativas de calor. Por ello, se tomarán estos datos como referencia para explicar el comportamiento de los materiales durante su síntesis y no corresponden a las temperaturas reales alcanzadas durante la combustión.

Para el cálculo de la temperatura de llama adiabática, se consideraron las fases detalladas en la tabla 12, las cuales fueron obtenidas durante el análisis de XRD mediante la cuantificación semi-cuantitativa de fases que ofrece HighScore Plus. Para las capacidades caloríficas se consideró la ecuación $C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + E/T^2$ y los valores de cada coeficiente que se encuentran en el repositorio del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) del Departamento de Comercio de Estados Unidos.

Tabla 12: Entalpías de formación estándar y capacidades caloríficas de los compuestos considerados en el cálculo de la temperatura de llama adiabática.

Compuesto	$\Delta_f H^0$ (kJ·mol ⁻¹)	C_p (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹) [282]	Referencia
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	-3282.136	-	[277]
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-2209.088	-	[279]
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-2287.812	-	[277]
C ₂ H ₅ NO ₂	-527.995	-	[279]
H ₂ O _(l)	-241.562	-	[277]
CoFe ₂ O ₄	-1053.360	147.805	[277]
NiFe ₂ O ₄	-1053.360	147.805	[279]
Fe ₃ O ₄	-1120.890	147.094	[282]
FeO	-272.040	56.461	[282]
NiO	-232.450	44.758	[281]
CoO	-237.740	54.490	[282]
Fe	0	55.890	[282]
Ni	0	186.005	[282]
Co	0	42.220	[282]
H ₂ O(g)	-241.562	36.800	[277]
CO ₂	-393.129	48.685	[277]
N ₂	0	47.660	[282]

En la tabla 13, se resumen las temperaturas de llama adiabática calculadas en condiciones ideales.

Tabla 13: Temperaturas de llama adiabática (AFT) calculadas en condiciones ideales mediante Google Colaboratory.				
Electrocatalizador	FeNiCoO_x	Fe_2NiCo_x	$\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$	$\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$
AFT (K)	870.77	898.08	906.74	912.50

2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Composición Elemental Mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía

En la figura 39 se muestran las micrografías SEM de los óxidos multimetálicos de Fe, Ni y Co, obtenidos por el método de síntesis de combustión en solución, donde se aprecia una morfología esponjosa y ramificada. Este tipo de estructuras ha sido reportado por otros autores que han empleado el mismo método para la síntesis de materiales similares [153], [283], [284]. La estructura obtenida se atribuye a la liberación de gases durante la reacción de combustión de la glicina, como el CO_2 , H_2O y N_2 principalmente [129]. Este tipo de estructura puede ser beneficiosa, ya que incrementa el área superficial, lo que es favorable para aplicaciones electrocatalíticas.

En particular, el FeNiCoO_x (figura 39.a) exhibe una textura densa, con macroporos (1-3 μm , estimado a partir de la escala de la micrografía) y paredes rugosas, que forman una matriz continua y granular. En el caso de $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ (figura 39.b) se observa una estructura similar a la muestra FeNiCoO_x , con poros interconectados de mayor tamaño (>5 μm , estimado a partir de la escala de la micrografía), pero notablemente más heterogénea. Su textura es muy rugosa y posee gránulos finos distribuidos en la superficie. Las cavidades amplias que posee pueden ser resultado del proceso de liberación de gases durante la combustión. Se puede interpretar que el aumento del contenido de precursor de Fe en la síntesis pudo favorecer un proceso más violento y menos homogéneo. Por otro lado, en el

$\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ (figura 39.c) se pueden ver paredes un poco más delgadas, formando una red continua, con textura granular más fina y poros irregulares, lo que da una apariencia más frágil. Finalmente, $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$ (figura 39.d) presenta una red definida y continua, con poros interconectados dando apariencia de una esponja sólida. Las paredes de la red se observan homogéneas, de textura granulada fina, y la distribución del tamaño de poros es más heterogénea (1-4 μm , estimado a partir de la escala de la micrografía) que en el caso de FeNiCoO_x .

En conclusión, se puede observar que las estructuras muy similares a una esponja, con presunta porosidad jerárquica, lo que se puede asociar a una excelente accesibilidad a sitios activos. Aunque las observaciones sugieren que se presentan macroporos, esto debe ser corroborado mediante análisis de adsorción/desorción de N_2 . Los electrocatalizadores presentan diferencias que pueden atribuirse a la composición elemental de cada muestra, como son el tamaño de poro, el grosor de las paredes y el grado de rugosidad.

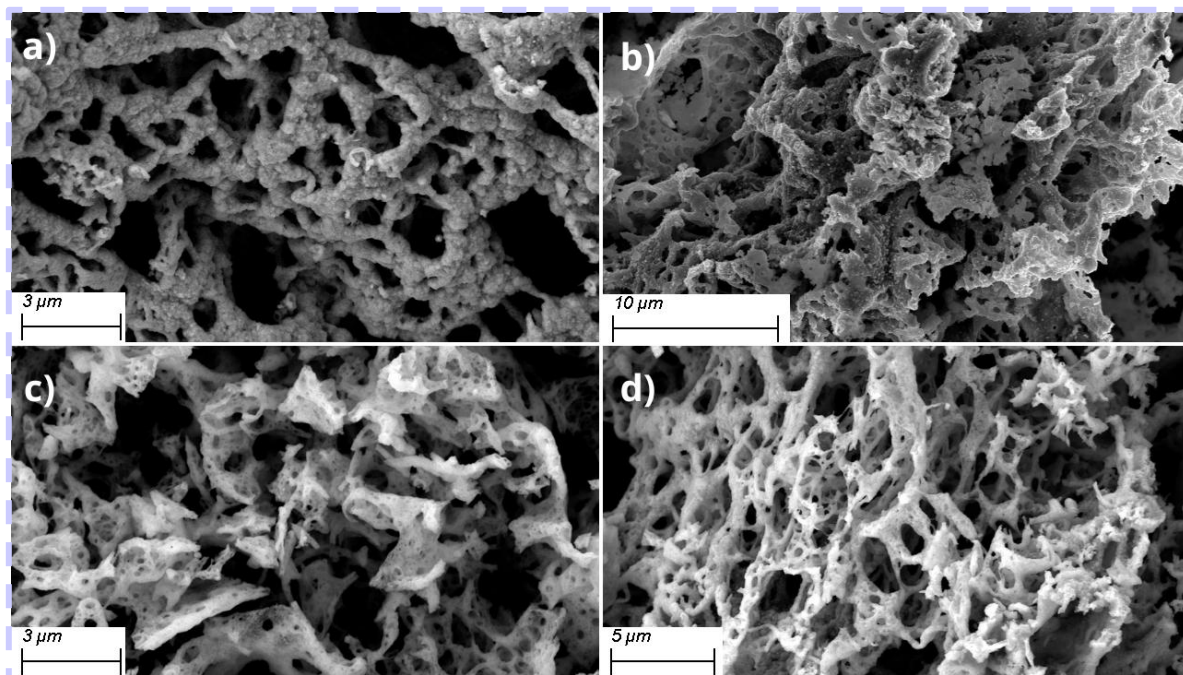
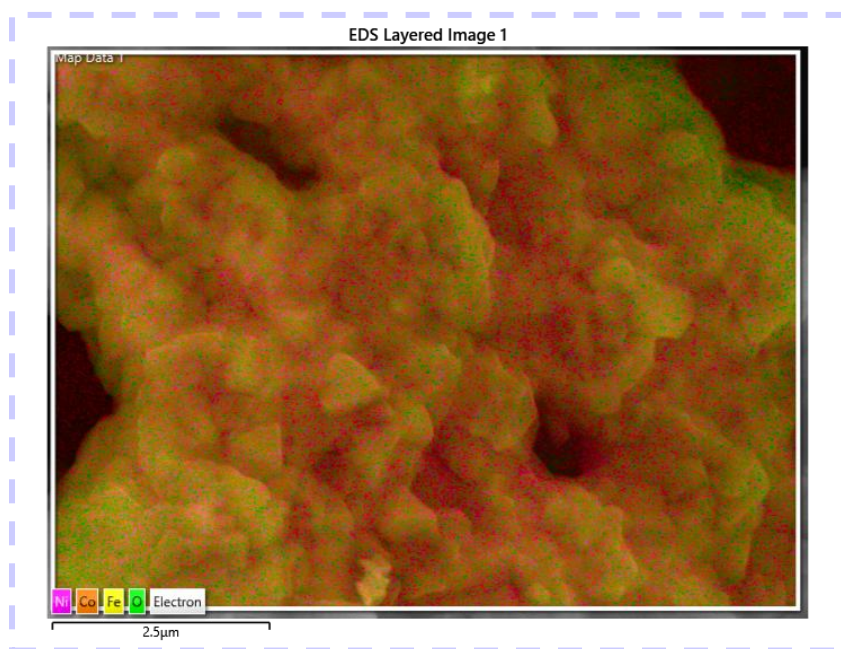


Figura 39: Imágenes SEM de las muestras a) FeNiCoO_x (10 kV), b) $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ (15 kV), c) $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ (15 kV) y d) $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$ (15 kV).

El mapeo elemental, obtenido mediante EDS del FeNiCoO_x (figura 40), muestra que los elementos se encuentran uniformemente distribuidos, lo que sugiere que la síntesis fue exitosa en la formación de un material con distribución elemental altamente homogénea, sin enriquecimientos locales de ninguno de los metales. El oxígeno presente indica que probablemente se trata de un material compuesto de óxidos mixtos, tal como se evidenció en el XRD. El mapa del oxígeno muestra zonas levemente más intensas, que pueden deberse a variaciones de espesor y no necesariamente implica heterogeneidad química del material. En el Anexo 5 se encuentran los mapas elementales de las muestras $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$. Los resultados de composición elemental de los óxidos de Fe, Ni y Co se detallan en la tabla 14.



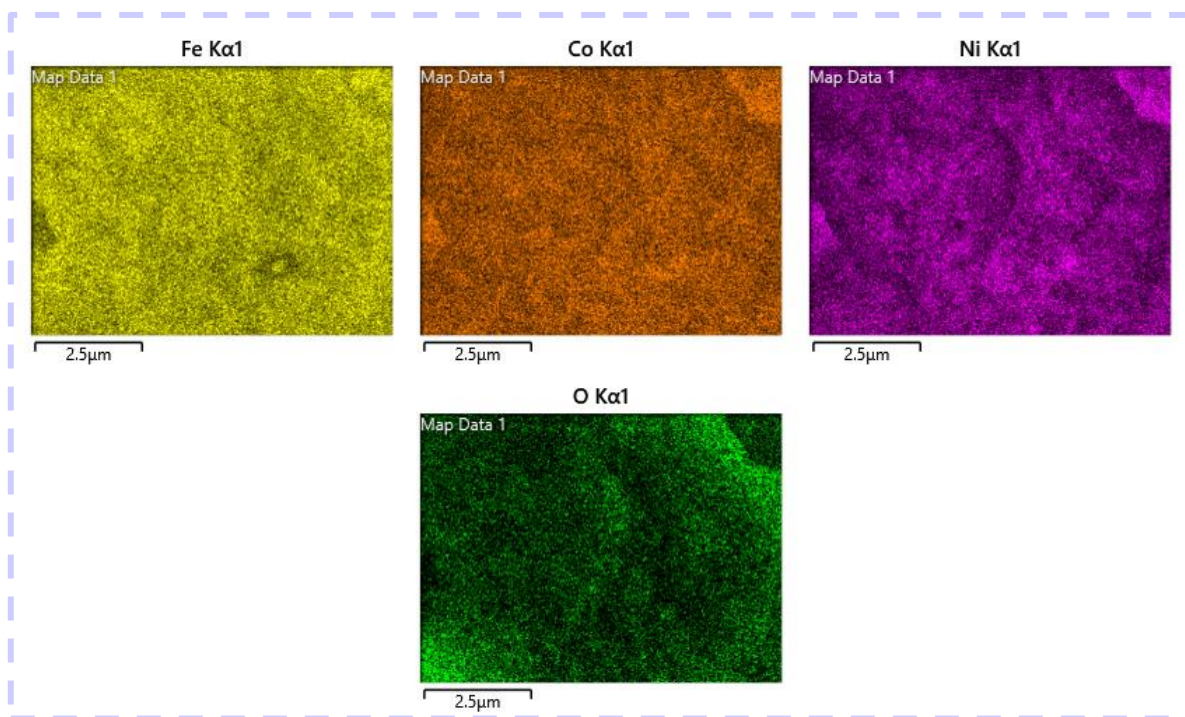


Figura 40: Mapeo elemental por EDS de la muestra FeNiCoO_x .

Tabla 14: Composición elemental de los óxidos de Fe, Ni y Co preparados por combustión en solución obtenida mediante EDS.

Material	Elemento	Contenido Medio (wt%)	SD
FeNiCoO_x	Fe	31.32	2.17
	Ni	25.06	1.56
	Co	29.02	1.57
	O	14.60	3.50
$\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$	Fe	43.33	0.23
	Ni	18.30	0.00
	Co	22.20	0.17
	O	16.10	0.35
$\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$	Fe	18.12	0.77
	Ni	20.00	0.36
	Co	39.72	1.53
	O	22.18	2.66
$\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$	Fe	33.18	2.26
	Ni	16.48	0.64
	Co	34.65	2.28
	O	15.72	5.01

2.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

En la figura 41 se muestran las micrografías TEM de los óxidos multimetálicos de Fe, Ni y Co, obtenidos por el método de síntesis de combustión en solución. Las micrografías de las figuras 41.a y 41.b muestran una morfología similar a una esponja, que coincide con lo observado en las micrografías SEM. En particular, la muestra FeNiCoO_x (a) presenta una estructura irregular, con aparente porosidad y mayor densidad de material en algunas zonas y tamaños de partículas pequeños, de acuerdo con la escala de la micrografía. La muestra $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ (b), por su parte, presenta una estructura muy similar, pero evidencia cavidades más definidas, lo cual pudo haber sido promovido por el aumento en el contenido de Fe. En contraste, las micrografías de las figuras 41.c y 41.d muestran una morfología completamente diferente, en donde se observan agregados más grandes y definidos. En ambas muestras se observan partículas alargadas, con bordes definidos, formando agregados de partículas de tamaño mayor a 100 nm (estimado a partir de la escala de la micrografía). Esto podría sugerir que el incremento en el contenido de Co impulsa la formación de este tipo de morfologías (similares a nanobarras) más compactas, lo que aumenta el tamaño de partícula y, aparentemente, disminuye la presencia de cavidades en los electrocatalizadores. Estos resultados se pueden relacionar con las AFT teóricas estimadas que alcanzan los diferentes materiales. El sistema $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$ presenta la mayor AFT estimada, lo que indica que su combustión fue más intensa, lo que se condice con su estructura más densa y formación de aglomerados. Por su parte, el $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ y el $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ presentan AFT muy similares, pero sus estructuras son diferentes. En el caso del $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ la temperatura pudo haber facilitado la emisión de gases de forma menos violenta que en el caso del $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$, lo que permitió obtener cavidades más definidas, sumado al efecto que la ausencia de precursor de Co^{2+} pudo tener durante la síntesis. En el caso del $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$, si bien la temperatura alcanzada es similar a la del $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, existen diferencias estructurales, observada tanto en las micrografías de SEM y TEM. La estructura se observa más irregular, lo cual puede ser contribución del aumento en el

contenido de Co^{2+} , además del mismo calor de la reacción. Por último, en el FeNiCoO_x se observa una estructura similar a $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, con presencia de cavidades y zonas densas menos definidas. Se puede inferir que debido a las altas temperaturas de llama adiabática alcanzadas durante la síntesis de los electrocatalizadores se generaron sitios de sinterización locales. Se ha reportado este efecto en absorbentes de CaO estabilizados con MgO , con polietilenglicol como combustible [285] donde, debido a la naturaleza misma del método de combustión en solución, puede ocurrir una pre-sinterización lo que, además, consolida las partículas en agregados [286].

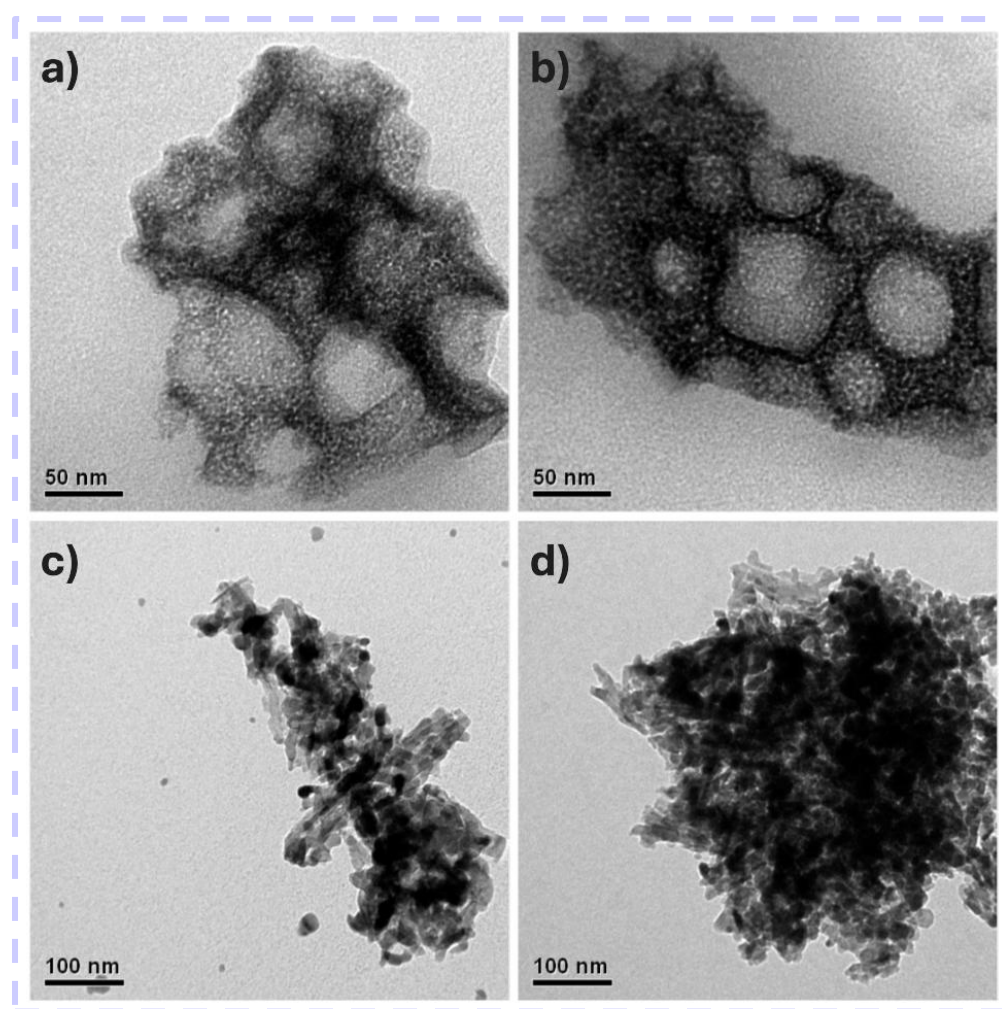


Figura 41: Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de las muestras a) FeNiCoO_x , b) $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, c) $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ y d) $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$.

2.1.5. Reducción a temperatura controlada

Para la obtención de las aleaciones metálicas, se practicó un TPR en H_2 , entre 40°C y 700°C , para determinar la temperatura de reducción adecuada para los óxidos multimetálicos de Fe, Ni y Co. Los resultados se muestran en la figura 42. Las aleaciones fueron reducidas unos 50°C por sobre la temperatura que indica el TPR, para asegurar la reducción completa de los materiales, lo que permitiría incorporar mejor el Se.

Del gráfico de la figura 42, se puede observar que la facilidad para reducirse, en orden decreciente, es de $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x > \text{FeNiCo}_2\text{O}_x > \text{FeNiCoO}_x > \text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, lo que se relaciona con la interacción metal-oxígeno que poseen los materiales. Se puede observar que hay una influencia entre las proporciones de metales que constituyen el material. Al analizar el efecto del contenido de Co, al aumentarlo al doble, como el $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$, este material se reduce más fácilmente que el FeNiCoO_x ; por su parte, el $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$ se reduce a una temperatura mucho menor que el $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, por lo que da indicios de que el Co favorece la reducción, debido a que sus óxidos se reducen a temperaturas más bajas que los de Fe o Ni. En efecto, el Co es el metal que se reduce a menor temperatura de entre los tres, ya que se ha reportado que, por ejemplo, la reducción de Co_3O_4 comienza a 293 K [287]. Por su parte, la reducción de los óxidos de Fe y Ni son los que dominan en los materiales $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ y FeNiCoO_x . En las muestras $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ y FeNiCoO_x se pueden observar pequeños picos de baja intensidad a temperaturas entre $200\text{--}400^\circ\text{C}$, lo que podría indicar la existencia de fases que son más fáciles de reducir, seguidos de los picos principales, que son fases más difíciles de reducir. Por ejemplo, FeNiCoO_x y $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ contienen alrededor de un 20% de Fe_3O_4 , la cual ha sido identificada como una fase difícil de reducir y que, normalmente, se oxida a hematita para poder reducirla a Fe^0 . Sin embargo, el FeO , que es una fase intermedia, se reduce muy rápido porque presenta un alto número de defectos, lo que aumenta su reactividad frente al hidrógeno [288]. Entonces, la presencia de óxidos tipo espinela en gran proporción aumenta la temperatura de reducción del

material, mientras que los óxidos tipo roca-sal, como el FeO, son más fáciles de reducir y, por consiguiente, la temperatura de reducción es menor.

Dichos procesos se pueden explicar mediante mecanismos específicos sobre cómo el hidrógeno interactúa, penetra y reduce la estructura de los óxidos de estos metales. En el caso del hierro, el óxido de hierro, como la hematita (Fe_2O_3) se reduce en un proceso complejo que ocurre en varias etapas, donde transita por la magnetita (Fe_3O_4) y wüstita (FeO) antes de llegar al hierro metálico (Fe^0). El hidrógeno molecular se disocia y ocupa sitios intersticiales en la superficie del óxido, lo que inicia la reacción. A partir de ahí, los iones de hierro y los electrones migran hacia el frente de reacción para continuar el proceso. A medida que se extrae el oxígeno de la superficie y se forman las primeras nanopartículas de hierro metálico, estas actúan como electrocatalizadores. Así, el Fe^0 facilita la disociación de nuevas moléculas de H_2 , las cuales se derraman (efecto *spillover*) hacia el óxido restante, acelerando la tasa de reducción y la penetración hacia el interior del *bulk* [288], [289].

En el caso del níquel, la reducción de NiO a Ni^0 ocurre, teóricamente, en un solo paso, gobernado por un mecanismo de nucleación aleatoria en la superficie. La reducción comienza con la adsorción y disociación de H_2 en los defectos superficiales. A medida que se remueve oxígeno para formar vapor de agua, se genera una pérdida de volumen que se compensa con la formación de macroporos, que actúan como vía de acceso para que el hidrógeno penetre en el interior de las partículas. A altas temperaturas (generalmente, mayores a 600-900°C), las estructuras porosas de Ni formadas tienen a densificarse rápidamente [290], [291]. Finalmente, en el caso del cobalto, la penetración y reducción dependen de la temperatura, presión parcial de H_2 y si el óxido está anclado a un soporte. A bajas temperaturas (menores a 291°C), el H_2 penetra y es capaz de reducir el Co_3O_4 directamente a Co^0 debido a que el CoO intermedio es inestable. Una mayor presión parcial de H_2 favorece la reducción directa, sin la formación de CoO intermedio. Sin embargo, si el óxido de cobalto está soportado en materiales como la alúmina, la interacción metal-soporte dificulta la penetración y reducción

profunda, deteniendo el proceso en la fase CoO e impidiendo su reducción a Co^0 [290].

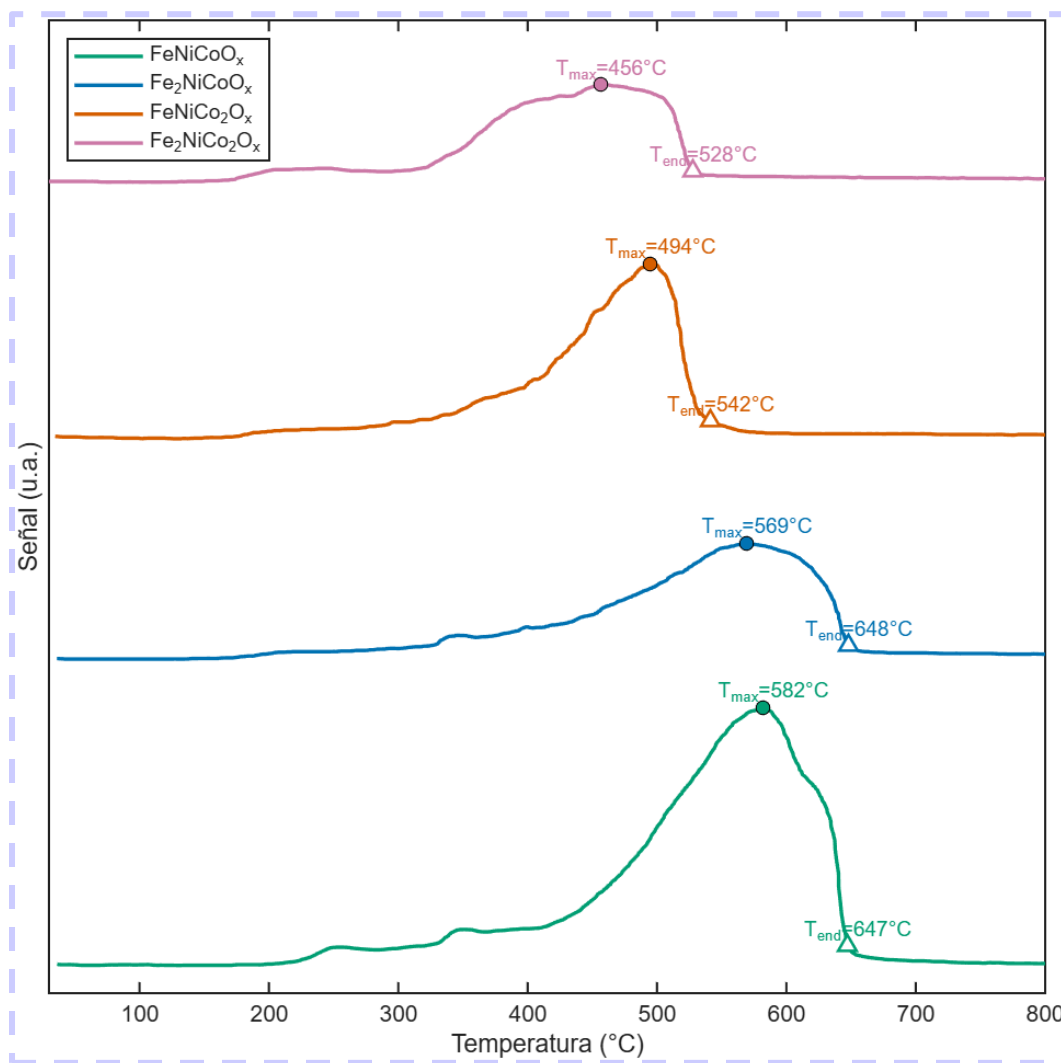


Figura 42: TPR- H_2 de las muestras de óxidos obtenidos mediante combustión en solución.

Adicionalmente, el tamaño de partícula influye en el contacto con el H_2 debido a una mayor relación superficie-volumen. Por ello, las partículas más pequeñas se consumen en menor tiempo y sus núcleos metálicos se forman más rápido, lo que permite que se reduzca completamente a temperaturas más bajas que partículas de mayor tamaño [290]. En ese contexto, si bien no se cuentan con datos de

distribución de tamaño de partícula, se puede establecer una relación entre reducibilidad y tamaño de cristalito, de acuerdo con los datos de la tabla 11. Los materiales con tamaño de cristalito más pequeño ($\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$) poseen las temperaturas de reducción más bajas, mientras que $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$ posee el tamaño de cristalito más alto y también la temperatura de reducción más alta. El comportamiento del FeNiCoO_x es distinto, ya que a pesar de presentar tamaños de cristalito pequeño posee una temperatura de reducción similar a la de $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, que se puede explicar debido a la presencia de múltiples fases complejas, por lo que la energía necesaria para generar vacancias de oxígeno – paso clave para reducir el material – depende fuertemente de la fase. La inclusión de dos o más cationes metálicos distintos en la estructura, como en este caso donde se formaron óxidos ternarios complejos, complica al sistema al introducir variaciones en la estructura local y electrónica, aumentando la temperatura de reducción [287].

2.2. Electrocatalizadores de seleniuros

2.2.1. Difracción de rayos X

El espectro de difracción de las aleaciones reducidas (figura 43) muestra que los materiales son cristalinos, con los picos característicos a valores de 2θ de $\sim 43.8^\circ$, $\sim 51^\circ$ y $\sim 75^\circ$, que se corresponden con los planos (111), (200) y (220) del Fe, Ni y Co, los cuales se superponen debido a que su estructura cristalina es muy similar (grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetros de celda a, b y c cercanos a 3.58 Å) [291], [292], [293]. Por otro lado, también se observa la presencia de picos en $\sim 44.8^\circ$, $\sim 65.1^\circ$ y $\sim 82.5^\circ$, que coinciden con los planos (110), (200) y (211) de la fase α -Fe (grupo espacial $Im\bar{3}m$ y parámetros de celda a, b y c cercanos a 2.859 Å).

Del patrón de difracción se puede afirmar que la reducción fue exitosa, al obtenerse reflexiones que corresponden a los metales en estado elemental. El

desplazamiento observado de los picos de Fe, Ni y Co respecto a los patrones de referencia, es una evidencia de la formación de una solución sólida homogénea, o una aleación. Según la Ley de Vegard, la posición del pico en la aleación es sensible a los cambios en la composición atómica, debido a que los radios atómicos de los átomos que la componen (Fe, Ni, Co) modifican el parámetro de red de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) [294].

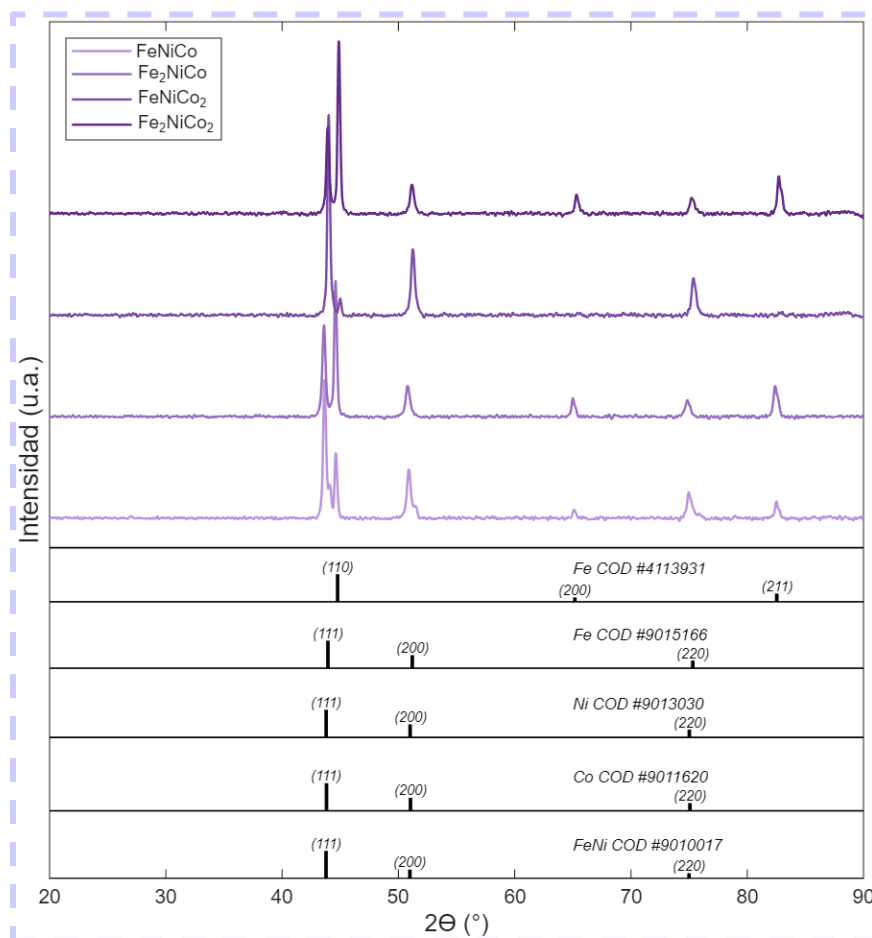


Figura 43: Patrones de difracción de rayos X de las aleaciones reducidas en flujo de H₂ puro.

En el caso de las aleaciones de Fe, Ni y Co, el refinamiento de Rietveld evidenció la formación de fases metálicas del sistema Fe-Ni-Co (tabla 15). Para los materiales FeNiCo, Fe₂NiCo y Fe₂NiCo₂ se identificaron dos fases principales: una fase tipo α -Fe con sustituciones de Ni o Co, con estructura cúbica centrada en el

cuerpo (grupo espacial $Im\bar{3}m$), y una fase predominante refinada a partir del patrón de $Fe_{0.283}Ni_{0.689}Co_{0.027}$, con estructura centrada en las caras (grupo espacial $Fm\bar{3}m$). La coexistencia de ambas fases sugiere una distribución no homogénea de elementos en la red cristalina, aunque la estimación de la composición elemental derivada del refinamiento es consistente con los resultados de los óxidos de Fe, Ni y Co de los que provienen (tabla 16).

Tabla 15: Resultados del refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co.							
Material	Fase	Fase refinada	Grupo espacial	a (Å)	ESD a (Å)	Contenido (wt%)	ESD (wt%)
FeNiCo	α -Fe	$Fe_{1.7}Ni_{0.3}$	$Im\bar{3}m$	2.8560	$2 \cdot 10^{-4}$	7.07	0.26
	$Fe_{0.283}Ni_{0.689}Co_{0.027}$	$Fe_{1.24}Ni_{1.32}Co_{1.44}$	$Fm\bar{3}m$	3.5724	$2.3 \cdot 10^{-4}$	92.93	0.26
Estadística	$R_{wp} = 2.28\%$	$R_{exp} = 2.19\%$	$\chi^2 = 1.0839$	GoF = 1.0521			
Fe ₂ NiCo	α -Fe	$Fe_{1.8}Co_{0.2}$	$Im\bar{3}m$	2.8605	$1.5 \cdot 10^{-4}$	39.34	0.83
	$Fe_{0.283}Ni_{0.689}Co_{0.027}$	$Fe_{1.04}Ni_{1.56}Co_{1.4}$	$Fm\bar{3}m$	3.5838	$2.2 \cdot 10^{-4}$	60.66	0.83
Estadística	$R_{wp} = 2.67\%$	$R_{exp} = 2.54\%$	$\chi^2 = 1.1050$	GoF = 1.0512			
FeNiCo ₂	$Fe_{0.283}Ni_{0.689}Co_{0.027}$	$Fe_{0.96}Ni_{1.0}Co_{2.04}$	$Fm\bar{3}m$	3.5662	$2.9 \cdot 10^{-4}$	100	-
Estadística	$R_{wp} = 2.11\%$	$R_{exp} = 1.88\%$	$\chi^2 = 1.2596$	GoF = 1.1223			
Fe ₂ NiCo ₂	α -Fe	$Fe_{1.76}Co_{0.24}$	$Im\bar{3}m$	2.8556	$1.8 \cdot 10^{-4}$	0.4097	0.0075
	$Fe_{0.283}Ni_{0.689}Co_{0.027}$	$Fe_{0.4}Ni_{1.28}Co_{2.32}$	$Fm\bar{3}m$	3.5696	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.5903	0.0075
Estadística	$R_{wp} = 2.21\%$	$R_{exp} = 2.02\%$	$\chi^2 = 1.1970$	GoF = 1.0941			

En el caso del FeNiCo₂, no se detecta la presencia de la fase α -Fe, observándose una única fase, correspondiente a una matriz de Fe-Ni-Co, con estructura fcc. Esto indica que los elementos metálicos se encuentran incorporados dentro de una misma solución sólida. Este resultado sugiere que el incremento en el contenido de Co favorece la estabilización de esta fase estructural, mientras que el Fe favorece la formación de fases bcc.

Tabla 16: Composición elemental estimada mediante el refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co.			
Electrocatalizador	Fe (wt%)	Ni (wt%)	Co (wt%)
FeNiCo	33.75	32.20	34.05
Fe ₂ NiCo	50.39	23.93	25.69
FeNiCo ₂	23.06	25.24	51.70

Fe ₂ NiCo ₂	41.45	18.94	39.62
-----------------------------------	-------	-------	-------

Para obtener el tamaño de cristalito de las aleaciones de Fe, Ni y Co, se consideró solo la fase Fe-Ni-Co para el análisis mediante el método de Williamson-Hall (tabla 17). Los resultados muestran diferencias respecto a los óxidos de los que provienen. Por un lado, la fase Fe-Ni-Co del electrocatalizador FeNiCo disminuyó su tamaño respecto a las fases presentes en su respectivo óxido. Por otro lado, en el Fe₂NiCo la fase Fe-Ni-Co con un tamaño de 5.41 nm, en contraste con los altos tamaños de cristalito encontrados en el Fe₂NiCoO_x, lo que sugiere que la temperatura de reducción logró no solo reducir los óxidos, sino también consiguió que los elementos que se encontraban aglomerados cristalizaran en nanopartículas de menor tamaño. En cuanto al electrocatalizador FeNiCo₂, esta conserva el tamaño de su respectivo óxido, lo que sugiere que la temperatura de reducción no tuvo mayor efecto en el tamaño del cristalito y que la fase tipo Fe-Ni-Co es estable. Finalmente, la fase Fe-Ni-Co del Fe₂NiCo₂ es la que presenta un tamaño de cristalito mayor, en contraste con su respectivo óxido. Posiblemente, la temperatura de reducción, al ser la más baja aplicada, promueve la aglomeración de las nanopartículas.

Tabla 17: Tamaños de cristalito por fase refinada de los electrocatalizadores de las aleaciones de Fe, Ni y Co.		
Electrocatalizador	Fase refinada	D Williamson-Hall (nm)
FeNiCo	Fe _{1.24} Ni _{1.32} Co _{1.44}	2.93
Fe ₂ NiCo	Fe _{1.04} Ni _{1.56} Co _{1.4}	5.41
FeNiCo ₂	Fe _{0.96} Ni _{1.0} Co _{2.04}	3.80
Fe ₂ NiCo ₂	Fe _{0.4} Ni _{1.28} Co _{2.32}	62.95

En la figura 44 se muestra el patrón de difracción de los electrocatalizadores de la familia de los seleniuros, donde se observa conversión de los metales reducidos a seleniuros de Fe, Ni y Co. Sin embargo, aún hay presencia de Fe, Ni y Co metálicos lo que indica que la incorporación de selenio fue, más bien, incompleta. Puede haber varias razones para este resultado. Una de ellas es que la

temperatura y tiempo de reacción no hayan sido suficientes. Se han reportado en literatura condiciones de síntesis diferentes a la utilizada en esta tesis para seleniuros de Fe, Ni y Co, que explicarían este escenario. Por ejemplo, Zhang y colaboradores [127] realizaron este procedimiento a 400°C, rampa de calentamiento de 10°C·min⁻¹ y por un tiempo de reacción de 2 h en atmósfera de Ar para obtener nanohojas de selenuro de NiFeCo. Hsu y colaboradores [295] sintetizaron α-FeSe mezclando polvos de Fe metálico y Se en un mortero de ágata, el cual fue luego compactado en discos para posterior tratamiento termal. Se sellaron los discos al vacío en un tubo de cuarzo, y elevaron la temperatura a una rampa de 100°C·h⁻¹ hasta 700°C y se mantuvo a esa temperatura por 24 h. Luego, se enfría a velocidad de 300°C·h⁻¹ y se somete a una segunda etapa de tratamiento térmico a 700°C por 24 h. Finalmente, se realiza un recocido a 400°C por 36 h y guardaron las muestras en desecadores. Zhou y colaboradores [296] sintetizaron NiSe₂/Ni a partir de espuma de Ni (NF). Cortaron la NF en pequeños trozos de 1.0 cm², la llevaron al interior de un horno tubular (que fue purgado con Ar por 1 h previamente), con el Se en polvo aguas arriba y se llevó a temperaturas entre 450-600°C con una rampa de 30°C·h⁻¹, y se mantuvo por 1 h a la temperatura seleccionada. Liu y colaboradores [297] sintetizaron CoSe₂ utilizando Co y Se en polvo, que fueron mezclados, molidos y, luego, llevados a un horno tubular al vacío. La temperatura de reacción fue de 500°C y se mantuvo por 2 h, con una rampa de temperatura de 50°C·h⁻¹. Después, se elevó la temperatura a 650°C por 12 h, para finalmente enfriar las muestras a temperatura ambiente. Aydin y colaboradores [298] sintetizaron CoSe₂, FeSe y NiSe a partir de *metal organic frameworks* (MOFs) de estos metales. Mezclaron las MOFs con Se en polvo en un mortero de ágata por 5 minutos y luego llevaron la mezcla a un horno tubular purgado con Ar. El proceso de incorporación de Se fue llevado a cabo a 600°C con una rampa de temperatura de 3°C·min⁻¹ y se mantuvo a esa temperatura por 3 h. Huang y colaboradores [299] incorporaron Se a un compuesto de Co@CNTs/C a 650°C por 1 h en atmósfera de N₂ y con una proporción de Co@CNTs/C:Se de 1:1.2. Wang y colaboradores [300] también usaron un exceso de Se para obtener nanopartículas de CoSe₂ soportadas en

carbono dopado con nitrógeno (CoSe₂/NC). La relación másica del precursor metálico utilizado y el Se fue de 1:6, y el tratamiento se llevó a cabo a 400°C por 1 h en atmósfera de N₂ y rampa de 5°C·min⁻¹. Esto deja en evidencia que la temperatura de reacción, el tiempo, la rampa y la relación metal/selenio pueden influir en la formación de las fases de seleniuros de Fe, Ni y Co. Por ello, se puede sugerir que la baja temperatura, el corto tiempo de reacción y la baja carga de Se añadida fueron claves en la incorporación parcial de Se que exhibieron los electrocatalizadores sintetizados.

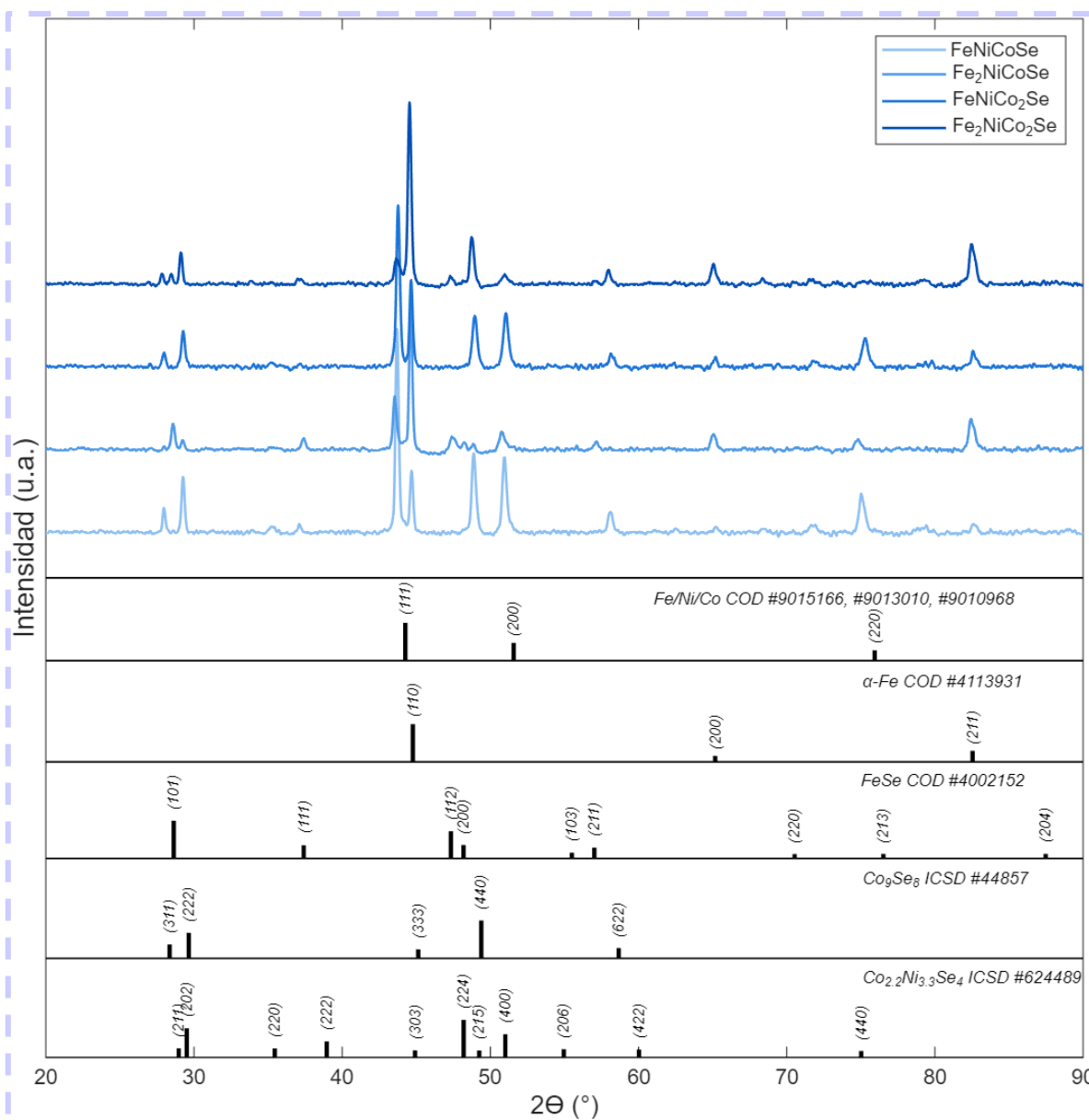


Figura 44: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de Fe, Ni y Co reducidas sometidas a incorporación de selenio.

El refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co selenizadas (tabla 18) corrobora lo observado, inicialmente, en el patrón de difracción de rayos X, donde se detectó una importante presencia de fases metálicas tipo Fe-Ni-Co. En el caso de FeNiCoSe, la fase dominante es la aleación metálica refinada Fe_{1.2}Ni_{1.8}Co_{1.0}, lo que sugiere que la incorporación de Se fue parcial y no transformó completamente en seleniuros la matriz metálica precursora. La segunda fase más abundante es la

de Co_9Se_8 , lo que muestra que se incorporó Se en el electrocatalizador, pero fue preferentemente en los sitios de Co, sin presentarse Se cristalino aislado. Esta fase también está presente en todas las muestras, lo que podría indicar que, bajo las condiciones de síntesis, está muy favorecida y es muy estable. Por último, la presencia de $\alpha\text{-Fe}$ en baja cantidad indica que parte de Fe permaneció segregado como fase metálica, sin incorporarse en la matriz principal, siguiendo la tendencia evidenciada en las aleaciones reducidas precursoras.

En la figura 45 se presenta el refinamiento de Rietveld correspondiente al electrocatalizador FeNiCoSe , donde se observa un buen ajuste entre el patrón experimental y el patrón calculado, que se evidencia en sus valores bajos de χ^2 y GoF (tabla 18).

Tabla 18: Resultados del refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co selenizadas.									
Material	Fase	Fase refinada	Grupo espacial	a (Å)	ESD a (Å)	c (Å)	ESD c (Å)	Contenido (wt%)	ESD
FeNiCoSe	Co ₉ Se ₈	Co ₃₆ Se ₃₂	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	10.4975	8.5·10 ⁻⁴	-	-	35.40%	3.10%
	α-Fe	Fe ₂	<i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	2.8548	2.1·10 ⁻⁴	-	-	6.70%	0.39%
	Fe _{0.283} Ni _{0.689} Co _{0.027}	Fe _{1.2} Ni _{1.8} Co _{1.0}	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5710	2.3·10 ⁻⁴	-	-	57.90%	2.80%
Estadística	R_{wp} = 2.46%	R_{exp} = 2.47%	χ² = 1.1744	GoF = 1.0837					
Fe ₂ NiCoSe	α-Fe	Fe ₂	<i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	2.8595	2.1·10 ⁻⁴	-	-	26.61%	1.10%
	Co ₉ Se ₈	Co _{35.2} Fe _{0.8} Se ₃₂	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	10.5034	2.2·10 ⁻³	-	-	11.72%	1.30%
	FeSe	Fe ₂ Se ₂	<i>P4/nmm</i>	3.7588	6.1·10 ⁻⁴	5.4851	1.8·10 ⁻³	20.35%	0.89%
	Fe _{0.283} Ni _{0.689} Co _{0.027}	Fe _{1.28} Ni _{1.52} Co _{0.8}	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5827	3.2·10 ⁻⁴	-	-	38.12%	1.90%
	Co _{2.2} Ni _{3.3} Se ₄	Co _{8.8} Ni _{13.2} Se ₁₆	<i>I</i> $\bar{4}$ <i>m2</i>	7.1800	3.2·10 ⁻³	11.3779	8.8·10 ⁻³	3.22%	0.60%
Estadística	R_{wp} = 2.82%	R_{exp} = 2.66%	χ² = 1.1289	GoF = 1.0602					
FeNiCo ₂ Se	α-Fe	Fe ₂	<i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	2.8533	2.2·10 ⁻⁴	-	-	12.57%	0.40%
	Fe _{0.2} Ni _{0.5} Se _{0.3}	Fe _{0.8} Ni ₂ Se _{1.2}	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5725	3.0·10 ⁻³	-	-	3.10%	1.60%
	Co ₉ Se ₈	Co ₃₆ Se ₃₂	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	10.4712	1.0·10 ⁻³	-	-	31.61%	0.77%
	Fe _{0.283} Ni _{0.689} Co _{0.027}	Fe _{0.6} Ni _{1.48} Co _{1.92}	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5600	3.9·10 ⁻⁴	-	-	52.71%	1.90%
Estadística	R_{wp} = 2.34%	R_{exp} = 2.10%	χ² = 1.2416	GoF = 1.1143					
Fe ₂ NiCo ₂ Se	Ni	Ni ₂ Co ₂	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5677	1.6·10 ⁻³	-	-	8.11%	0.95%
	FeSe	Fe ₂ Se ₂	<i>P4/nmm</i>	3.7566	1.5·10 ⁻³	5.4769	3.6·10 ⁻³	12.71%	1.20%
	Fe _{0.283} Ni _{0.689} Co _{0.027}	Fe _{0.68} Ni _{2.12} Co _{0.8}	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	3.5561	5.7·10 ⁻³	-	-	17.72%	9.90%
	CoNiSe ₄	Co ₂ Ni ₂ Se ₈	<i>Pa</i> $\bar{3}$	5.9731	-	-	-	4.20%	2.00%
	Co ₉ Se ₈	Co ₃₆ Se ₃₂	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	10.4955	7.7·10 ⁻⁴	-	-	24.42%	1.40%
	α-Fe	Fe _{1.4} Co _{0.6}	<i>Im</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	2.8548	1.3·10 ⁻⁴	-	-	32.83%	1.70%
Estadística	R_{wp} = 2.61%	R_{exp} = 2.39%	χ² = 1.1926	GoF = 1.0921					

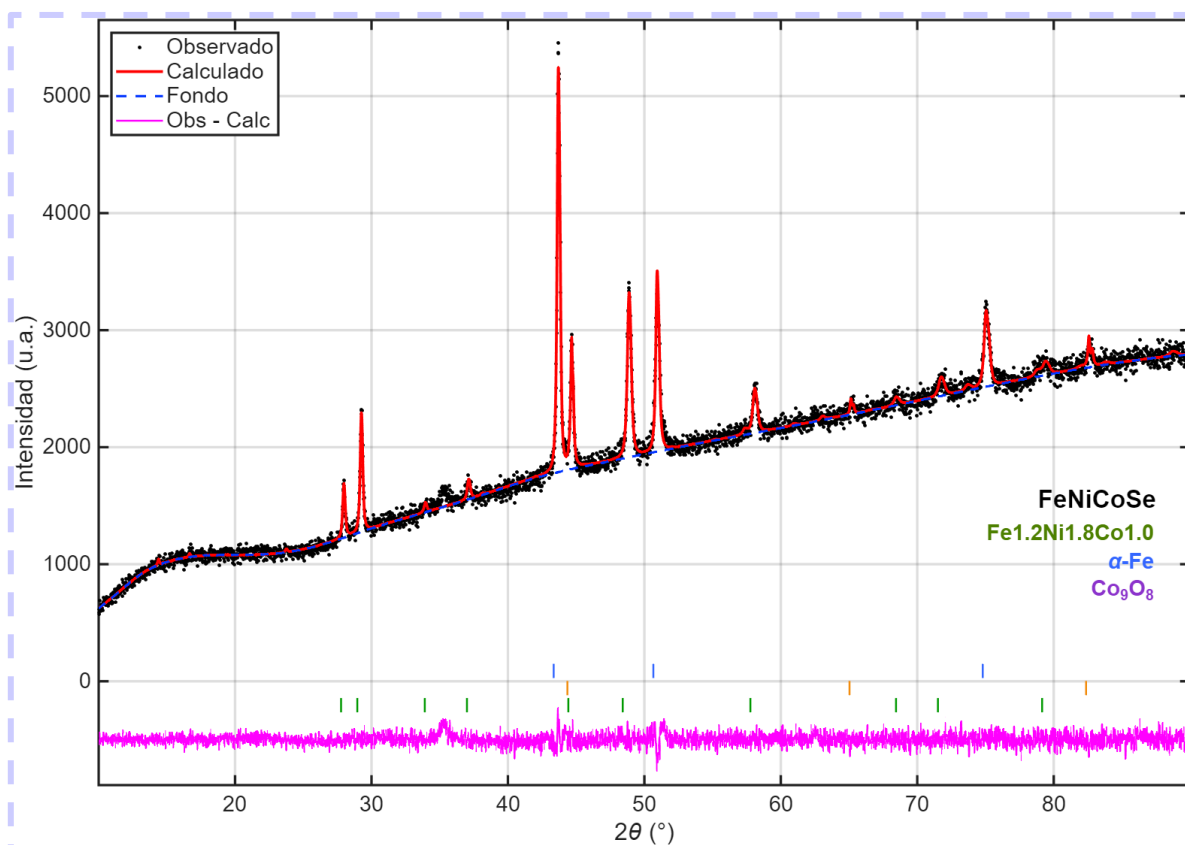


Figura 45: Refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X del electrocatalizador FeNiCoSe.

Asimismo, la composición elemental estimada muestra concordancia con lo empleado estequiométricamente durante la síntesis, lo que indica que el modelo empleado durante el refinamiento describe adecuadamente los sistemas en estudio (tabla 19).

Tabla 19: Composición elemental estimada mediante el refinamiento de Rietveld de las aleaciones de Fe, Ni y Co selenizadas.				
Electrocatalizador	Fe (wt%)	Ni (wt%)	Co (wt%)	Se (wt%)
FeNiCoSe	23.46	26.41	30.89	19.24
Fe ₂ NiCoSe	41.01	17.59	18.89	22.51
FeNiCo ₂ Se	20.68	21.02	39.97	18.33
Fe ₂ NiCo ₂ Se	31.07	15.14	29.99	23.8

La determinación del tamaño de cristalito se realizó utilizando como referencia las dos fases que se presentan en todos los electrocatalizadores, las cuales son $\text{Fe}_{0.283}\text{Ni}_{0.689}\text{Co}_{0.027}$ y Co_9Se_8 . En la tabla 20 se encuentran los resultados del análisis de Williamson-Hall para determinar el tamaño de cristalito de cada electrocatalizador de seleniuro.

Tabla 20: Tamaños de cristalito por fase refinada de los electrocatalizadores de aleaciones de Fe, Ni y Co selenizadas.		
Electrocatalizador	Fase refinada	D Williamson-Hall (nm)
FeNiCoSe	$\text{Fe}_{1.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{1.0}$	12.93
	$\text{Co}_{36}\text{Se}_{32}$	9.05
Fe_2NiCoSe	$\text{Fe}_{1.28}\text{Ni}_{1.52}\text{Co}_{0.8}$	14.96
	$\text{Co}_{36}\text{Se}_{32}$	13.02
FeNiCo_2Se	$\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{1.48}\text{Co}_{1.92}$	15.32
	$\text{Co}_{36}\text{Se}_{32}$	22.65
$\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$	$\text{Fe}_{0.68}\text{Ni}_{2.12}\text{Co}_{0.8}$	5.94
	$\text{Co}_{36}\text{Se}_{32}$	23.18

En los electrocatalizadores FeNiCoSe, Fe_2NiCoSe y FeNiCo_2Se se obtuvieron tamaños de cristalito para la fase Fe-Ni-Co muy similares, pero son mayores a los reportados en las aleaciones de Fe-Ni-Co sintetizadas. Esto se podría explicar por el cambio en la composición de la fase debido a la sustitución catiónica en las redes cristalinas. En cambio, en el material $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$ se obtuvo el tamaño de cristalito más pequeño para dicha fase. Se pueden revisar los refinamientos de Rietveld de los materiales Fe_2NiCoSe , FeNiCo_2Se y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$ en el Anexo 2.

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido y Composición Elemental Mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía

Las micrografías de las aleaciones reducidas (figura 46), muestran que se mantiene la estructura porosa similar a una esponja. Sin embargo, se existen cambios respecto a los óxidos iniciales.

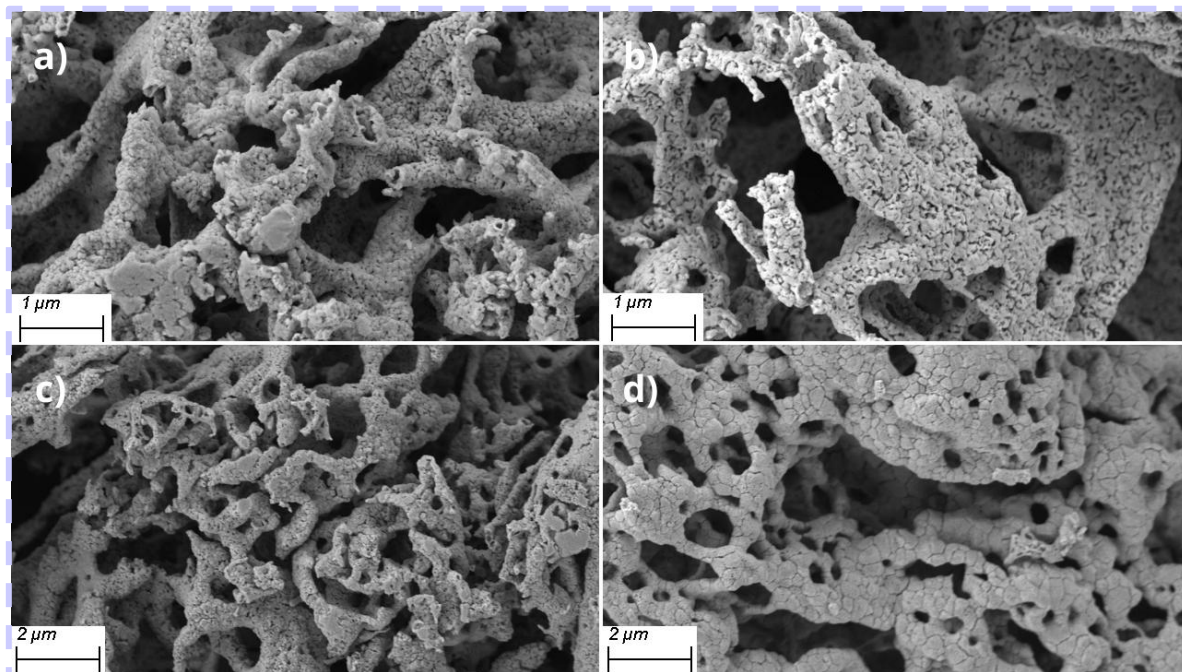
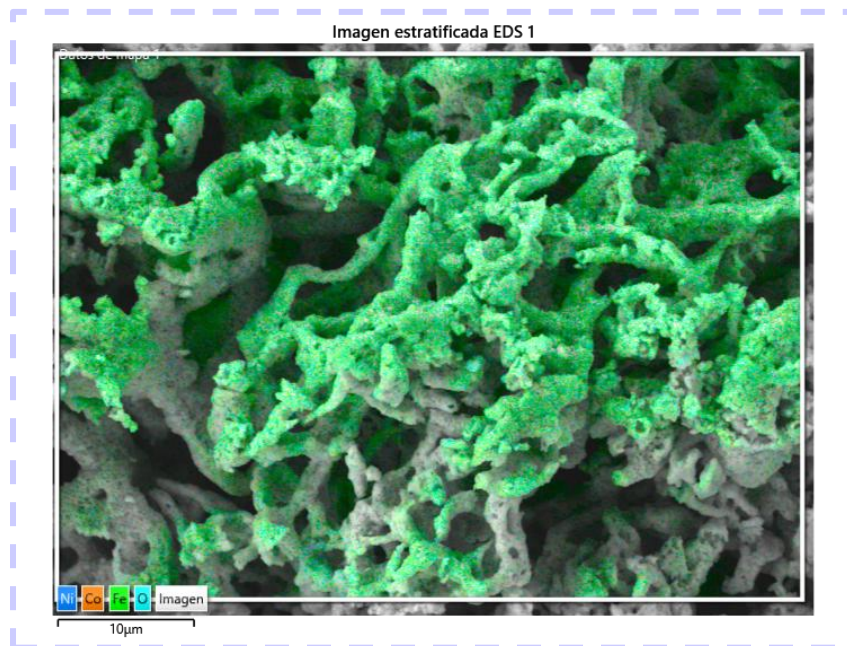


Figura 46: Micrografías SEM de aleaciones reducidas a 5 kV, a) FeNiCo, b) Fe₂NiCo, c) FeNiCo₂, d) Fe₂NiCo₂.

En el FeNiCo (figura 46.a) se observa que se conservan las cavidades aunque, aparentemente, hay un engrosamiento de las paredes de la red. Hay una pérdida de rugosidad, por lo que solo se presenta modificación de la textura superficial, pero no de la morfología. En el Fe₂NiCo (figura 46.b), se observa compactación de la red con disminución de la rugosidad, por lo que la superficie se ve más lisa y homogénea, y sus paredes están más densificadas. Además, las cavidades presentes en el óxido original parecen haber aumentado de tamaño, con bordes más definidos. De forma similar, en el FeNiCo₂ (figura 46.c) la morfología como esponja se mantiene, aunque también se aprecia más compacta que en su

respectivo óxido. La superficie se ve más suavizada, y las paredes parecen más densas, lo que genera que la estructura posea cavidades más abiertas y definidas que en el óxido respectivo. Finalmente, la muestra Fe_2NiCo_2 (figura 46.d) también se observa más lisa y continua, con textura más homogénea, dejando atrás las rugosidades del óxido. Es el sistema que mejor ha transitado hacia una superficie más compacta y definida. Esta pérdida de rugosidad y porosidad puede estar relacionada con sinterización del material producto del tratamiento térmico, que provoca una coalescencia de las partículas, densificando la estructura [301].

El mapeo mediante EDS del FeNiCo de la figura 47, revela una dispersión homogénea de los elementos Fe, Ni y Co, con baja presencia de oxígeno, lo que está en sintonía con los resultados del espectro EDS (tabla 21), que muestra un contenido de $1.40 \pm 0.17\%$ de oxígeno en la muestra. Los mapas elementales de las muestras Fe_2NiCo , FeNiCo_2 y Fe_2NiCo_2 son muy similares, mostrando una dispersión uniforme de los elementos y muy bajo contenido de oxígeno. Estos mapas se pueden consultar en el Anexo 4.



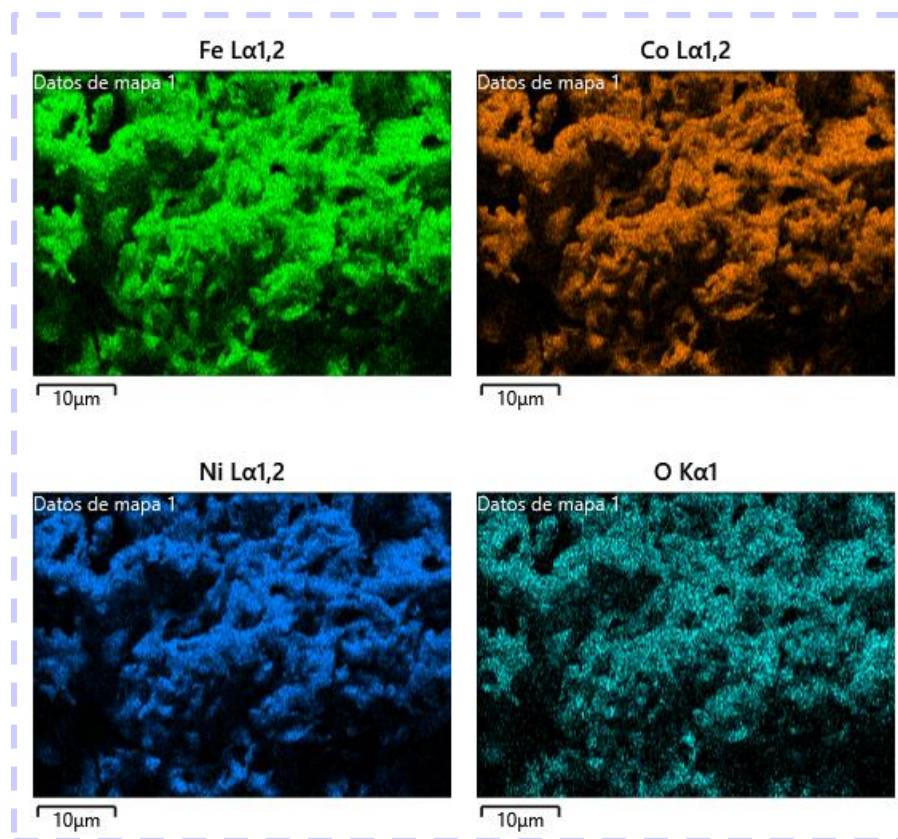


Figura 47: Mapa elemental por EDS de la muestra FeNiCo.

Tabla 21: Composición elemental de las aleaciones de Fe, Ni y Co reducidas en atmósfera de H ₂ puro.				
Material	Elemento	Contenido Medio (wt%)	SD (wt%)	Error (wt%)
FeNiCo	Fe	31.57	0.57	0.33
	Ni	33.63	0.70	0.41
	Co	33.43	0.15	0.09
	O	1.40	0.17	0.10
Fe ₂ NiCo	Fe	41.00	0.78	0.45
	Ni	30.40	0.61	0.35
	Co	26.93	0.23	0.13
	O	1.70	0.00	0.00
FeNiCo ₂	Fe	24.80	0.17	0.1
	Ni	24.23	0.29	0.17
	Co	49.90	0.17	0.1
	O	1.10	0.2	0.12
Fe ₂ NiCo ₂	Fe	39.73	0.83	0.48
	Ni	18.30	0.80	0.46

	Co	40.87	0.50	0.29
	O	1.07	0.32	0.19

La incorporación de selenio generó otros cambios a los materiales. En general, se observa una disminución en el tamaño de las cavidades, perdiendo, en gran parte, la morfología tipo esponja que tenía inicialmente. Ahora, se observan materiales con gran cantidad de aglomerados que parecen haber bloqueado las cavidades iniciales de la estructura.

En particular, el FeNiCoSe (Figura 48.a) se observa irregular y rugosa, con abundantes agregados, aunque mantiene parte de su estructura tipo esponja inicial. El Fe₂NiCoSe (Figura 48.b), se observa liso, con algunos agregados, aunque, en general, conserva gran parte de su morfología inicial. Por su parte, el FeNiCo₂Se (Figura 48.c) evidencia una obstrucción de su estructura tipo esponja inicial, con gránulos superficiales de forma casi esférica. Finalmente, el Fe₂NiCo₂Se (Figura 48.d) fue el que más cambios observables experimentó. Su morfología se modificó desde una estructura porosa con paredes lisas, a una granular, los cuales se forman por la unión de partículas más pequeñas, aunque conserva parte de sus cavidades iniciales. Guo y colaboradores y Wei y colaboradores reportaron cambios similares después del proceso de incorporación de Se [86], [128].

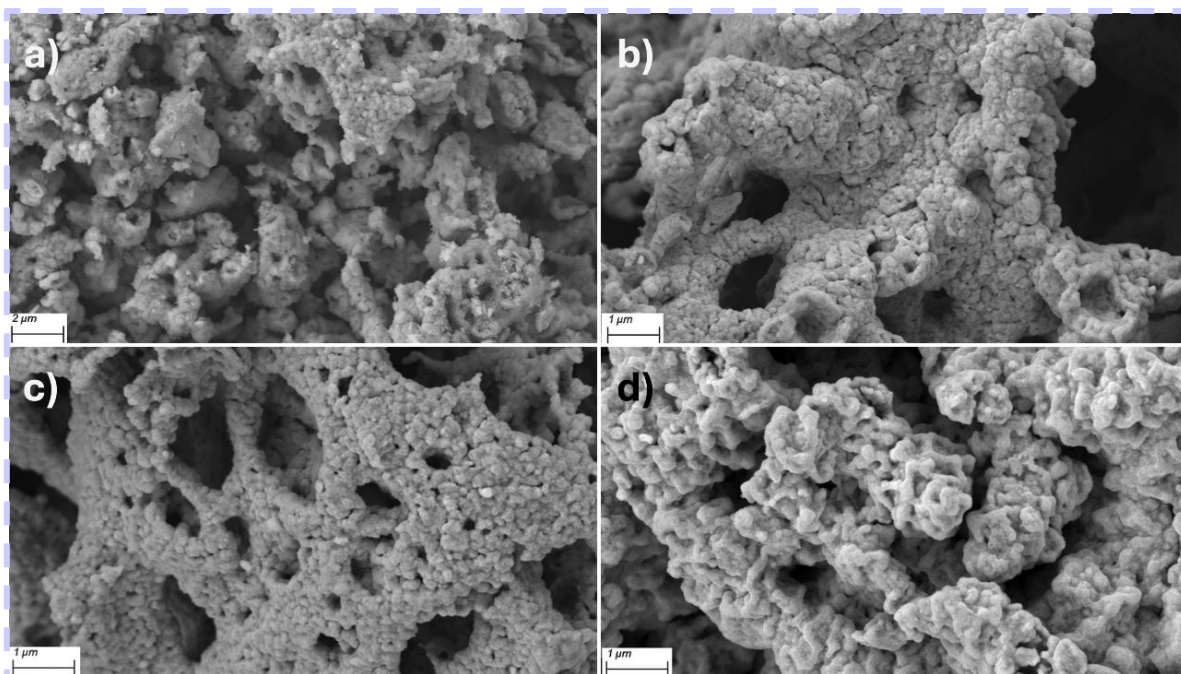


Figura 48: Micrografías SEM de los electrocatalizadores de seleniuros a 12 kV, a) FeNiCoSe, b) Fe₂NiCoSe, c) FeNiCo₂Se, d) Fe₂NiCo₂Se.

El mapeo elemental por EDS del material FeNiCoSe (figura 49), muestra una distribución homogénea de los elementos. El mapa es muy similar para los demás materiales, los cuales pueden ser consultados en el Anexo 6. La cuantificación elemental mediante EDS se encuentra en la tabla 22.

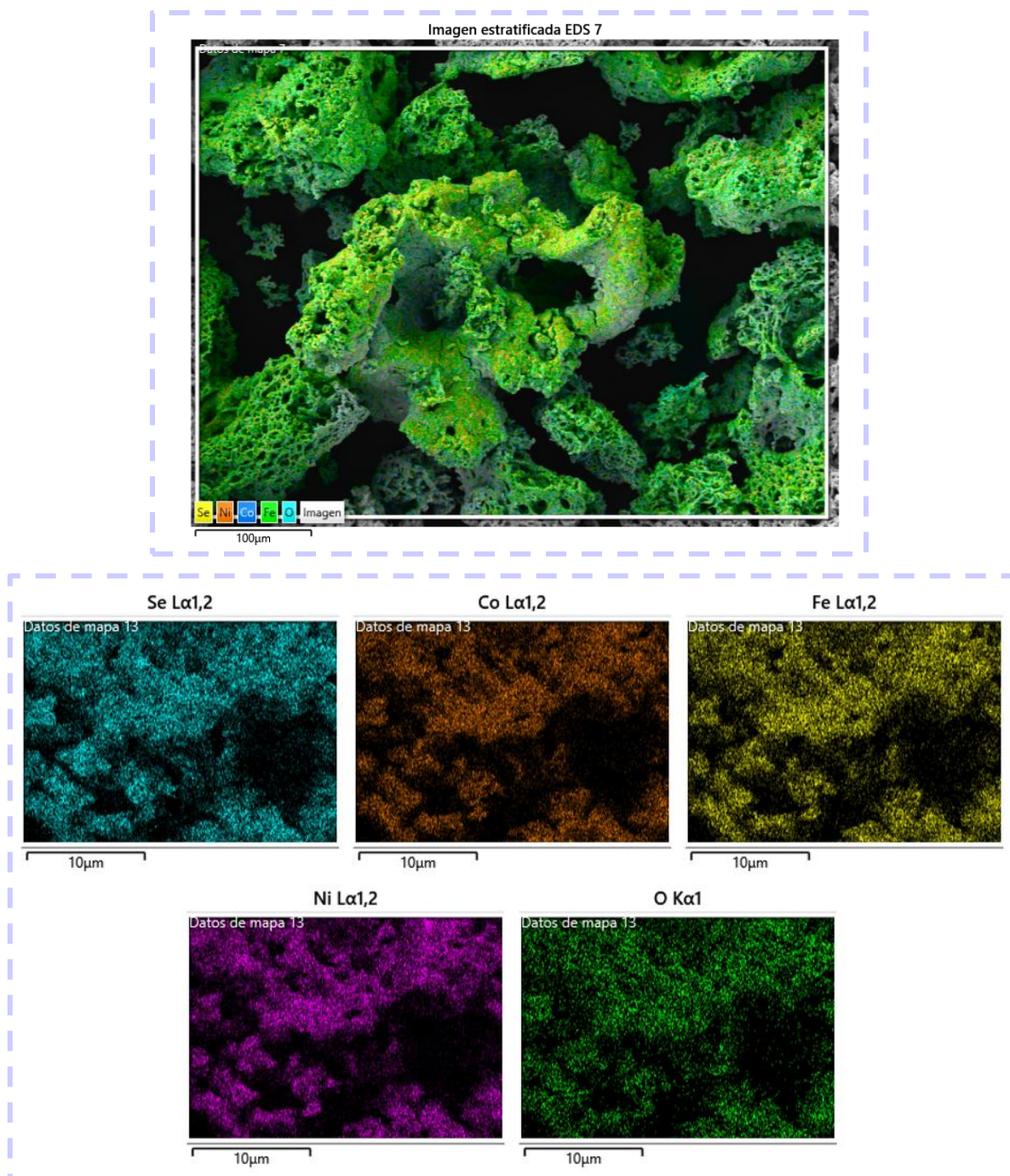


Figura 49: Mapa elemental por EDS de la muestra FeNiCoSe.

El FeNiCoSe presenta poco oxígeno en la superficie, lo que se condice con los resultados de XRD donde no se detectaron fases de óxidos de Fe, Ni o Co. Sin embargo, de acuerdo con lo observado en dichos patrones, la presencia de Se no asegura la formación de fases de seleniuros de Fe, Ni y Co. Este podría

encontrarse solo superficialmente, ya que en el patrón de difracción los picos de seleniuros se presentan débiles, con gran presencia de Fe, Ni y Co metálicos. Este resultado indica que el proceso de síntesis de seleniuros debe realizarse bajo otras condiciones, con mayor temperatura, tiempo de reacción y exceso de precursor de Se.

Tabla 22: Composición elemental de las nanopartículas de Fe, Ni y Co preparados por combustión en solución reducidas y selenizadas.			
Material	Elemento	Contenido Medio (wt%)	SD (wt%)
FeNiCoSe	Fe	22.43	1.15
	Ni	27.90	0.80
	Co	24.23	0.95
	O	2.27	0.15
	Se	23.23	2.51
Fe ₂ NiCoSe	Fe	42.50	0.68
	Ni	17.00	0.26
	Co	20.97	0.68
	O	1.38	1.60
	Se	18.18	0.92
FeNiCo ₂ Se	Fe	24.00	3.53
	Ni	20.15	0.52
	Co	40.38	1.61
	O	1.55	1.08
	Se	14.35	1.41
Fe ₂ NiCo ₂ Se	Fe	34.10	0.51
	Ni	13.88	1.31
	Co	33.97	1.30
	O	0.93	1.08
	Se	17.10	2.14

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

Las micrografías TEM muestran que las aleaciones reducidas de Fe, Ni y Co, tienen formas irregulares y poco definidas. En particular, las imágenes de Fe₂NiCo (figura 50.b) y FeNiCo₂ (figura 50.c) parecen tener formas más definidas en comparación a las de FeNiCo (figura 50.a) y Fe₂NiCo₂ (figura 50.d)

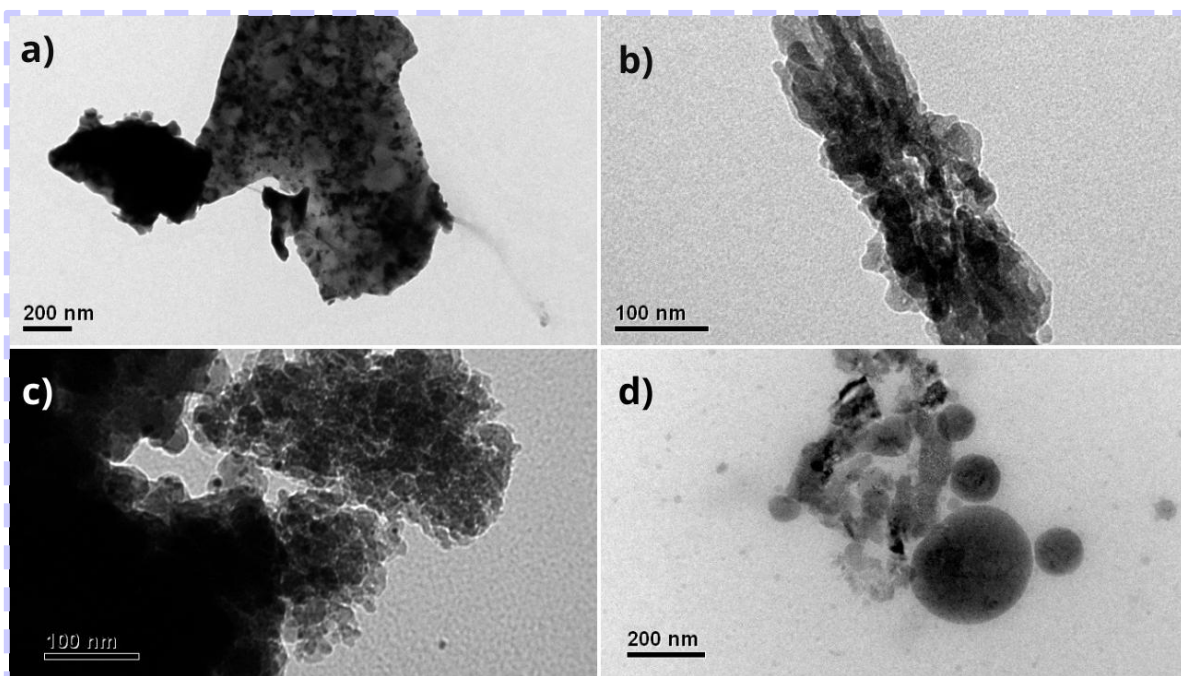


Figura 50: Imágenes TEM de aleaciones reducidas de Fe, Ni y Co; a) FeNiCo, b) Fe₂NiCo, c) FeNiCo₂ y d) Fe₂NiCo₂.

La muestra FeNiCo se observa como un aglomerado denso e irregular, en forma de lámina o escama, con bordes relativamente definidos y zonas más densificadas. En el caso de la muestra Fe₂NiCo se muestra como una estructura gruesa y elongada, compuesta por cúmulos de partículas. Por su parte, FeNiCo₂ consiste en un aglomerado de partículas casi esféricas, con tamaños bastantes uniformes y otras zonas más densas, exhibiendo algunas cavidades. Por último, la muestra Fe₂NiCo₂ está formada por una mezcla de aglomerados de partículas irregulares, incluyendo grandes partículas esféricas.

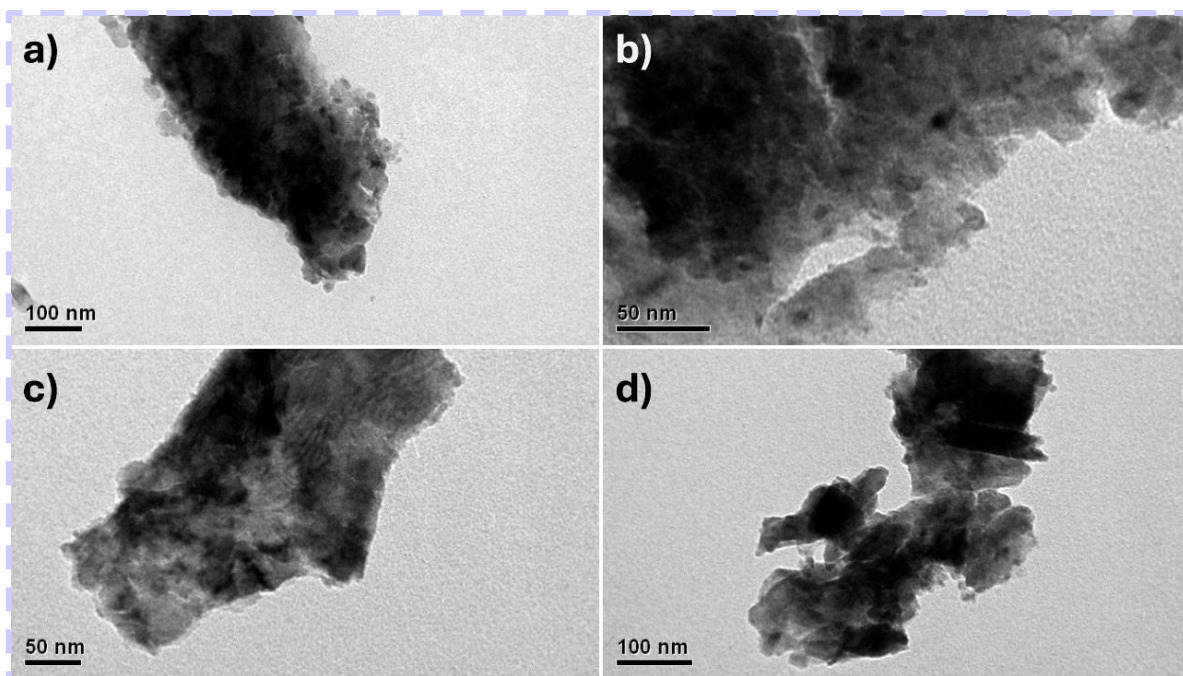


Figura 51: Imágenes TEM de aleaciones reducidas selenizadas de Fe, Ni y Co; a) FeNiCoSe, b) Fe₂NiCoSe, c) FeNiCo₂Se y d) Fe₂NiCo₂Se.

Al igual que en las micrografías de SEM, se observan cambios en la morfología en las micrografías de TEM después de la incorporación de Se (figura 51). En ese sentido, en general, se observa que se genera rugosidad superficial y hay transformación de morfología en algunos casos. El FeNiCoSe (figura 51.a) se presenta como un aglomerado de partículas más pequeñas, con superficie rugosa y bordes poco definidos. La muestra Fe₂NiCoSe (figura 51.b), no solo se observa rugosa, si no, también, porosa, con nanopartículas muy pequeñas (de unos 10 a 30 nm) que se aglomeraron de forma irregular. Este es un cambio importante, ya que la estructura del Fe₂NiCo se transformó en nanopartículas más finas y agregadas tras la incorporación de Se, lo que sugiere que tiene una mayor área superficial. En cambio, en el FeNiCo₂Se (figura 51.c) ahora se observa una estructura menos definida, lo que podría deberse a una mayor compactación; también, hay un aumento de la rugosidad, además de presentar zonas un poco más densas. Finalmente, la muestra Fe₂NiCo₂Se (figura 51.d) es similar a un aglomerado de partículas irregulares, con bordes definidos y textura más rugosa.

En conclusión, la incorporación de Se tuvo un papel importante en la definición de la arquitectura de las muestras, induciendo transformaciones morfológicas, tales como aumento de la rugosidad superficial y la reconfiguración de los aglomerados iniciales.

2.3. Electrocatalizadores soportados en N-rGO

2.3.1. Difracción de Rayos X

Al igual que en el caso de la familia de óxidos de Fe, Ni y Co obtenidos mediante combustión en solución, los patrones de difracción de la familia de electrocatalizadores soportados en N-rGO muestran picos característicos de óxidos multimetálicos, especialmente tipo espinela (NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4), lo cual indica que la formación de óxidos mixtos se mantiene aún en presencia del soporte. Los picos en los óxidos soportados son un poco más anchos que los de los óxidos iniciales, lo que sugiere que las nanopartículas son más pequeñas que en los materiales anteriores.

El patrón de difracción de los electrocatalizadores soportados en N-rGO (figura 52) confirma la formación de sistemas multifásicos, con predominio de óxidos. Según la cuantificación cualitativa del programa Xpert HighScore®, predominan las fases espinelas, salvo en la muestra $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$, donde el predominan óxidos tipo roca-sal. Adicionalmente, se observa un mayor solapamiento de reflexiones, sobre todo en la familia de espinelas (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4).

En el caso de los electrocatalizadores soportados en N-rGO, el refinamiento de Rietveld muestra que, al igual que en los óxidos multimetálicos, la formación de fases tipo espinela es predominante en la mayoría de los electrocatalizadores sintetizados. La excepción corresponde al material $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$, que exhibe un comportamiento distinto, presentando óxidos tipo roca-sal, consistente con lo observado en su contraparte no soportada. En entornos oxidantes, como el aire,

metales como el Fe tienden a oxidarse hacia estados de valencia 3+, lo que favorece la formación de espinelas [302], [303]. Esto puede explicar la presencia de las fases tipo espinela $\text{Fe}_2\text{Ni}_{22}\text{O}_4$ en el FeNiCo/N-rGO, $\text{Fe}_{19.6}\text{Ni}_{4.4}\text{O}_{32}$ en el $\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$ y $\text{Ni}_{5.92}\text{Fe}_{18.08}\text{O}_{32}$ en el $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$. Sin embargo, la atmósfera en la que se sintetizaron los cuatro electrocatalizadores fue exactamente la misma, por lo que la formación únicamente de óxidos tipo roca-sal en el $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$ debe estar influenciada por otro factor. Típicamente, estos óxidos se forman a altas temperaturas (sobre 900°C) o cuando hay baja presión parcial de O_2 , lo que causa que los metales mantengan su estado 2+ impidiendo la formación de la espinela y estabilizándose directamente como un óxido roca-sal [303]. Este resultado es inesperado, ya que sugiere que la atmósfera no fue igual durante la síntesis de los cuatro electrocatalizadores o que el Co en exceso influye en este comportamiento.

Asimismo, el proceso de refinamiento permitió identificar una contribución mínima correspondiente a la fase carbonosa del soporte. Con el fin de representar esta señal en el refinamiento, se empleó grafito como fase de referencia, lo que facilitó el modelamiento de manera aproximada de la fracción de carbono estructuralmente más ordenada presente en el material (tabla 23).

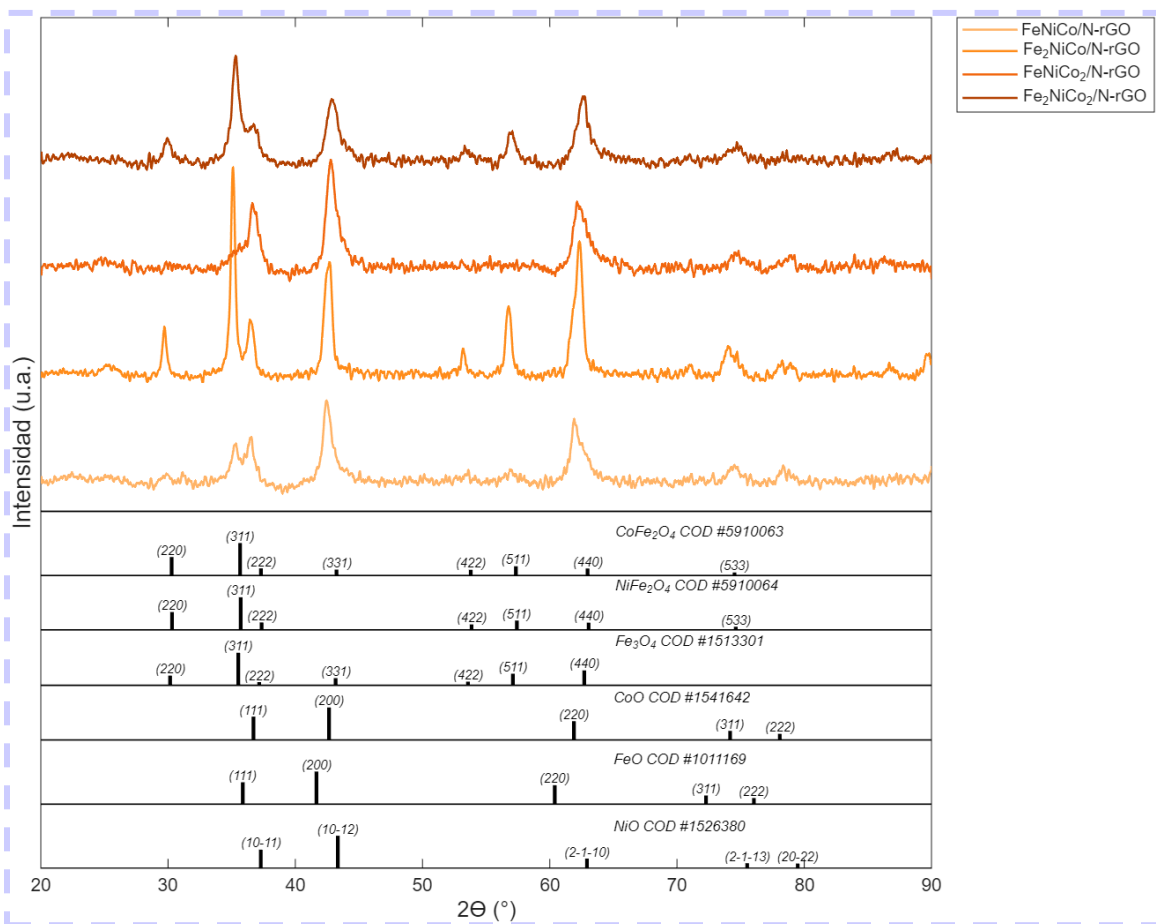


Figura 52: Patrones de difracción de rayos X de los electrocatalizadores soportados en N-rGO

Tabla 23: Resultados del refinamiento de Rietveld de los electrocatalizadores soportados en N-rGO.									
Material	Fase	Fase refinada	Grupo espacial	a (Å)	ESD a (Å)	c (Å)	ESD c (Å)	Contenido (wt%)	ESD
FeNiCo/N-rGO	NiFe ₂ O ₄	Fe ₂ Ni ₂₂ O ₃₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	8.3131	4.2·10 ⁻³	-	-	35.19%	0.036
	Grafito	C ₆	<i>R</i> $\bar{3}m$	2.432	1·10 ⁻²	10.0610	1.9·10 ⁻¹	3.30%	0.011
	CoO	Co ₂ Fe ₂ O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	4.2042	1.5·10 ⁻³	-	-	61.39%	0.036
	FeO	Fe ₄ O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	4.28868	-	-	-	0.12%	0.0013
Estadística	R_{wp} = 2.58	R_{exp} = 2.52	χ^2 = 1.0482	GoF= 1.0238					
Fe ₂ NiCo/N-rGO	Grafito	C ₆	<i>R</i> $\bar{3}m$	2.4047	7.5·10 ⁻³	10.1600	-	19.90%	0.005
	Fe ₃ O ₄	Fe _{19.6} Ni _{4.4} O ₃₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	8.37419	8·10 ⁻⁴	-	-	61.41%	0.033
	CoO	Co _{2.6} Ni _{1.4} O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	4.2174	-	-	-	35.80%	0.032
	NiFe ₂ O ₄	Fe _{15.84} Ni _{8.16} O ₃₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	8.2566	-	-	-	0.80%	0.0037
Estadística	R_{wp} = 2.62	R_{exp} = 2.58	χ^2 = 1.0312	GoF= 1.0155					
FeNiCo ₂ /N-rGO	CoO	Co _{2.8} Fe _{1.2} O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	4.1976	-	-	-	73.16%	0.042
	NiO	Ni ₄ O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	4.1382	-	-	-	21.99%	0.034
	FeO	Fe ₄ O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	4.37532	-	-	-	0.36%	0.024
	Grafito	C ₆	<i>R</i> $\bar{3}m$	2.417	1.4·10 ⁻³	9.9748	4.2·10 ⁻²	1.25%	0.004
Estadística	R_{wp} = 2.35	R_{exp} = 2.21	χ^2 = 1.1307	GoF= 1.0633					
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	CoFe ₂ O ₄	Co ₈ Fe ₁₆ O ₃₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	8.3556	2.7·10 ⁻²	-	-	0.19%	0.0009
	NiFe ₂ O ₄	Ni _{5.92} Fe _{18.08} O ₃₂	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	8.3484	2.4·10 ⁻¹	-	-	64.36%	0.019
	CoO	Co ₄ O ₄	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	4.1976	-	-	-	34.38%	0.019
	Grafito	C ₆	<i>R</i> $\bar{3}m$	2.431	1.1·10 ⁻²	10.1311	4.6·10 ⁻²	1.07%	0.0032
Estadística	R_{wp} = 2.72	R_{exp} = 2.61	χ^2 = 1.0861	GoF= 1.0421					

En estos electrocatalizadores el refinamiento reveló que las composiciones de los óxidos presentes se desvían de la estequiometría ideal, al igual que en las familias de electrocatalizadores de óxidos multimetálicos y seleniuros. De acuerdo con el modelamiento, esto puede interpretarse como la ocurrencia de sustitución catiónica dentro de las redes cristalinas, donde cationes de Fe, Ni y Co pueden ocupar posiciones cristalográficas equivalentes [304], [305], [306]. Esto sugiere que durante la síntesis por combustión en solución se formaron óxidos mixtos multimetálicos que, se propone, pueden describirse de forma general como (Fe, Ni, Co)O_x.

A diferencia del caso de los óxidos multimetálicos, no se detectaron fases metálicas tipo Fe-Ni-Co, lo que indica que las condiciones favorecieron la oxidación completa de los precursores. Esto podría sugerir alguna influencia del soporte de N-rGO en la formación de fases oxidadas. Cabe destacar que, tanto en los óxidos multimetálicos como los soportados en N-rGO, la fase CoO se presente en todos los electrocatalizadores. En algunos casos, el refinamiento indica que esta fase presenta sustitución parcial de Co por Fe y/o Ni, lo que apoya la hipótesis de la formación de óxidos mixtos multimetálicos tipo (Fe,Ni,Co)O_x.

En la figura 53 se muestra el refinamiento de Rietveld, correspondiente al material FeNiCo/N-rGO, donde se puede observar un buen ajuste entre el patrón experimental y el patrón calculado. El refinamiento muestra predominancia de la fase tipo roca-sal CoO, con sus picos característicos cercanos a 36.5°, 42.4°, 62.0°, 73.7° y 78.0°, que se corresponden con los planos (111), (200), (220), (311) y (222). Además, se pudo identificar una fase tipo espinela, atribuida a NiFe₂O₄, refinada con una composición nominal Fe₂Ni₂₂O₃₂ y una contribución mínima de FeO. Asimismo, se detecta otra contribución menor de la fase carbonosa del soporte. La presencia de esta fase puede haber contribuido a evitar la formación de fases metálicas tipo Fe-Ni-Co y, en su lugar, formar predominantemente óxidos de baja valencia [307]. En condiciones de alto contenido de combustible en la mezcla y soporte carbonoso, sí se ve favorecida la formación de fases metálicas reducidas [308], [309], [310]. Sin embargo, debido a que se utilizó una relación de

combustible y oxidante igual a 1, se produce la formación de una mezcla de óxidos debido a que no se genera un exceso de gases reductores que puedan secuestrar oxígeno de la red indica una optimización de la estructura electrónica del electrocatalizador, una redistribución de carga en la interfaz y una mejora en su capacidad para regular los intermediarios de reacción [311]. En sistemas de nitratos con glicina, como el empleado en la síntesis de los materiales, aumentar la cantidad de combustible no permite obtener fases metálicas puras; el producto final es un óxido o un compuesto con carbono [310], [312]. Además, usar una cantidad estequiométrica de combustible y oxidante permite alcanzar la temperatura de llama adiabática máxima, dado que no hay exceso de reactivos que absorban y desperdicien el calor generado. Esta temperatura favorece la formación de óxidos de alta pureza y cristalinidad [309], [310], [312].

Finalmente, la composición elemental estimada mediante el método de Rietveld (tabla 24) coincide con la estequiometría de precursores metálicos utilizada durante la síntesis, lo que respalda la validez del modelo de refinamiento empleado para describir las fases presentes en estos sistemas. Sin embargo, el contenido de carbono podría estar subestimado debido a que el método de Rietveld solo considera fases cristalinas, ignorando la existencia de fases amorfas.

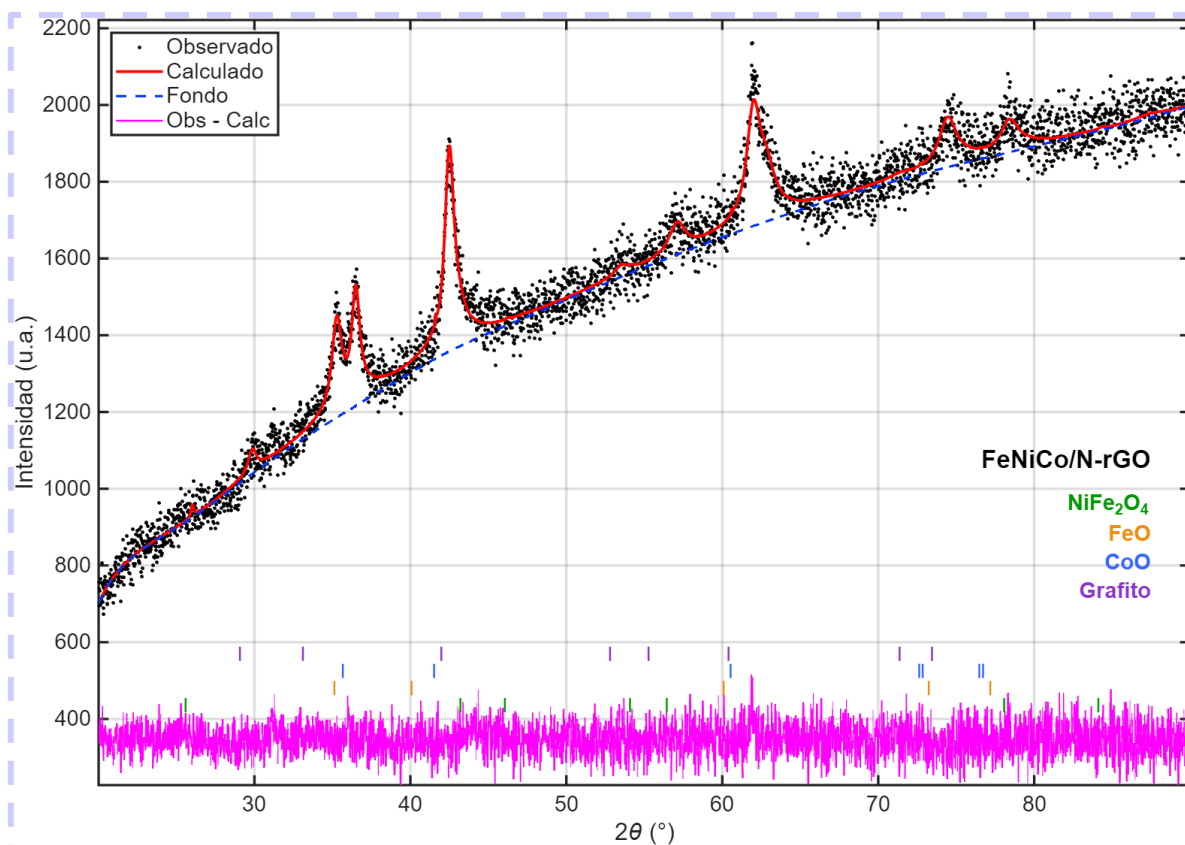


Figura 53: Refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de rayos X del electrocatalizador FeNiCo/N-rGO.

Tabla 24: Composición elemental estimada mediante el refinamiento de Rietveld de los óxidos de Fe, Ni y Co soportados en N-rGO.

Electrocatalizador	Fe (wt%)	Ni (wt%)	Co (wt%)	O (wt%)	C (wt%)
FeNiCo/N-rGO	25.50	23.73	24.65	22.82	3.30
Fe_2NiCo /N-rGO	36.42	18.53	18.32	24.73	2.00
FeNiCo_2 /N-rGO	19.36	17.28	40.78	21.33	1.25
Fe_2NiCo_2 /N-rGO	34.86	11.97	27.09	25.01	1.07

En resumen, el refinamiento de Rietveld confirma que los electrocatalizadores soportados en N-rGO sintetizados están conformados, principalmente, por óxidos mixtos, con predominancia de fases tipo roca-sal y espinelas, que coexisten como resultado de la distribución de los cationes dentro de los sistemas. La transición de una espinela a un óxido tipo roca-sal es un proceso endotérmico, por lo que las espinelas con sustitución catiónica son, termodinámicamente, más estables que

los óxidos tipo roca-sal con sustitución catiónica a temperaturas entre 600-900°C. Al aumentar la temperatura, el componente entrópico de la fase roca-sal es más dominante, disminuyendo la energía libre de Gibbs, convirtiéndola en la fase más estable [302], [303]. En sistemas simples, la transición de roca-sal a espinela es rápida, pero en sistemas con alta sustitución catiónica (por tanto, con alta entropía) la redistribución de cationes hacia sitios tetraédricos (para formar espinela) o su retorno a sitios puramente octaédricos (para formar roca-sal) es mucho más lenta. Esto introduce barreras cinéticas que impiden, en ocasiones, una conversión completa entre ambas fases, haciendo que convivan dominios de espinela y roca-sal [302].

Por otro lado, la presencia del soporte no parece modificar sustancialmente la naturaleza de las fases cristalinas formadas, aunque sí se evidencia la ausencia de fases metálicas tipo Fe-Ni-Co, mientras que la concordancia entre las composiciones refinadas y la estequiometría utilizada durante la síntesis respalda la adecuación de los modelos estructurales empleados para el refinamiento. Al igual que en los electrocatalizadores de óxidos multimetálicos y seleniuros, hay diferencias en el valor del parámetro a , con respecto a los valores de referencia en la tabla 6, lo sugiere que hay sustitución catiónica en las estructuras.

Finalmente, se practicó un análisis de Williamson-Hall para determinar el tamaño de cristalito las fases más relevantes de los electrocatalizadores soportados en N-rGO. La tabla 25 presenta los resultados obtenidos de dicho análisis. En todos los electrocatalizadores se encuentran fases que fueron refinadas a partir de CoO, que difieren solo en el catión que fue reemplazado en la red cristalina. Como se observó anteriormente, el tamaño de cristalito depende de la composición de la fase en estudio. Algunas espinelas presentan tamaños muy pequeños (4.41 nm y 7.91 nm) mientras que los óxidos tipo roca-sal presentan tamaños mayores, incluso llegando a 49.68 nm en el caso de la fase CoO en el Fe₂NiCo₂/N-rGO, lo que indica segregación de esta fase. En general, en este estudio se ha observado que los sistemas sintetizados tienden a cristalizar, preferentemente, hacia esta fase.

El soporte de N-rGO influyó en la cristalización de las fases presentes en $\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$ en comparación a su óxido, ya que los tamaños de cristalito son mucho menores a los que se presentaban en el $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, lo que indica que restricción durante la nucleación y el crecimiento cristalino.

En general, el soporte de N-rGO contribuye a moderar el tamaño de cristalito, aunque la composición del sistema también tiene una influencia importante.

Tabla 25: Tamaños de cristalito por fase refinada de los electrocatalizadores de óxidos de Fe, Ni y Co soportados en N-rGO.			
Electrocatalizador	Fase referencia	Fase refinada	D Williamson-Hall (nm)
$\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$	CoO	$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$	17.18
	NiFe_2O_4	$\text{Fe}_2\text{Ni}_{22}\text{O}_{32}$	4.41
$\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$	Fe_3O_4	$\text{Fe}_{19.6}\text{Ni}_{4.4}\text{O}_{32}$	26.30
	CoO	$\text{Co}_{2.6}\text{Ni}_{1.4}\text{O}_4$	11.88
$\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$	CoO	$\text{Co}_{2.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$	10.52
$\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$	NiFe_2O_4	$\text{Ni}_{5.92}\text{Fe}_{18.08}\text{O}_{32}$	7.91
	CoO	Co_4O_4	49.68

En el Anexo 3 se pueden revisar los refinamientos de Rietveld practicados a las muestras $\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$, $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$.

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido y Composición Elemental Mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía

En la figura 54 se encuentran las micrografías de los electrocatalizadores soportados en N-rGO. En general, se pueden observar estructuras constituidas por nanopartículas, pero solo $\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$ conserva su aspecto tipo esponja. En la figura 54.a se observa el $\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$ que posee una estructura tipo esponja, con bastantes cavidades y paredes rugosas, con agregados de nanopartículas en la superficie. Debido a que la temperatura que alcanzó la llama adiabática (posiblemente igual o mayor a la calculada para los óxidos de Fe, Ni y Co), se mantuvo la estructura tipo esponja por la liberación violenta de gases durante la combustión.

En la figura 54.b se observa el $\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$, que posee una morfología más compacta que el material anterior, con partículas grandes cubiertas con otras más pequeñas, lo que sugiere que la combustión fue más intensa. En este material ya se comienza a observar que las cavidades se hacen más pequeñas y que aumentan las zonas con material más denso, lo que podría estar asociado a sinterización parcial, lo que también está en coherencia con la temperatura de llama adiabática calculada para el óxido de $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$. Por su parte, el $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$ (figura 54.c) exhibe nanopartículas más fácilmente identificables, irregulares y se observan vacíos dentro de la estructura y algunas cavidades, lo que puede indicar que la temperatura alcanzada favoreció la nucleación y agregación de las partículas. Finalmente, en la micrografía del $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$ (figura 54.d) se observa una estructura más compacta, con nanopartículas de tamaños uniforme, algunas de ellas agregadas formando estructuras alargadas. Esta morfología más homogénea puede estar asociado con una mayor cantidad de sitios de nucleación, debido a la mayor cantidad de metales presentes, mientras que su agregación puede haber sido favorecida por la alta temperatura que alcanzó la reacción, según la temperatura de llama adiabática calculada para su óxido.

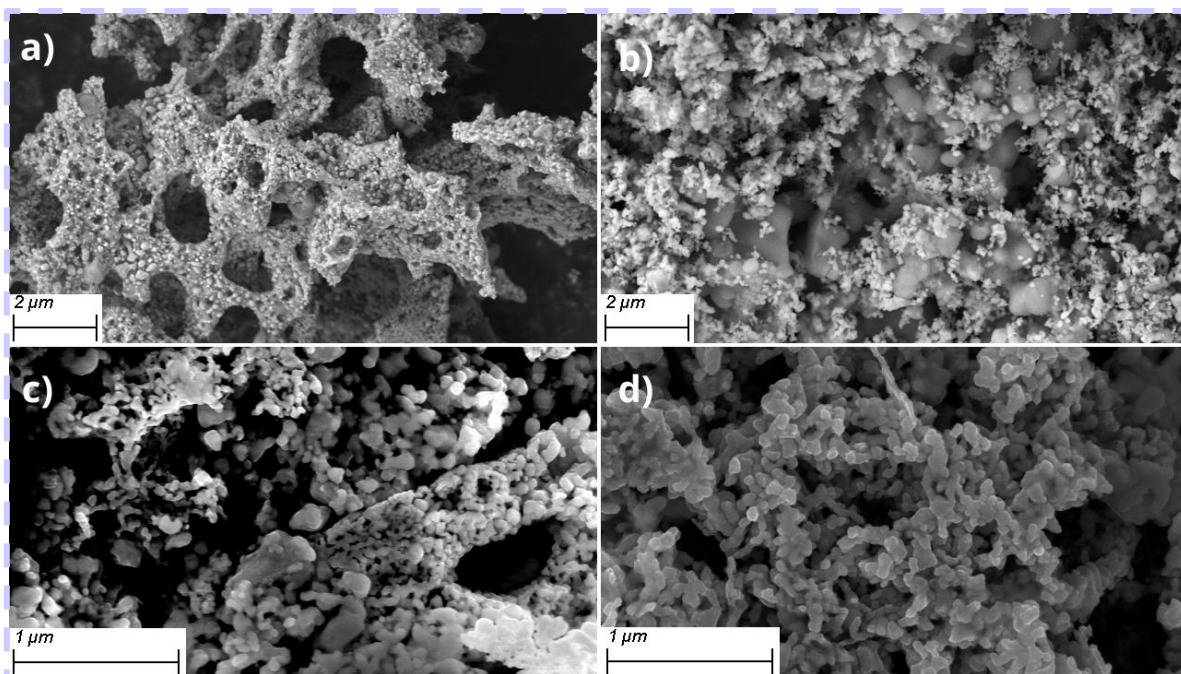
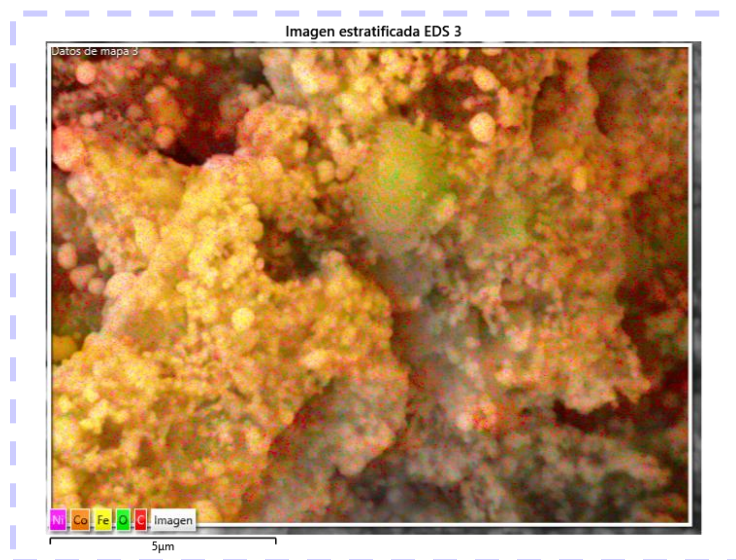


Figura 54: Imágenes de microscopía de electrónica de barrido de nanopartículas de Fe, Ni y Co soportadas en N-rGO; a) FeNiCo/N-rGO (5 kV), b) Fe₂NiCo/N-rGO (10 kV), c) FeNiCo₂/N-rGO (10 kV) y d) Fe₂NiCo₂/N-rGO (10 kV).



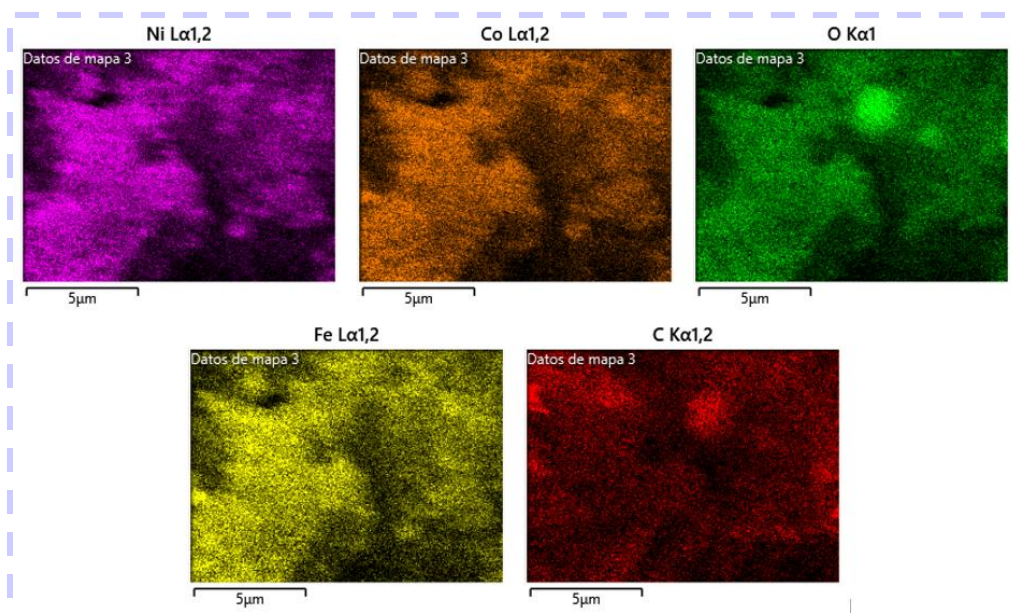


Figura 55: Mapa elemental por EDS de la muestra FeNiCo/N-rGO.

La figura 55 muestra el mapa elemental de la muestra FeNiCo/N-rGO, la cual evidencia la dispersión uniforme de metales, aunque el oxígeno y carbono parecen estar segregados en algunos puntos. La composición elemental obtenida por SEM-EDS para las muestras en soporte de N-rGO, se encuentra en la tabla 26. Los mapas elementales de los materiales Fe₂NiCo/N-rGO, FeNiCo₂/N-rGO y Fe₂NiCo₂/N-rGO se encuentran en el Anexo 7.

Tabla 26: Composición elemental de los electrocatalizadores soportados en N-rGO mediante solución combustión.			
Material	Elemento	Contenido Medio (wt%)	SD (wt%)
FeNiCo/N-rGO	Fe	24.80	2.67
	Ni	33.97	0.78
	Co	28.50	1.80
	O	7.97	0.55
	C	7.15	2.76
	N	n.d.	n.d.
Fe ₂ NiCo/N-rGO	Fe	27.00	28.00
	Ni	10.30	9.33
	Co	11.30	10.61
	O	6.55	3.61
	C	44.85	51.55

	N	n.d.	n.d.
FeNiCo ₂ /N-rGO	Fe	21.87	0.55
	Ni	28.17	1.30
	Co	42.83	1.01
	O	4.53	1.29
	C	3.95	0.92
	N	n.d.	n.d.
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	Fe	31.90	0.20
	Ni	23.27	0.45
	Co	35.50	1.40
	O	5.77	1.39
	C	3.50	0.53
	N	n.d.	n.d.
<i>n.d.: No detectado.</i>			

2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión

El análisis por TEM revela otros detalles de las estructuras de los electrocatalizadores soportados en N-rGO. Se puede observar, en general, que los materiales poseen morfologías y distribución de tamaño heterogéneos, de acuerdo con la escala en las micrografías.

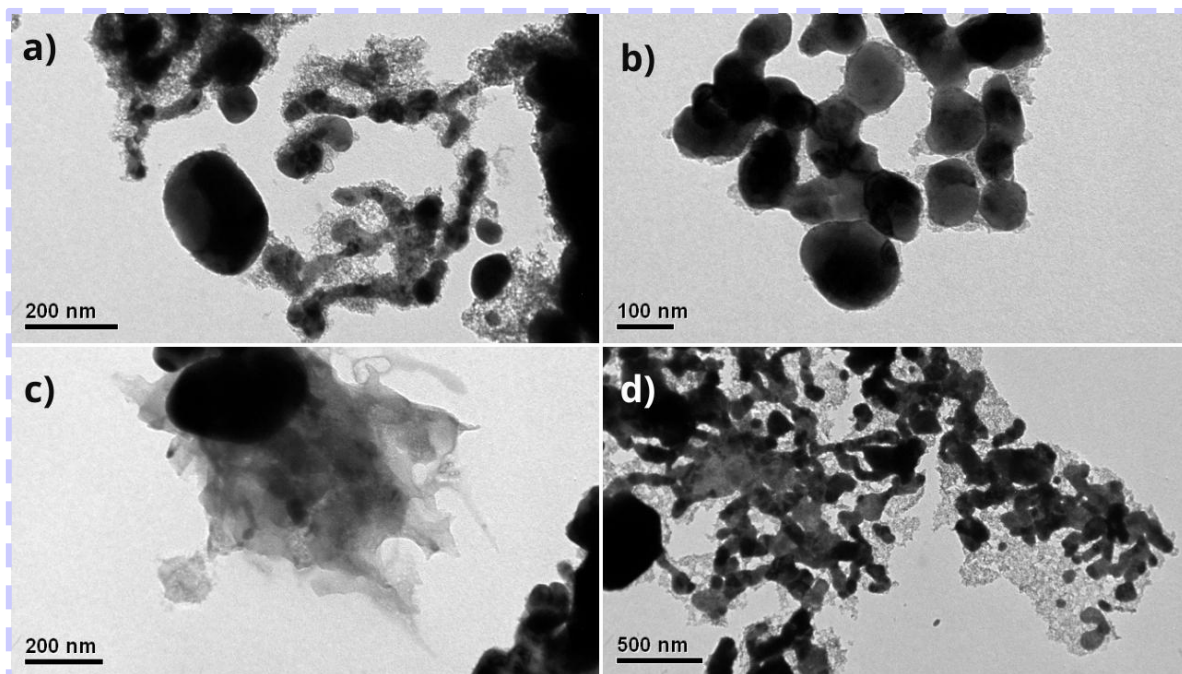


Figura 56: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de Fe, Ni y Co soportadas en N-rGO; a) FeNiCo/N-rGO, b) Fe₂NiCo/N-rGO, c) FeNiCo₂/N-rGO y d) Fe₂NiCo₂/N-rGO.

La micrografía del FeNiCo/N-rGO (figura 56.a) muestra partículas cuasi-esféricas con alto contraste, lo que indica que el material es muy denso –lo cual se debe a la gran presencia de metales–, con un recubrimiento de un material más ligero, que podría tratarse de N-rGO, aunque se observa bastante irregular y amorfa, lo que puede haber sido influenciado por la temperatura de combustión alcanzada. En la figura 56.b, el Fe₂NiCo/N-rGO exhibe partículas de mayor tamaño, más densas y con mayor grado de aglomeración, lo que está en concordancia con lo observado en las micrografías de SEM. En este material, el material más ligero que rodea a las partículas –que se asume es el soporte carbonoso– es mucho menos visible, sin evidenciar la típica morfología laminar, lo cual puede deberse a degradación durante la combustión. Mientras, en la figura 56.c, correspondiente a la micrografía del FeNiCo₂/N-rGO, se puede observar un material poco denso que puede corresponder al N-rGO. Este se observa bastante exfoliado, similar al GO y rGO (figuras 33.a y 33.b), con partículas de tamaño heterogéneo ancladas en la estructura. Por último, la micrografía de Fe₂NiCo₂/N-rGO (figura 56.d), muestra

una estructura aglomerada, con zonas de nanopartículas densas, en arreglos alargados, similar a lo observado en las micrográficas de SEM. En este caso también se observa una capa menos densa de material recubriendo las nanopartículas. Sin embargo, este material tiene una apariencia desordenada, lo que podría dar indicios de degradación del soporte durante la combustión. Aparentemente, y a pesar de la exotermicidad de la reacción, el N-rGO logró preservar parte de su estructura laminar. En general, la temperatura de llama adiabática alcanzada por los materiales fue mayor a la soportada por el N-rGO, de acuerdo con el TGA que se le practicó, cuya degradación empieza cerca de los 600°C (873.15 K), por lo que las muestras exhiben un soporte más desordenado.

2.3.4. Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial

Al igual que a las muestras de GO, rGO y N-rGO, a las muestras de electrocatalizadores soportados en N-rGO se les practicó un análisis TGA y DTA, para evaluar la presencia de grupos orgánicos y temperatura de descomposición. El análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG) evidenciaron que la estabilidad térmica de los nanocompuestos está fuertemente influenciada por la estequiometría metálica. De acuerdo con la figura 57, todas las muestras presentaron una pérdida de masa inicial por debajo de los 200°C, atribuida a humedad superficial. En términos comparativos, la muestra FeNiCo₂/N-rGO presentó la mayor estabilidad térmica con pérdida de masa de solo 4%. En contraste, la muestra FeNiCo/N-rGO presenta la menor estabilidad térmica con una pérdida total de un 23% en masa. Este comportamiento sugiere que FeNiCo₂/N-rGO tiene una fracción inorgánica que es muy estable o bien una interacción más estable con el soporte, presumiblemente influenciada por el mayor contenido de Co. El segundo material más estable es el Fe₂NiCo₂/N-rGO, el cual pierde alrededor de un 12% de su masa. Este material presenta una estabilidad intermedia entre el FeNiCo₂/N-rGO y el Fe₂NiCo/N-rGO, lo que sugiere que, tanto aumentar el contenido Fe como el Co favorecen la estabilidad térmica de los

electrocatalizadores, siendo este efecto más pronunciado con el incremento de Co en la composición. Cabe mencionar que el $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$ está compuesto, principalmente, por óxidos tipo roca-sal de Fe, Ni y Co, mientras los demás electrocatalizadores presentan algunas fases tipo espinela con sustitución catiónica.

Por otro lado, la temperatura de llama adiabática alcanzada durante la síntesis podría haber influido en la cantidad de soporte remanente en los electrocatalizadores, afectando así su comportamiento térmico.

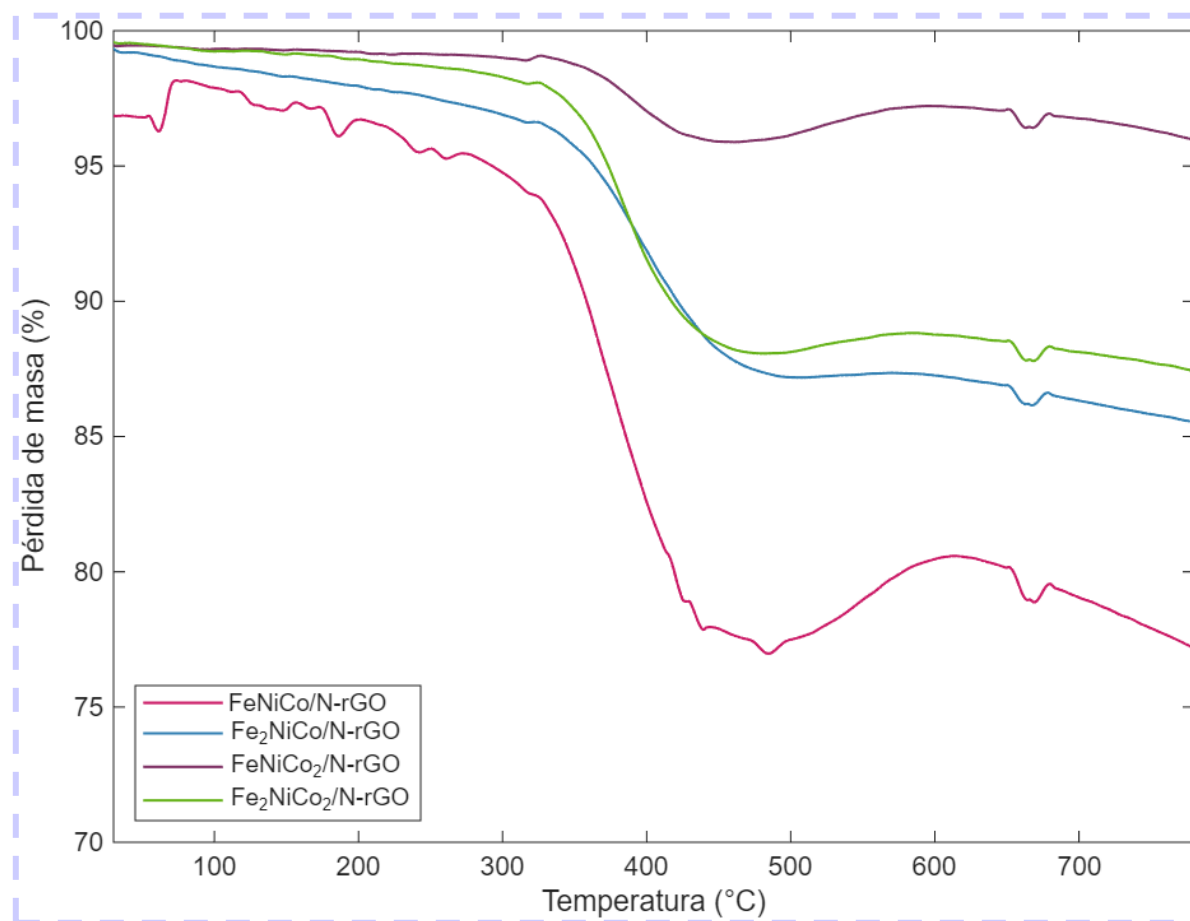


Figura 57: Análisis termogravimétrico de las muestras de nanopartículas de Fe, Ni y Co soportadas en N-rGO en atmósfera de aire.

Además, las temperaturas de descomposición de los electrocatalizadores soportados en N-rGO son inferiores a la temperatura de descomposición del soporte por sí solo. Esto puede deberse a que se produce la combustión del soporte de N-rGO, la cual sería catalizada por las mismas nanopartículas metálicas [313].

En la figura 58 se observa el análisis térmico diferencial, donde se pueden observar más claramente los picos de temperatura donde ocurren los mayores cambios. A temperaturas de $<150-200^{\circ}\text{C}$ ocurren cambios pequeños de pérdida de masa, lo cual se asigna a agua adsorbida o humedad superficial débilmente retenida. Luego, entre $300-450^{\circ}\text{C}$ ocurren las pérdidas de masa más importante en casi todos los electrocatalizadores. Al igual que en las muestras de GO, rGO y N-rGO, estas pérdidas se asocian a descomposición de grupos funcionales oxigenados. Posterior a los 450°C , la masa tiende a estabilizarse, lo que indica que el residuo final corresponde a la fracción inorgánica. Existe un pico en 658°C , presente en todas las muestras, que puede deberse a algún efecto del instrumento y no indica otro punto de descomposición.

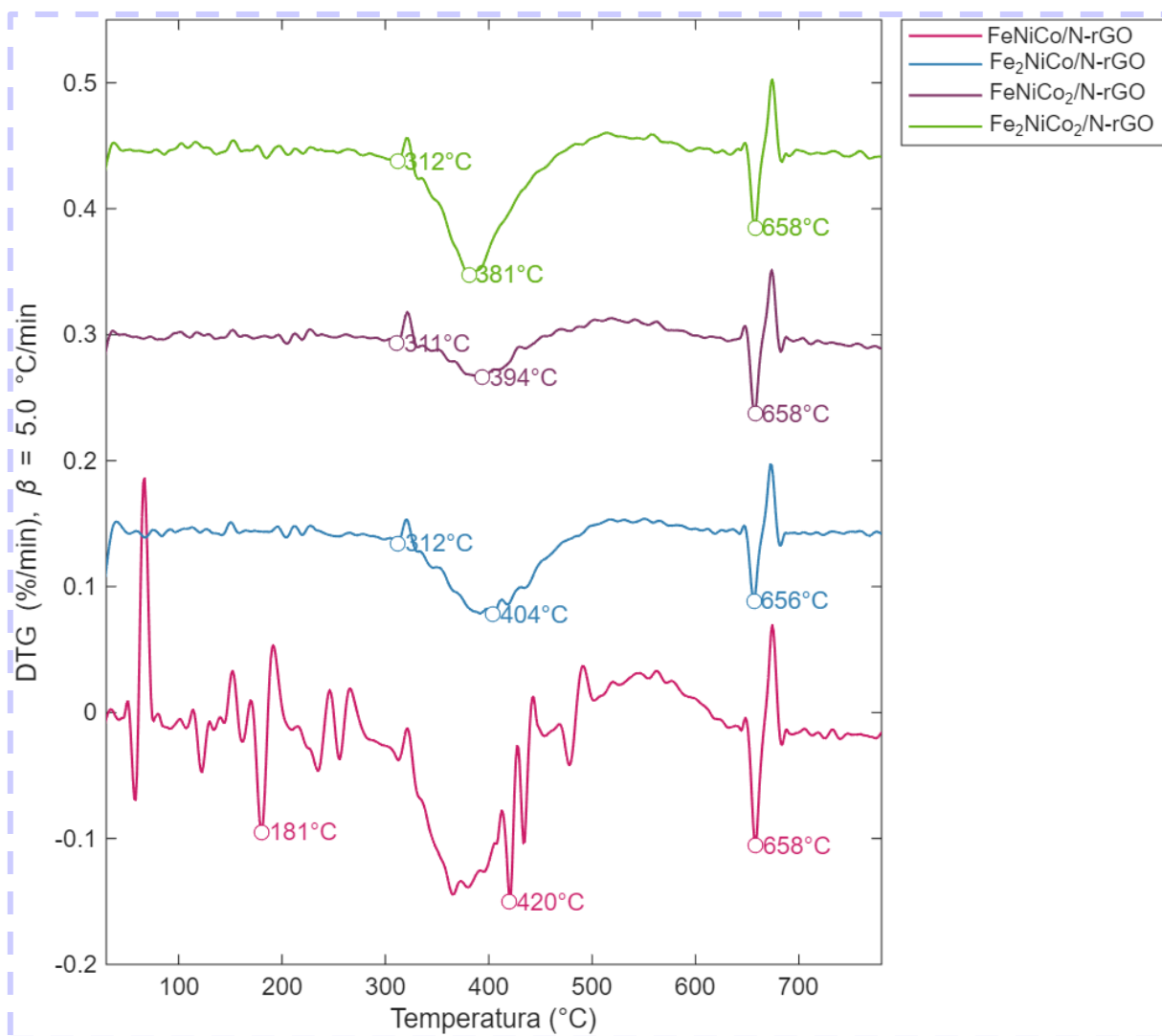


Figura 58: Análisis térmico diferencial de las muestras de electrocatalizadores soportados en N-rGO en atmósfera de aire.

2.3.5. Reducción a temperatura controlada

Los perfiles de reducción a temperatura programada en H_2 de las muestras de electrocatalizadores soportados en N-rGO (figura 59) evidencian la presencia de múltiples procesos de reducción, asociadas a las especies de óxidos metálicos presentes en los electrocatalizadores.

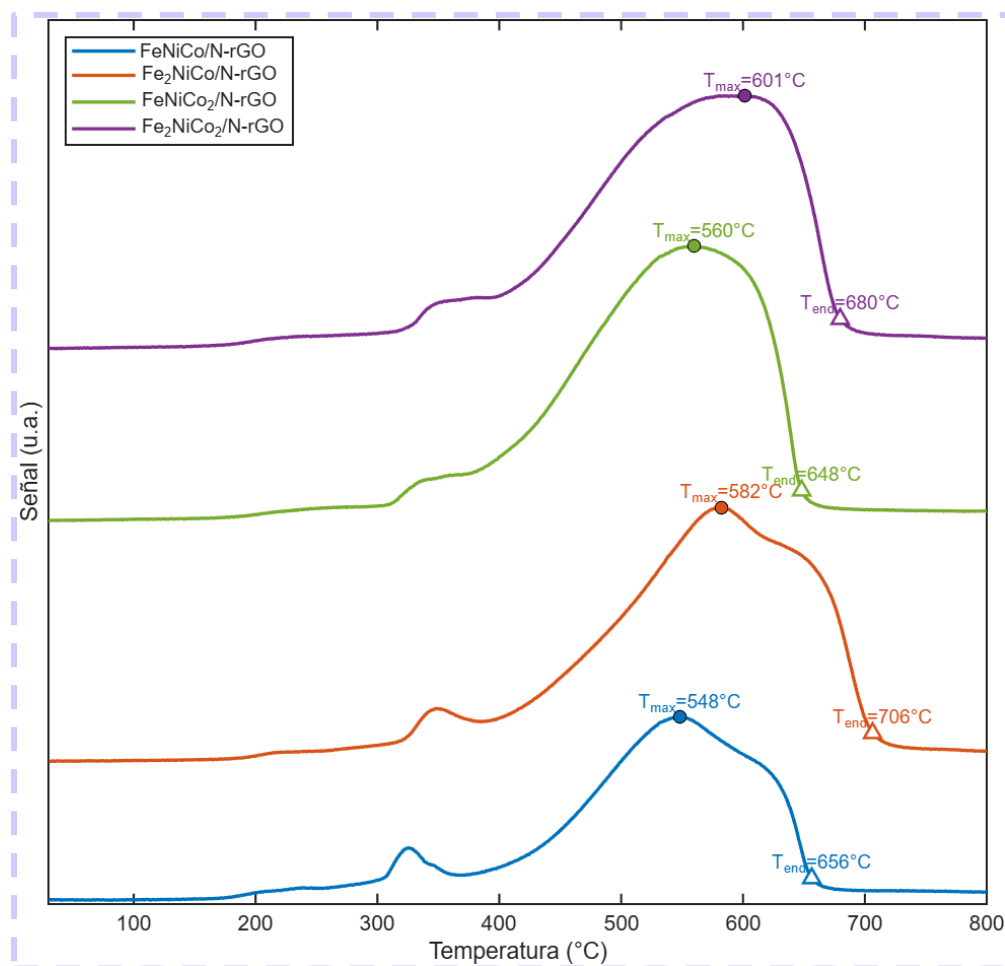


Figura 59: TPR de las muestras de los electrocatalizadores soportados en N-rGO.

En todos los electrocatalizadores se observa un evento principal de reducción a temperaturas entre 500-650°C, lo que podría atribuirse a la reducción de los óxidos mixtos de Fe, Ni y Co. Muy similar a lo ocurrido con los óxidos de Fe, Ni y Co obtenidos directamente de la síntesis por combustión en solución, existen picos de menor intensidad entre los 300-400°C, lo que se atribuye a fase más fáciles de reducir, como los óxidos tipo roca-sal, que están presentes en todos los materiales.

En términos comparativos, el FeNiCo₂/NrGO es el que presenta la temperatura final de reducción más baja, lo que indica que tiene especies con mayor facilidad para reducirse, atribuido a la presencia mayoritaria de óxidos tipo roca-sal. Por el

contrario, el $\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$ muestra la mayor temperatura final de reducción (706°C), lo que indica presencia de especies más estables y fuertemente enlazadas al soporte. Los materiales $\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$ presentan comportamientos intermedios. Sin embargo, el cambio de temperatura de reducción es muy bajo en el $\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$ (9°C) mientras que el cambio más alto se encuentra en el $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$ (152°C). Esto sugiere que la interacción de los metales con el soporte de N-rGO altera la capacidad de reducción de los materiales, desplazando los picos de reducción hacia temperaturas mayores [314]. Este efecto se ha reportado en otras matrices, tales como Cr_2O_3 [314], ZrO_2 [315] y ZnO [316]. Diferentes autores han señalado que la interacción metal-soporte en matrices de carbono es más intensa cuando se dopa la matriz con heteroátomos (como el nitrógeno), lo que tiene efectos a nivel electrónico, geométrico y de dispersión [317].

El aumento de temperatura en el TPR- H_2 es un indicador de anclaje de los metales. Cuando interactúan fuertemente con el soporte –ya sea por transferencia de carga, enlaces químicos o formación de una capa de encapsulamiento– sus propiedades químicas cambian y son más difíciles de reducir. Esto significa que se requiere mayor energía para que el H_2 penetre en el material y logre reducirlos, desplazando los picos hacia valores de temperatura más altos [315], [316]. Por consiguiente, los resultados obtenidos indican que existe interacción entre el metal y el soporte, especialmente en los materiales $\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$, $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$. Estos resultados concuerdan con la estabilidad térmica observada en el análisis termogravimétrico (TGA) en aire, en el cual el $\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$ mostró la menor estabilidad, mientras que los demás materiales, especialmente el $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$ mostraron una alta estabilidad térmica. Se observa que entre $300\text{--}400^\circ\text{C}$ comienza la pérdida de masa más pronunciada en los materiales soportados en N-rGO, mientras que en ese mismo rango de temperatura comienza el primer proceso de reducción, el cual se atribuye a la reducción de los óxidos tipo roca sal.

3. Desempeño electroquímico en HER y OER

3.1. Evaluación del comportamiento electroquímico en HER y OER mediante Voltametría de Barrido Lineal (LSV)

3.1.1. Evaluación del desempeño en HER

En la figura 55 se muestran los perfiles potenciodinámicos de las tres familias de electrocatalizadores sintetizadas para la HER y, adicionalmente, el electrocatalizador *benchmark* de Pt/C. Estas medidas fueron obtenidas utilizando la técnica de LSV a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en un electrolito de NaOH 1 M ($\text{pH} \approx 13.5$), en la ventana de potencial $-0.6 \text{ V} \leq E \leq 0 \text{ V}$ vs RHE, utilizando el sistema descrito en la sección 5.1 de la Metodología Experimental. Se establece en base al modelo utilizado en literatura un límite de referencia de $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para cuantificar el sobrepotencial (η) de la HER. Cabe mencionar que el potencial de inicio de la reacción (E_{onset}) para la HER coincide con η , a una determinada densidad de corriente. Los resultados de las mediciones electroquímicas se resumen en la tabla 27.

En la figura se observa que las curvas j-V para todos los sistemas presentan una densidad de corriente catódica inherente a la reacción de interés, la cual se manifiesta a diferentes potenciales. La respuesta asociada al electrodo de Pt/C manifiesta un aumento significativo de la densidad de corriente a potenciales cercanos a 0 V vs RHE. Este hecho está en concordancia con la respuesta esperada. Para las tres familias de materiales bajo estudio, las curvas j-V se despliegan con un comportamiento similar al del Pt/C. Sin embargo, se observan valores de η mayores al electrocatalizador *benchmark*.

Se puede observar que, en general, los óxidos multimetálicos y los seleniuros poseen los η y pendientes de Tafel más altos. En particular, valores de pendientes de Tafel tan altos no pueden ser explicadas mediante los mecanismos de Volmer,

Heyrovsky o Tafel. Cualquier valor puramente cinético, debería caer en el rango de $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ y $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ [318]. Valores de pendiente de Tafel como los reportados (mayores a $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) indican que, posiblemente, el comportamiento de los electrocatalizadores está gobernado – o distorsionado – por la superposición de fenómenos físicos, estructurales y óhmicos. Una de las causas puede ser la acumulación de burbujas de H_2 en la capa electrocatalítica, debido a una lenta microdifusión, lo que interfiere con la reacción neta y afecta la derivación de la pendiente de Tafel [318]. Por otro lado, la presencia de una estructura con abundantes cavidades puede reducir artificialmente el coeficiente de transferencia α (por ejemplo, un valor de $\alpha = 0.25$ se traduce en una pendiente de Tafel cercana a $240 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) [319]. Además, cualquier resistencia óhmica no compensada genera curvas que se pueden leer erróneamente como valores altos [320]. Por su parte, los electrocatalizadores soportados en N-rGO muestran un comportamiento electroquímico con pendientes de Tafel dentro del rango cinético, lo que indica que, del conjunto de materiales preparados, son los que tienen mayor actividad electrocatalítica para la HER [321], [322].

Si bien hay electrocatalizadores que exhiben una densidad de corriente de intercambio comparable a la del Pt/C, estos poseen mayor η y pendientes de Tafel que superan los $200 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Las densidades de corriente a un η de -0.3 V vs RHE muestran que los óxidos multimetálicos y seleniuros tienen valores de hasta dos órdenes de magnitud inferiores al Pt/C, exceptuando al FeNiCoSe y FeNiCo₂Se que muestran densidades de corriente similares a algunos de los electrocatalizadores soportados en N-rGO sintetizados, incluso comparables al Pt/C.

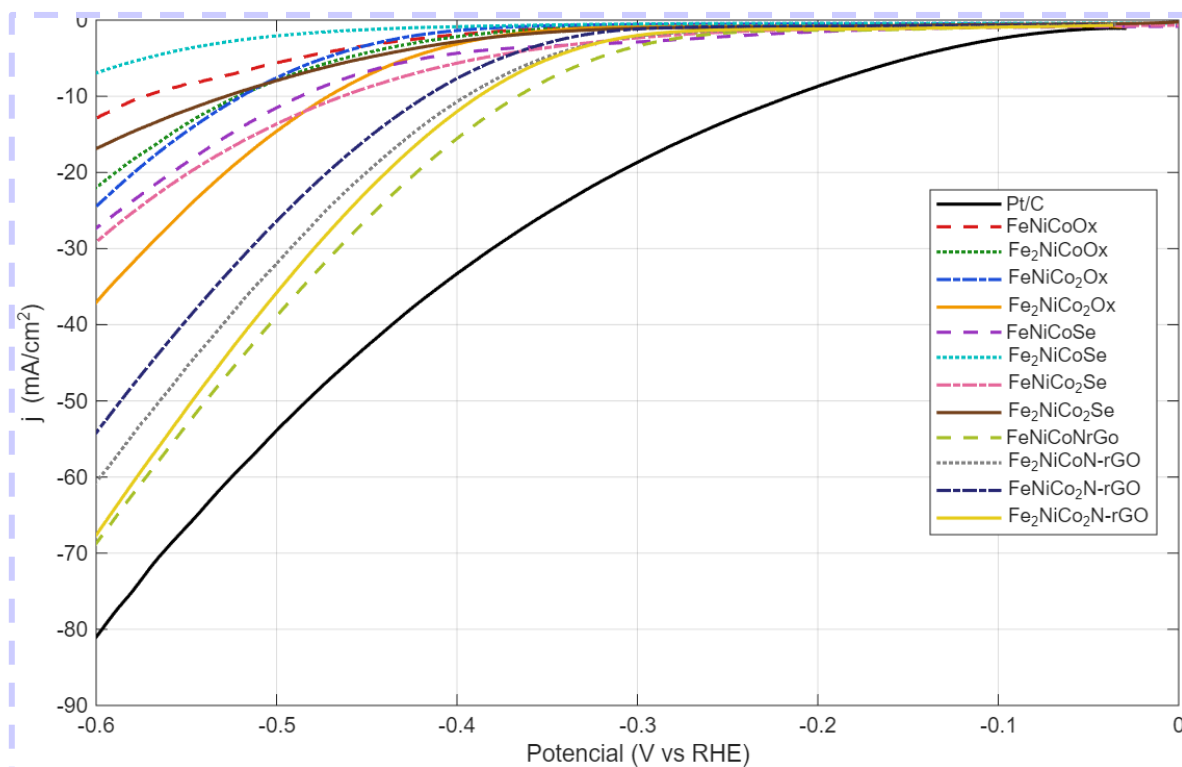


Figura 60: Curvas j-V para la HER de electrocatalizadores estudiados a 1600 rpm en NaOH 1 M.

Tabla 27: Parámetros electroquímicos relevantes obtenidos de las curvas de j-V de los electrocatalizadores estudiados para HER.

Electrocatalizador	η (V) @-10 mA·cm ⁻²	Pendiente de Tafel (mV·dec ⁻¹)	Densidad de Corriente de intercambio (j_0 /mA·cm ⁻²)	Densidad de Corriente @-0.3 V vs RHE (mA·cm ⁻²)
FeNiCoOx	-0.574	214.47	$-2.63 \cdot 10^{-2}$	-0.852
Fe ₂ NiCoOx	-0.522	173.34	$-1.08 \cdot 10^{-2}$	-0.854
FeNiCo ₂ Ox	-0.520	134.39	$-1.46 \cdot 10^{-3}$	-0.572
Fe ₂ NiCo ₂ Ox	-0.471	135.06	$-3.44 \cdot 10^{-3}$	-0.875
FeNiCoSe	-0.487	360.85	$-4.30 \cdot 10^{-1}$	-2.860
Fe ₂ NiCoSe	-0.633	390.46	$-8.28 \cdot 10^{-2}$	-0.517
FeNiCo ₂ Se	-0.464	261.92	$-1.67 \cdot 10^{-1}$	-2.322
Fe ₂ NiCo ₂ Se	-0.528	201.57	$-2.94 \cdot 10^{-2}$	-1.090
FeNiCo/N-rGO	-0.367	139.49	$-2.44 \cdot 10^{-2}$	-3.421
Fe ₂ NiCo/N-rGO	-0.396	136.26	$-1.30 \cdot 10^{-2}$	-2.102
FeNiCo ₂ /N-rGO	-0.418	116.07	$-2.86 \cdot 10^{-3}$	-1.160
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	-0.388	122.67	$-7.20 \cdot 10^{-3}$	-2.016
Pt/C	-0.216	152.6	$-5.37 \cdot 10^{-1}$	-18.683

En base a los resultados obtenidos de las curvas j-V, se realizó una selección de los mejores electrocatalizadores para HER, se implementó un modelo de selección multi-objetivo basado en una suma ponderada de los parámetros cinéticos fundamentales, obtenidos mediante LSV. La ponderación se distribuyó de la siguiente manera: el η a $-10 \text{ m}\cdot\text{Acm}^{-2}$ aporta en un 30%, al igual que la corriente de intercambio (j_0), y se le dio una mayor ponderación a la pendiente de Tafel (40%), ya que esta es un indicador directo de la cinética de transferencia de carga de los electrocatalizadores. Esta asignación responde a una estrategia de selección que otorga mayor relevancia a la cinética de las reacciones estudiadas. Por su parte, la ponderación equitativa de η y j_0 establecen un balance entre el inicio de la reacción con la actividad intrínseca de los sitios activos.

Como los parámetros para la evaluación de la actividad electroquímica tienen diferentes unidades, estas fueron normalizadas linealmente, según la dirección de optimización del parámetro. El η requiere que sea lo más cercano a cero, por ello se busca minimizarlo (en valor absoluto); la pendiente de Tafel también requiere que sea minimizada, ya que los menores valores se asocian a una transferencia de carga más rápida y mejor respuesta al aumento de potencial. Por esta razón, ambos parámetros fueron normalizados mediante la ecuación 32:

$$X_{norm} = \left| \frac{X_{m\acute{a}x} - X_{experimental}}{X_{m\acute{a}x} - X_{m\acute{i}n}} \right| \quad (32)$$

Finalmente, al ser j_0 un parámetro que indica la actividad intrínseca del electrocatalizador en ausencia de sobrepotencial, se debe maximizar su valor absoluto y su normalización se realizó mediante la ecuación 33:

$$X_{norm} = \left| \frac{X_{experimental} - X_{m\acute{i}n}}{X_{m\acute{a}x} - X_{m\acute{i}n}} \right| \quad (33)$$

De esta forma, se obtuvieron los resultados reportados en la tabla 28, con los mejores cinco electrocatalizadores.

Los electrocatalizadores soportados en N-rGO son los que mejor puntuación obtuvieron, especialmente el FeNiCo/N-rGO, mientras que el FeNiCo₂/N-rGO obtuvo el cuarto lugar de esta familia de electrocatalizadores. Esto sugiere que el soporte de carbono mejora la actividad para HER de los óxidos multimetálicos, a diferencia de la presencia de Se, la cual muestra que es desfavorable para la reacción. Esto es contrario a lo que se reporta en literatura, donde los seleniuros son utilizados como electrocatalizadores bifuncionales [62], [323]. La incorporación parcial de Se en los electrocatalizadores pudo haber tenido alguna influencia, ya que hay presencia de fases de metales reducidos, los cuales podrían tener baja actividad para la HER.

Tabla 28: Top 5 mejores electrocatalizadores en base a sus parámetros electroquímicos para HER (ponderación de $0.4E_{\text{onset}} + 0.3P_{\text{pendiente de Tafel}} + 0.3j_0$)		
Lugar	Electrocatalizador	Puntaje
1	Pt/C	0.919
2	FeNiCo/N-rGO	0.517
3	Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	0.508
4	FeNiCo ₂ /N-rGO	0.484
5	Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.454

En la HER se busca un electrocatalizador con alta densidad de corriente de intercambio y baja pendiente de Tafel. Cuando la pendiente de Tafel es cercana a $120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, se habla de que la limitante es la reacción de Volmer; cuando la pendiente es de unos $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, la reacción limitante es la de Tafel; y cuando la pendiente es cercana a $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, la reacción de Heyrovsky es la que limita el proceso. Los resultados obtenidos indican que un buen número de electrocatalizadores están limitados por la reacción de Volmer, que implica una descarga lenta de protones y de átomos de hidrógeno adsorbidos. Sin embargo, la identificación del paso limitante mediante la pendiente de Tafel sigue en discusión

ya que, al ser una reacción con múltiples pasos que suceden al mismo tiempo, esto hace que el análisis tenga alta incertidumbre [194].

3.1.2. Evaluación del desempeño en OER

Las curvas j-V por LSV de los electrocatalizadores sintetizados para la OER en NaOH 1 M ($\text{pH} \approx 13.5$), obtenidos en la ventana de potencial de $1.3 \leq E \leq 1.7$ V vs RHE, se encuentran en la figura 61. Al igual que en el caso de la HER, el electrocatalizador de metal noble comercial –RuO₂– fue el que exhibió el mejor desempeño electroquímico, alcanzando una densidad de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a un η más bajo que los demás electrocatalizadores. También, presenta una pendiente de Tafel baja, en concordancia con lo reportado en literatura [79], [324], [325]. Los resultados de las mediciones electroquímicas para la OER se resumen en la tabla 29.

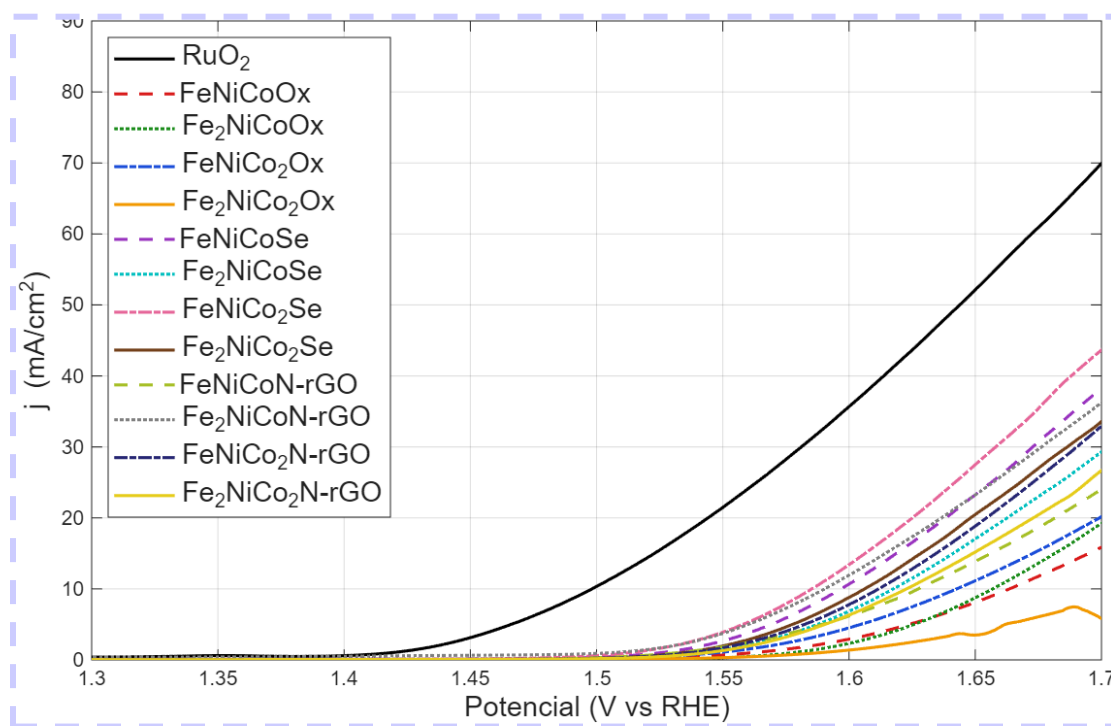


Figura 61: Curvas de j-V para la OER de electrocatalizadores estudiados a 1600 rpm en NaOH 1 M.

De las diferentes familias de materiales sintetizadas, los que mejor desempeño tuvieron en OER –en base a su η – fueron los seleniuros, seguidos de los materiales en soporte de N-rGO y finalmente los óxidos multimetálicos (tabla 29). En específico, de la familia de los seleniuros, el FeNiCo₂Se exhibió el mejor desempeño electroquímico en la OER, mientras que el Fe₂NiCoSe obtuvo el desempeño más bajo, siendo superado por el FeNiCo₂/N-rGO. Se puede observar que, al aumentar el contenido de Co, el sobrepotencial disminuye y, tanto la densidad de corriente de intercambio como la densidad de corriente a 1.6 V vs RHE, aumentan, tomando como referencia al FeNiCoSe. Por el contrario, cuando aumenta el contenido de Fe, se penaliza la actividad, al mostrar un η 19 mV más alto, en comparación al FeNiCoSe, y una pendiente de Tafel 20 mV·dec⁻¹ más alta. Por su parte, en el Fe₂NiCo₂Se se observa una actividad equilibrada, con un sobrepotencial intermedio entre FeNiCo₂Se y Fe₂NiCoSe, pero con una baja pendiente de Tafel, más cercana al valor de FeNiCo₂Se y mayor densidad de corriente a 1.6 V vs RHE.

Respecto a los electrocatalizadores soportados en N-rGO, se observa, en general, altas densidades de corriente, pero mayores pendientes de Tafel, lo que indica que poseen una actividad intrínseca más lenta, pero buen transporte de carga. Cabe destacar que, en general, cuando aumenta la cantidad de Co, el sistema se comporta mucho mejor, inclusive en el caso de los óxidos, donde el FeNiCo₂O_x alcanzó un puntaje de 0.349, el cual fue el valor más alto para los óxidos.

Tabla 29: Parámetros electroquímicos relevantes obtenidos de las curvas de j-V de los electrocatalizadores estudiados para OER.

Electrocatalizador	η (V) @10 mA·cm ⁻²	Pendiente de Tafel (mV·dec ⁻¹)	Densidad de Corriente de intercambio (j ₀ / mA·cm ⁻²)	Densidad de Corriente @1.6 V vs RHE (mA·cm ⁻²)
FeNiCoOx	0.435	110.57	$1.370 \cdot 10^{-3}$	2.938
Fe ₂ NiCoOx	0.428	78.98	$4.950 \cdot 10^{-5}$	2.327
FeNiCo ₂ Ox	0.415	77.05	$7.970 \cdot 10^{-5}$	4.547
Fe ₂ NiCo ₂ Ox	0.486	72.30	$1.180 \cdot 10^{-5}$	1.401
FeNiCoSe	0.368	54.74	$4.12 \cdot 10^{-6}$	10.758
Fe ₂ NiCoSe	0.389	75.20	$9.020 \cdot 10^{-5}$	6.924
FeNiCo ₂ Se	0.356	58.87	$1.570 \cdot 10^{-5}$	13.290

Fe ₂ NiCo ₂ Se	0.377	57.57	$4.980 \cdot 10^{-6}$	8.826
FeNiCo/N-rGO	0.399	115.59	$3.890 \cdot 10^{-3}$	6.149
Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.362	111.73	$5.980 \cdot 10^{-3}$	11.847
FeNiCo ₂ /N-rGO	0.383	60.55	$8.840 \cdot 10^{-6}$	7.747
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	0.395	67.01	$2.310 \cdot 10^{-5}$	6.255
RuO ₂	0.270	64	$1.210 \cdot 10^{-3}$	35.563

Al igual que en el análisis de resultados de la HER, se estableció un *ranking* de los mejores cinco electrocatalizadores, según su desempeño en la OER. Se siguió la misma metodología descrita anteriormente para la ponderación, normalización y dirección de optimización de cada parámetro considerado. De esta manera, se obtuvieron los resultados de la tabla 30.

Tabla 30: Top 5 mejores electrocatalizadores en base a sus parámetros electroquímicos para OER (ponderación de $0.3E_{\text{onset}} + 0.4\text{Pendiente de Tafel} + 0.3j_0$)		
Lugar	Electrocatalizador	Puntaje
1	RuO ₂	0.953
2	FeNiCo ₂ Se	0.623
3	FeNiCoSe	0.599
4	Fe ₂ NiCo ₂ Se	0.552
5	FeNiCo ₂ /N-rGO	0.517

Estos resultados sugieren que los seleniuros sintetizados por el método descrito en esta tesis tienen potencial como electrocatalizadores para OER, con un mecanismo cinético similar al del RuO₂ en medio alcalino, evidenciado en sus pendientes de Tafel.

No obstante, es preciso mencionar que la conductividad iónica del electrolito de NaOH 1 M es menor a la del KOH 1 M, que es el electrolito estándar para las mediciones electroquímicas para HER y OER en medio alcalino. Mediante las ecuaciones 34 y 35 se pudo determinar la conductividad iónica (σ) de ambos electrolitos [326]. Los valores de las constantes y las variables de cada ecuación se describen en el Anexo 8.

$$\sigma_{KOH} = K_1(100 \cdot w_{KOH}) + K_2 \cdot T + K_3 \cdot T^2 + K_4 \cdot T(100 \cdot w_{KOH}) + K_5 \cdot T^2(100 \cdot w_{KOH})^{K_6} + K_7 \cdot \frac{T}{100 \cdot w_{KOH}} + K_8 \cdot \frac{100 \cdot w_{KOH}}{T} \quad (34)$$

$$\sigma_{KOH} = K_1 + K_2 \cdot T + K_3(w_{NaOH})^3 + K_4 \cdot (w_{NaOH})^2 + K_5 w_{NaOH} \quad (35)$$

Las conductividades iónicas de ambos electrolitos calculadas a 25°C dieron como resultado 5.71 S·cm⁻¹ para el NaOH y 110.62 S·cm⁻¹ para el KOH, a concentración de 1 M. Esto muestra que los resultados expuestos en esta tesis pueden estar subestimados debido al electrolito empleado.

3.2. Cálculo de área electroquímicamente activa a partir de voltametría cíclica para HER y OER

3.2.1. Pt/C y RuO₂

Para contar con una base de comparación inicial, se obtuvieron las áreas electroquímicamente activas de los electrocatalizadores comerciales Pt/C (*benchmark* para HER), y RuO₂ (*benchmark* para OER), en NaOH 1 M, en las regiones no faradaicas de ambas reacciones, definidas en la sección de Metodología (figura 62).

Se observa un comportamiento predominantemente capacitivo, como es esperable en la región no faradaica, con un aumento de la corriente con la velocidad de barrido [327]. Los resultados reportados en la tabla 31 muestran valores de ECSA elevados para ambos electrocatalizadores lo cual, en general, es un indicio de la presencia de una mayor cantidad de sitios electroquímicamente accesibles. Sin embargo, la medición de C_{dl} mediante voltametría cíclica no es capaz de distinguir entre iones hidroxilo adsorbidos u otras especies oxigenadas, por lo que necesita validación mediante técnicas complementarias [328]. Por lo tanto, se enfatiza que la ECSA calculada mediante curvas de CV corresponde a una estimación que

resulta adecuada para comparaciones con otros electrocatalizadores, ya que fueron medidas bajo el mismo protocolo experimental.

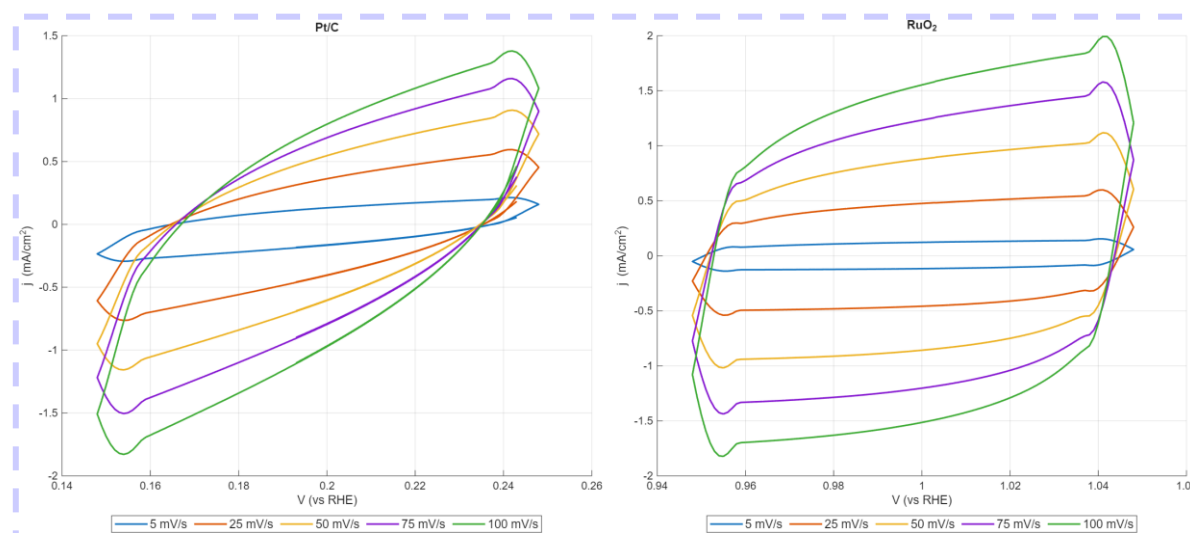


Figura 62: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores *benchmark* para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica.

Tabla 31: Resultados de C_{dl} y ECSA de los electrocatalizadores comerciales (<i>benchmark</i>) para HER (Pt/C) y OER (RuO_2)		
Electrocatalizador	C_{dl} ($\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ECSA ($\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$)
Pt/C	7.825	363.908
RuO_2	14.318	665.383

3.2.2. Electrocatalizadores de seleniuros

Las curvas de voltametría cíclica para la determinación de ECSA en la HER se pueden observar en la figura 63. Se evidencia el mismo comportamiento capacitivo que en los electrocatalizadores *benchmark*, con curvas que tienen forma, aproximadamente, rectangular, sin picos de oxidación ni reducción. De estas gráficas se pudo extraer la información para el cálculo de la C_{dl} (tabla 32). Las C_{dl} de los primeros tres materiales son similares en valor, aunque se observa

una gran diferencia de magnitud con la C_{dl} del cuarto electrocatalizador, y con el electrocatalizador *benchmark*. En específico, el FeNiCoSe y el FeNiCo₂Se tienen áreas muy pequeñas, lo que se evidencia en sus bajas C_{dl} , mientras el Fe₂NiCoSe tiene una separación entre las ramas catódica y anódica mayor. El caso del Fe₂NiCo₂Se muestra la mayor corriente capacitiva, que es entre 5 y 10 veces mayor que la de los otros electrocatalizadores de la familia de materiales. Se puede inferir que el Fe₂NiCo₂Se, con su alta C_{dl} , podría tener una mayor densidad de sitios accesibles. La micrografía SEM (figura 46.d) muestra que es bastante irregular y que presenta gránulos en su superficie, lo cual, puede estar relacionado con su alta ECSA. Por otro lado, la incorporación de Fe aumenta la ECSA, mientras que el Co la disminuye en los electrocatalizadores de seleniuros. Sin embargo, el aumento simultáneo de Fe y Co parece incrementar fuertemente la ECSA, lo que evidencia un efecto sinérgico que potencia la exposición de sitios activos.

Tabla 32: Comparativa de capacitancia de doble capa (C_{dl}) y ECSA obtenidas para los electrocatalizadores de seleniuros a 0.2 V vs RHE (HER).		
Electrocatalizador	C_{dl} (mF·cm⁻²)	ECSA (cm²·mg⁻¹)
FeNiCoSe	0.312	14.519
Fe ₂ NiCoSe	0.525	24.406
FeNiCo ₂ Se	0.254	11.830
Fe ₂ NiCo ₂ Se	2.746	127.703

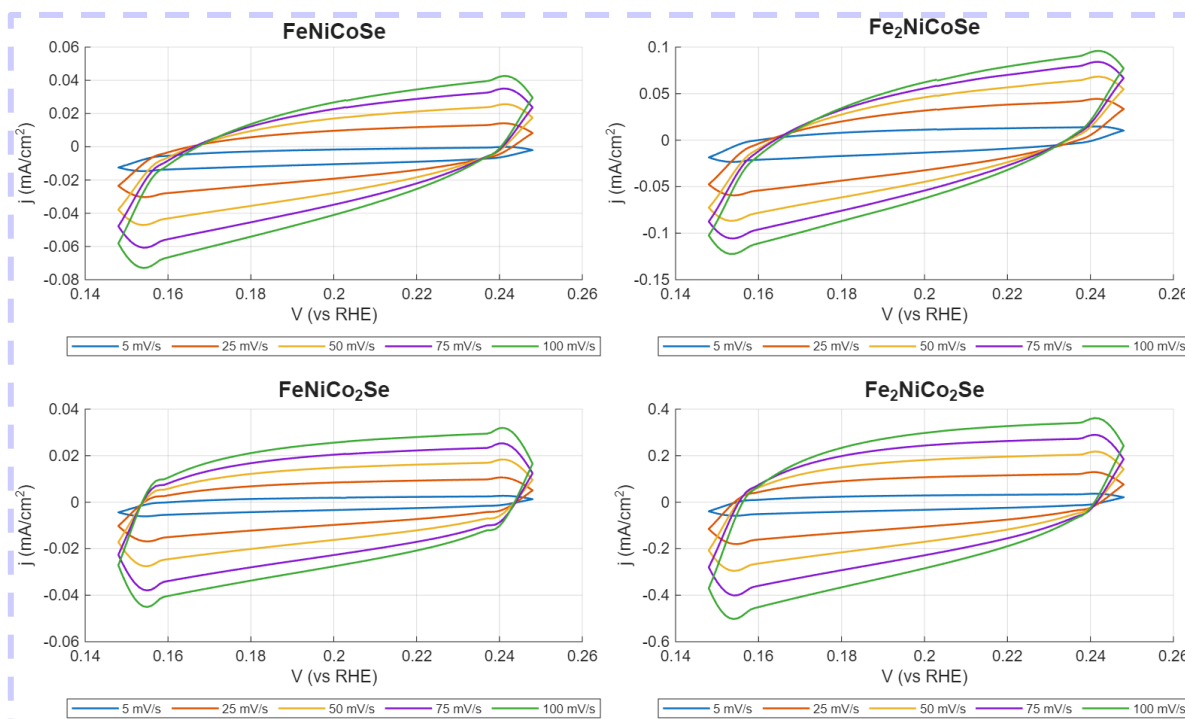


Figura 63: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores de óxidos de Fe, Ni y Co para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica para HER.

En la evaluación de los mismos electrocatalizadores para la OER (figura 64), en la región no faradaica de la OER, se observa que hay un comportamiento predominantemente capacitivo en todos los materiales. A diferencia de lo que sucedió en la ventana de potencial de HER, los valores de C_{dl} se localizan en un rango de valores estrecho ($0.327\text{-}0.428\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$), según los datos en la tabla 33. En consecuencia, en la región de OER, el desempeño electrocatalítico se debe evaluar más en función de la actividad intrínseca que en base a la ECSA.

Tabla 33: Comparativa de capacitancia de doble capa (C_{dl}) y ECSA obtenida para los electrocatalizadores de seleniuros a 0.98 V vs RHE (OER).		
Electrocatalizador	C_{dl} ($\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ECSA ($\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$)
FeNiCoSe	0.406	18.867
Fe ₂ NiCoSe	0.327	15.217
FeNiCo ₂ Se	0.354	16.485
Fe ₂ NiCo ₂ Se	0.428	19.892

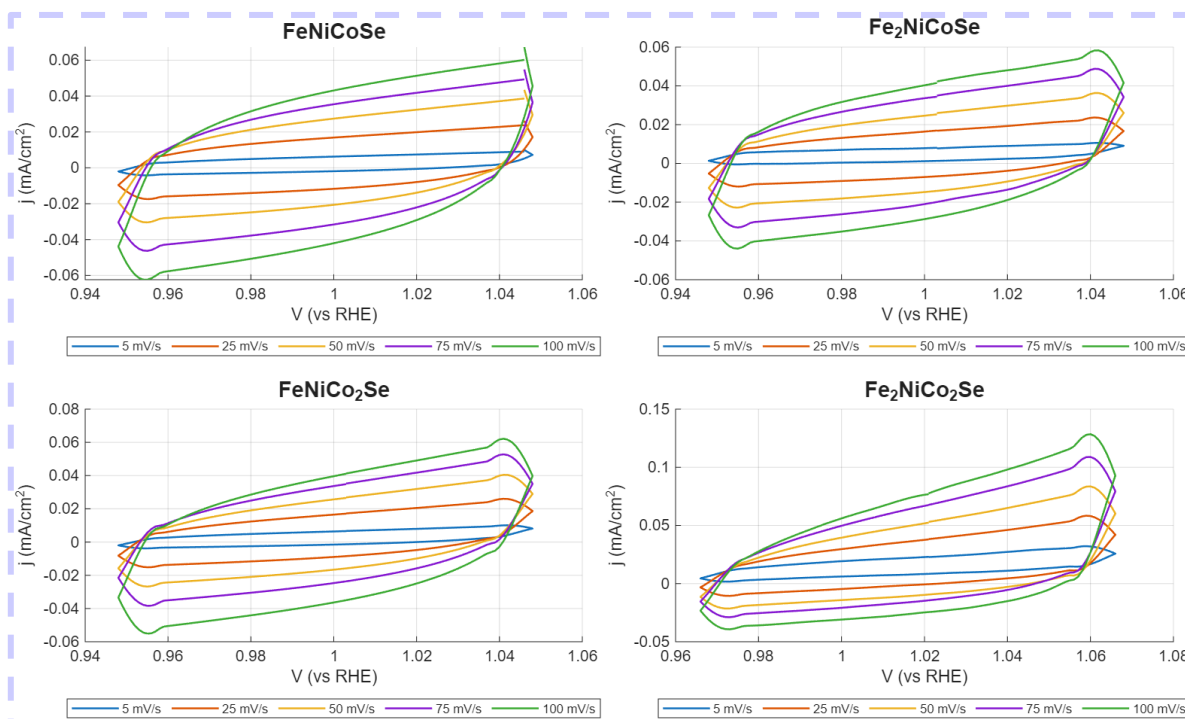


Figura 64: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores de óxidos de Fe, Ni y Co para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica para OER.

3.2.3. Electrocatalizadores soportados en N-rGO

En el caso de los electrocatalizadores soportados en N-rGO (figura 65), los valores de C_{dl} obtenidos mediante voltametría cíclica en la región no faradaica de la HER, sugieren que la actividad depende de la morfología del material. En particular, el material FeNiCo/N-rGO, con su estructura tridimensional similar a una esponja, es el que exhibe una mayor C_{dl} y ECSA. Esta estructura favorecería el contacto con el electrolito y podría exponer mayor cantidad de sitios activos. En contraste, los materiales que evidenciaron una estructura más compacta, como el Fe₂NiCo/N-rGO y Fe₂NiCo₂/N-rGO, presentan valores de C_{dl} y ECSA menores, lo que sugiere que su área expuesta y accesibilidad a los sitios activos es menor. Por su parte, el FeNiCo₂/N-rGO presenta valores de C_{dl} y ECSA mayores a los electrocatalizadores más compactos, aunque bastante inferior al del FeNiCo/N-rGO. Estos valores obtenidos no solo indican las diferencias entre área superficial

accesible de cada material, sino también pueden estar relacionados a la curvatura en la interfaz electrodo-electrolito. Estudios teóricos han demostrado que superficies con curvatura convexa favorecen la segregación iónica en la doble capa eléctrica, lo que aumenta la capacitancia por unidad de área [329]. En este contexto, es posible que la estructura tipo esponja y alta rugosidad del electrocatalizador FeNiCo/N-rGO generara una mayor densidad de regiones convexas, lo que promueve la acumulación de carga en la interfaz y explicaría los valores altos de C_{dl} y ECSA. Por el contrario, los demás electrocatalizadores al ser más compactos presentarían menor curvatura, lo que reduce la capacitancia medida.

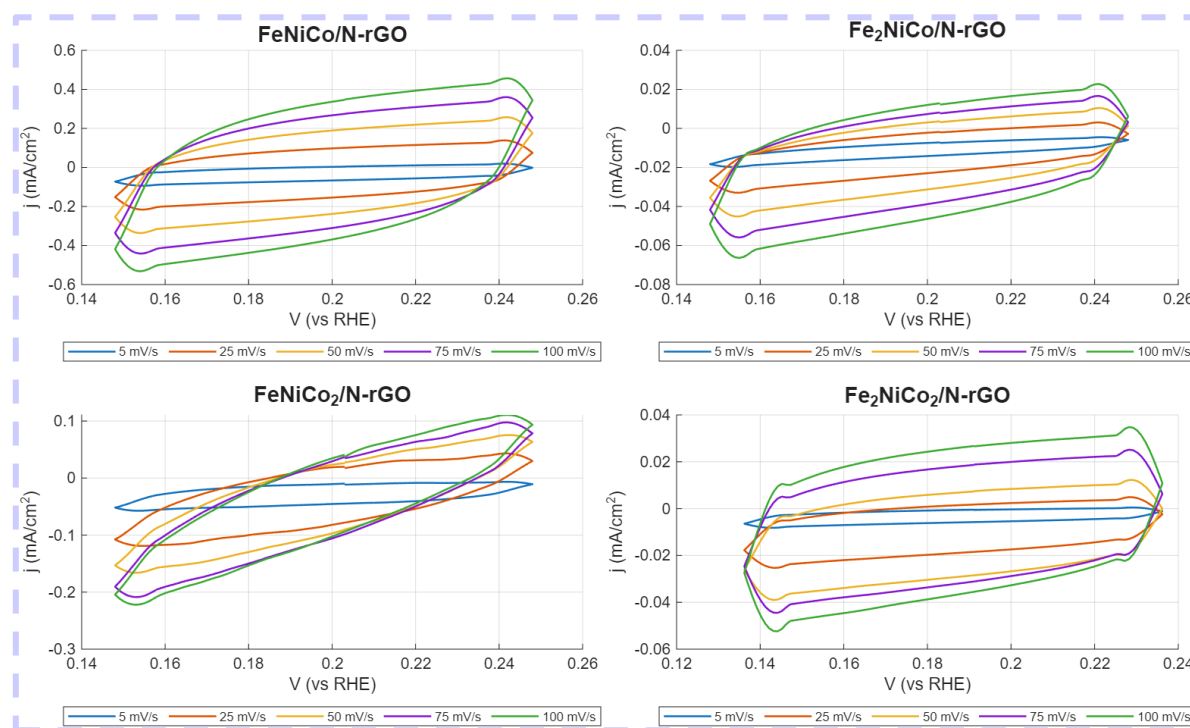


Figura 65: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores soportados en N-rGO para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica de la HER.

De acuerdo con la tabla 34, la C_{dl} del FeNiCo/N-rGO es 12.4 veces mayor que la del material con menor respuesta capacitiva, lo que da indicios de mayor disponibilidad de área electroquímicamente activa. Los demás electrocatalizadores

exhiben valores con poca variabilidad, en un rango acotado, lo que sugiere que la aglomeración limita el acceso a la superficie activa.

Tabla 34: Comparativa de capacitancia de doble capa (C_{dl}) y ECSA obtenida para los materiales soportados a 0.2 V vs RHE (HER).

Material	C_{dl} (mF·cm ⁻²)	ECSA (cm ² ·mg ⁻¹)
FeNiCo/N-rGO	3.368	156.645
Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.271	12.615
FeNiCo ₂ /N-rGO	0.525	24.417
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	0.303	14.079

Por su parte, en la zona no faradaica de la OER (figura 66), se observa una tendencia similar, con el FeNiCo/N-rGO, nuevamente, exhibiendo el valor más alto de C_{dl} y ECSA. Es interesante mencionar que en la OER el Fe₂NiCo/N-rGO sigue manteniendo la menor C_{dl} y ECSA medidos, lo que implica que su estructura no permite una buena exposición de sitios activos, lo cual coincide con su estructura con menos cavidades observada mediante SEM.

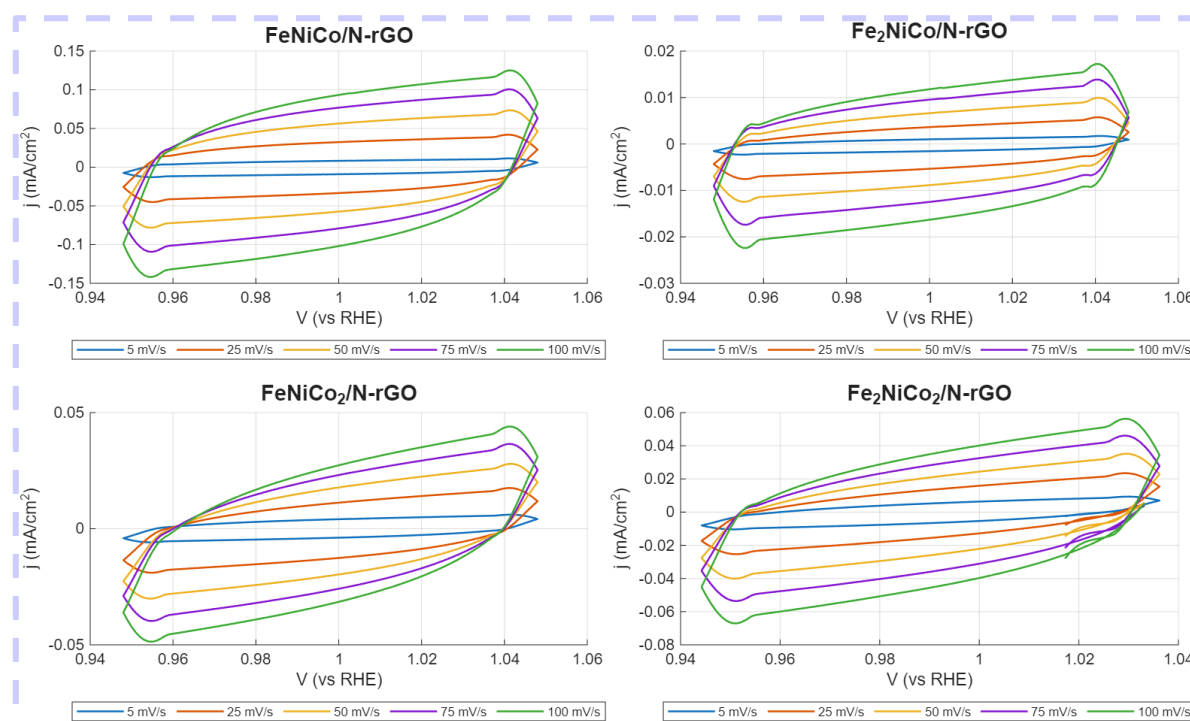


Figura 66: Voltamogramas a diferentes velocidades de barrido de los electrocatalizadores soportados en N-rGO para obtener su área electroquímicamente activa en la región no faradaica de la OER.

En comparación con la HER, los valores de C_{dl} en la zona no faradaica de la OER son bastante inferiores (tabla 35), aunque la C_{dl} del Fe₂NiCo₂/N-rGO aumentó levemente, posiblemente por la formación de fases de hidróxidos durante la OER en el electrolito de NaOH 1 M, las cuales presentan mayor hidratación y generan una reconstrucción estructural del electrocatalizador, promoviendo la formación nuevos sitios activos [215], [330].

Estos resultados se pueden relacionar a la calidad del soporte de N-rGO. Se ha estudiado la correlación entre C_{dl} y cantidad de capas de grafeno, encontrándose que, a menor cantidad de capas, la C_{dl} es mayor [331]. También, el dopaje con N potencia este efecto. Esto podría brindar luces sobre la integridad del soporte de N-rGO. De acuerdo con los cálculos de temperatura de llama adiabática, la menor temperatura se alcanza para FeNiCoO_x, lo que podría sugerir que el FeNiCo/N-rGO alcanzó una temperatura similar. La temperatura más alta fue alcanzada por el Fe₂NiCo/N-rGO, mientras los demás alcanzaron temperaturas intermedias. Esto coincide con la tendencia de la C_{dl} de los electrocatalizadores, donde Fe₂NiCo/N-rGO, alcanza el menor valor en ambas reacciones. Esto puede relacionarse con el re-apilamiento de las capas de N-rGO durante la combustión, lo cual es más marcado en los materiales que alcanzaron temperaturas sobre 900 K. Estos resultados sugieren que puede haberse comprometido la estructura del soporte durante la síntesis y, por ello, su estructura pierde las cavidades iniciales presentes en los óxidos multimetálicos y su ECSA es relativamente baja.

De este modo, la C_{dl} medida también depende de la interacción de los metales con el soporte y, a su vez, con el contacto electrodo-electrolito.

Tabla 35: Comparativa de capacitancia de doble capa (C_{dl}) y ECSA obtenida para los materiales soportados a 1.0 V vs RHE (OER).		
Material	C_{dl} (mF·cm⁻²)	ECSA (cm²·mg⁻¹)
FeNiCo/N-rGO	0.935	43.484
Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.134	6.248
FeNiCo ₂ /N-rGO	0.267	12.415
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	0.363	16.889

3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicada a HER y OER

3.3.1. Aplicación de corrección de caída óhmica (jR)

La corrección por caída óhmica (jR) se realiza con el objetivo de eliminar la contribución de la resistencia asociada, principalmente, al electrolito y otros componentes del sistema, como los contactos. Durante las mediciones electroquímicas, los sobrepotenciales obtenidos pueden estar sobreestimados, debido a que una fracción del potencial aplicado se pierde por la resistencia en la interfaz electrodo-electrolito. Por ello, se realiza una corrección parcial de la caída –que en esta tesis fue considerada de 90%–, la que permite aproximarse al comportamiento intrínseco del electrocatalizador en estudio, de forma más realista. De esta forma, los resultados presentados a continuación reflejan de una forma más precisa la actividad electrocatalítica de los electrocatalizadores evaluados. Cabe mencionar que no hay un sustento teórico para la selección del porcentaje de corrección, si no que se evalúa de forma empírica y, típicamente, va desde 75% hasta 100% [332], [333].

Las curvas j - V presentadas en las figuras 61 y 62 fueron corregidas por el factor jR_s al 90%, el cual es específico para cada material, obteniéndose los resultados de las tablas 36 y 37.

Tabla 36: Parámetros electroquímicos relevantes obtenidos de las curvas j - V de los electrocatalizadores estudiados para HER con compensación jR al 90%.

Electrocatalizador	η (V) @-10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Pendiente de Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	j_0 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	j @-0.3 V vs RHE ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
FeNiCoSe	0.462	343.24	$-4.34\cdot 10^{-1}$	-3.043
Fe ₂ NiCoSe	0.598	163.44	$-2.17\cdot 10^{-3}$	-0.532
FeNiCo ₂ Se	0.435	236.13	$-1.43\cdot 10^{-1}$	-2.661
Fe ₂ NiCo ₂ Se	0.505	202.26	$-3.50\cdot 10^{-2}$	-1.158
FeNiCo/N-rGO	0.342	124.02	$-1.76\cdot 10^{-2}$	-4.577
Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.359	99.87	$-2.60\cdot 10^{-3}$	-2.718
FeNiCo ₂ /N-rGO	0.391	105.09	$-1.94\cdot 10^{-3}$	-1.375

Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	0.356	98.95	-2.50·10 ⁻³	-2.630
Pt/C	0.187	143.11	-6.12·10 ⁻¹	-26.970

La aplicación de la corrección por caída óhmica al 90% genera una disminución del sobrepotencial requerido para iniciar la HER y aumenta la magnitud de la densidad de corriente a los potenciales objetivo. Si bien las pendientes de Tafel en su mayoría disminuyen, hay casos que deben ser tratados con moderación. El caso del Fe₂NiCoSe es de especial cuidado, ya que mientras en los demás electrocatalizadores la disminución de la pendiente de Tafel se mantuvo en el rango de 9-25 mV·dec⁻¹, su pendiente se redujo 227 mV·dec⁻¹, mientras su densidad de corriente de intercambio aumentó. Por otra parte, el Fe₂NiCo₂Se, que tiene un leve aumento en su pendiente de Tafel de 0.69 mV·dec⁻¹, que se considera despreciable. A pesar de las mejoras en las pendientes de Tafel en la familia de seleniuros, estos siguen mostrando valores extremadamente altos, no compatibles con un análisis cinético mediante Volmer-Heyrovsky-Tafel. Se presume que se deba a varios factores: (1) existen limitaciones de transporte de masa y difusión, al quedar burbujas de H₂ entre las cavidades de los electrocatalizadores [318]; (2) la cobertura de especies intermediarias en la superficie no es ideal como supone el análisis de Tafel, la cual es nula ($\theta \approx 0$) o total ($\theta \approx 1$), por lo que cambios simultáneos en la cobertura de especies al aumentar el sobrepotencial alteran la cinética, provocando desviaciones de los valores de las pendientes de Tafel de la idealidad [334], [335]; (3) pueden existir diferencias en el grosor de la capa de catalizador, a pesar del cuidado que se tuvo durante la preparación de los electrodos de trabajo; una capa gruesa magnifica las limitaciones de transporte de masa mencionadas anteriormente, lo que puede incrementar artificialmente el valor de la pendiente de Tafel [318]; y finalmente, (4) se podría generar una explicación en la teoría de Marcus-Hush-Chidsey (MHC), la cual analiza la cinética de transferencia de electrones en la superficie electrodo-electrolito desde fundamentos físicos y termodinámicos [336], [337]. Esta teoría sirve para explicar comportamientos que la ecuación de Butler-Volmer no puede, debido a que asume que el coeficiente de transferencia (α) es constante

(usualmente 0.5). La teoría MHC demuestra que dicho coeficiente varía en función del potencial aplicado¹¹. A medida que el sobrepotencial supera los valores donde la aproximación de Butler-Volmer es válida y se acerca a la energía de reorganización, la relación lineal de Tafel se rompe, lo que, en consecuencia, indica que a sobrepotenciales muy elevados la transferencia de electrones pierde sensibilidad frente al potencial y la velocidad de reacción se vuelve independiente del potencial aplicado, elevando el valor aparente de la pendiente de Tafel [338]. En tanto, los electrocatalizadores soportados en N-rGO muestran un comportamiento donde el paso limitante es el paso de Volmer (reacción 5).

En cuanto a la densidad de corriente de intercambio, los electrocatalizadores que tienen un mayor aumento en este parámetro son el FeNiCoSe y Pt/C, mientras que los demás electrocatalizadores disminuyen su valor.

En el caso de la OER, la tendencia es similar pero más homogénea. En general, todos los sobrepotenciales disminuyen, incluyendo los de los materiales soportados, que alcanzaron valores similares a los seleniuros. La densidad de corriente a 1.6 V vs RHE también aumentó –considerablemente en algunos casos– lo que sugiere que los electrocatalizadores son sensibles a los efectos de la resistencia del electrolito, incluido el RuO₂. En el caso de las densidades de corriente de intercambio, la mayoría disminuye su valor, respecto a lo reportado en las tablas 27 y 29. Sin embargo, en los electrocatalizadores FeNiCoSe y RuO₂ este parámetro aumenta su valor.

Tabla 37: Parámetros electroquímicos relevantes obtenidos de las curvas j-V de los electrocatalizadores estudiados para OER con compensación jR al 90%.

Electrocatalizador	η (V) @-10 mA·cm ⁻²	Pendiente de Tafel (mV·dec ⁻¹)	j_0 (mA·cm ⁻²)	j @1.6 V vs RHE (mA·cm ⁻²)
FeNiCoSe	0.359	54.63	$4.31 \cdot 10^{-6}$	16.894
Fe ₂ NiCoSe	0.370	53.28	$1.64 \cdot 10^{-6}$	13.269
FeNiCo ₂ Se	0.344	55.93	$9.75 \cdot 10^{-6}$	28.905
Fe ₂ NiCo ₂ Se	0.369	52.88	$1.93 \cdot 10^{-6}$	12.578
FeNiCo/N-rGO	0.386	62.08	$1.46 \cdot 10^{-5}$	8.069

¹¹ Define el coeficiente $\beta = 0.5 + F\eta/4\lambda$ donde F es la constante de Faraday, η es el sobrepotencial y λ es la energía de reorganización, que es la energía necesaria para distorsionar la molécula reactiva y su capa de solvatación circundante para que coincidan con la geometría del producto.

Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.352	64.89	5.29·10 ⁻⁵	17.919
FeNiCo ₂ /N-rGO	0.372	54.27	2.38·10 ⁻⁶	11.461
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	0.385	54.45	1.87·10 ⁻⁶	8.274
RuO ₂	0.250	66.04	2.06·10 ⁻³	96.344

En concordancia con los resultados cinéticos obtenidos, se procedió a evaluar el comportamiento de los electrocatalizadores que presentaron mejor comportamiento en HER y OER mediante EIS, con el fin de determinar qué procesos electroquímicos ocurren en cada sistema, tales como la resistencia del electrolito, influencia de la morfología superficial, comportamiento capacitivo y cinética de transferencia de carga. Para ello, los datos obtenidos fueron ajustados usando diferentes configuraciones de circuitos equivalentes, tanto en Matlab® como en ZView. El circuito equivalente que más se ajustaba, tanto para los datos de EIS para HER y OER, fue el de $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$, donde Q_1 y Q_2 corresponden a los elementos de fase constante CPE_1 y CPE_2 de la figura 67 [339]. En este circuito, la primera resistencia (R_s) pertenece a la resistencia de la solución, la segunda resistencia R_1 corresponde a la resistencia de la película de electrocatalizador (R_{pt}) y la tercera resistencia R_2 es la resistencia a la transferencia de carga a través de la doble capa (R_{ct}) [339], [340].

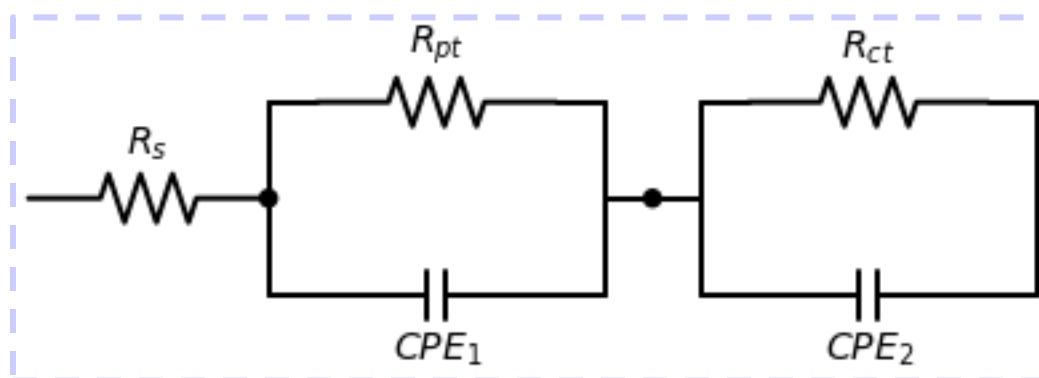


Figura 67: Circuito equivalente $R(RQ)(RQ)$ para el ajuste de los datos obtenidos por EIS.

3.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica en HER

De acuerdo con los resultados evidenciados en las curvas j-V de la figura 60 y el *ranking* de desempeño de la tabla 27, se empleó EIS para estudiar la cinética de transferencia de carga y fenómenos de transporte asociados a la reacción química de los electrocatalizadores con mejor actividad para HER.

En la tabla 38 se pueden encontrar los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los datos de EIS y ajustados mediante Matlab 2025b. En la zona de alta frecuencia los elementos dominantes son R_s , R_{pt} y CPE_1 los cuales se asocian a procesos interfaciales rápidos, relacionados con la capa electrocatalítica y su microestructura. Los demás elementos $-R_{ct}$ y CPE_2 se encuentran en la región de baja frecuencia, donde se evidencian fenómenos faradaicos asociados a la reacción química. Los parámetros α_1 y α_2 corresponden a los exponentes de sus respectivos CPE [341], [342], [343]. Estos exponentes provienen de la definición de impedancia del CPE, descrita por la ecuación 36:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{dl}(i\omega)^\alpha} \quad (36)^{12}$$

El parámetro R_s corresponde a la resistencia de la solución –en este caso, el electrolito de NaOH 1 M– y se observa poca dispersión en los valores reportados de los electrocatalizadores soportados en N-rGO. Estos valores fueron utilizados para realizar la corrección jR para los datos de las curvas j-V al 90% y se reportan más adelante.

Los otros elementos resistivos, como R_{pt} y R_{ct} corresponden a la resistencia debido a la rugosidad de la película de electrocatalizador y a la resistencia de transferencia de carga, respectivamente.

¹² En esta ecuación Q_{dl} es similar a la capacitancia de doble capa C_{dl} pero no es igual, ya que esta última se obtiene considerando el sistema como un capacitor ideal ($\alpha=1$), mientras que un CPE no es ideal, entonces $0 < \alpha < 1$. Se mide en $F \cdot s^{\alpha-1}$. La parte imaginaria está representada por i , mientras que ω es la frecuencia angular de la perturbación AC.

Tabla 38: Parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica (EIS) al modelo equivalente R(RQ)(RQ) para los electrocatalizadores estudiados en HER.

Material	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{pt} (\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_1 (\Omega^{-1} \cdot s^\alpha)$	$CPE_2 (\Omega^{-1} \cdot s^\alpha)$	α_1	α_2
FeNiCo/N-rGO	8.952	23.799	6.554	$3.214 \cdot 10^{-3}$	$3.214 \cdot 10^{-3}$	0.480	0.916
Fe ₂ NiCo/N-rGO	15.493	23.716	7.088	$7.239 \cdot 10^{-4}$	$7.239 \cdot 10^{-4}$	0.534	0.794
FeNiCo ₂ /N-rGO	9.704	25.157	3.283	$8.136 \cdot 10^{-4}$	$8.115 \cdot 10^{-4}$	0.534	0.882
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	12.51	20.199	3.052	$1.340 \cdot 10^{-3}$	$6.093 \cdot 10^{-4}$	0.421	0.816
Pt/C	10.842	34.109	4.670	$1.780 \cdot 10^{-5}$	$1.788 \cdot 10^{-5}$	0.995	0.758

La figura 68 presenta la gráfica de Nyquist de los electrocatalizadores estudiados mediante EIS para HER y la figura 69 presenta las curvas j-V corregidas de los electrocatalizadores de las familias de seleniuros y de los electrocatalizadores soportados en N-rGO. El que presenta menor resistencia a la transferencia de carga es el Fe₂NiCo₂/N-rGO, que es incluso menor a la del Pt/C, en las condiciones de estudio. Cabe notar que los materiales soportados en N-rGO superan al Pt/C en términos de resistencia de transferencia de carga, mientras que la resistencia a la solución es consistente en todas las muestras, lo que indica que la configuración de la celda y la conductividad del electrolito se mantuvieron estables durante las mediciones. Respecto a los valores de α_1 y α_2 , el electrocatalizador FeNiCo/N-rGO posee un valor de α_1 menor a 0.5, lo que indica que se trata de una superficie muy heterogénea y que su respectivo CPE tiende a un comportamiento resistivo [222]. Esto muestra que la respuesta a alta frecuencia es muy dispersa. A nivel atómico significa que la reacción en el electrodo no es un simple proceso de transferencia de electrones, sino que se acopla con procesos más complejos, como la ruptura o formación de enlaces químicos –como pueden ser los enlaces O-H– o también a un cambio en la capa de solvatación [344]. Sin embargo, a bajas frecuencias, el valor de α_2 tiende a 1, lo que indica un proceso más capacitivo. Similar resultado se obtuvo para el Fe₂NiCo₂/N-rGO, el cual posee el α_1 más bajo mientras que su α_2 se encuentra en un valor cercano a 1, con desviaciones de la idealidad. Tanto Fe₂NiCo/N-rGO como FeNiCo₂/N-rGO tienen un valor de α_1 de 0.534, lo que indica que su superficie es porosa o rugosa y que

no es uniforme [53]. Mientras tanto, el Pt/C se comporta casi como un capacitor ideal (0.995), lo que indica que posee una superficie más homogénea [345]. Respecto al valor de α_2 , los resultados muestran que los procesos en baja frecuencia todavía no son ideales y describen cierto grado de heterogeneidad superficial.

Los datos de α_2 permiten interpretar de mejor manera los resultados de R_{ct} obtenidos. Se observa que el electrocatalizador con menor resistencia a la transferencia de carga es $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$, aunque su valor de α_2 indica que el proceso posee desviaciones de la idealidad, probablemente debido a la heterogeneidad de su superficie. En el caso del $\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$ el valor de α_2 es cercano al del $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$, levemente menor, indicando que hay mayor heterogeneidad, aunque su R_{ct} es mayor, lo que se traduce en un proceso de transferencia de electrones más lento. $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$ presenta la R_{ct} más alta de los materiales soportados en N-rGO, además de un α_2 de 0.882 lo cual indica que su cinética, en general, es menos favorable. Por último, los resultados de $\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$ muestran valores de α_2 que indican una alta homogeneidad de su superficie, aunque una R_{ct} similar a la de los otros electrocatalizadores soportados en N-rGO, mientras que el Pt/C posee la R_{ct} más alta, lo cual es un resultado inusual para un electrocatalizador altamente activo para HER.

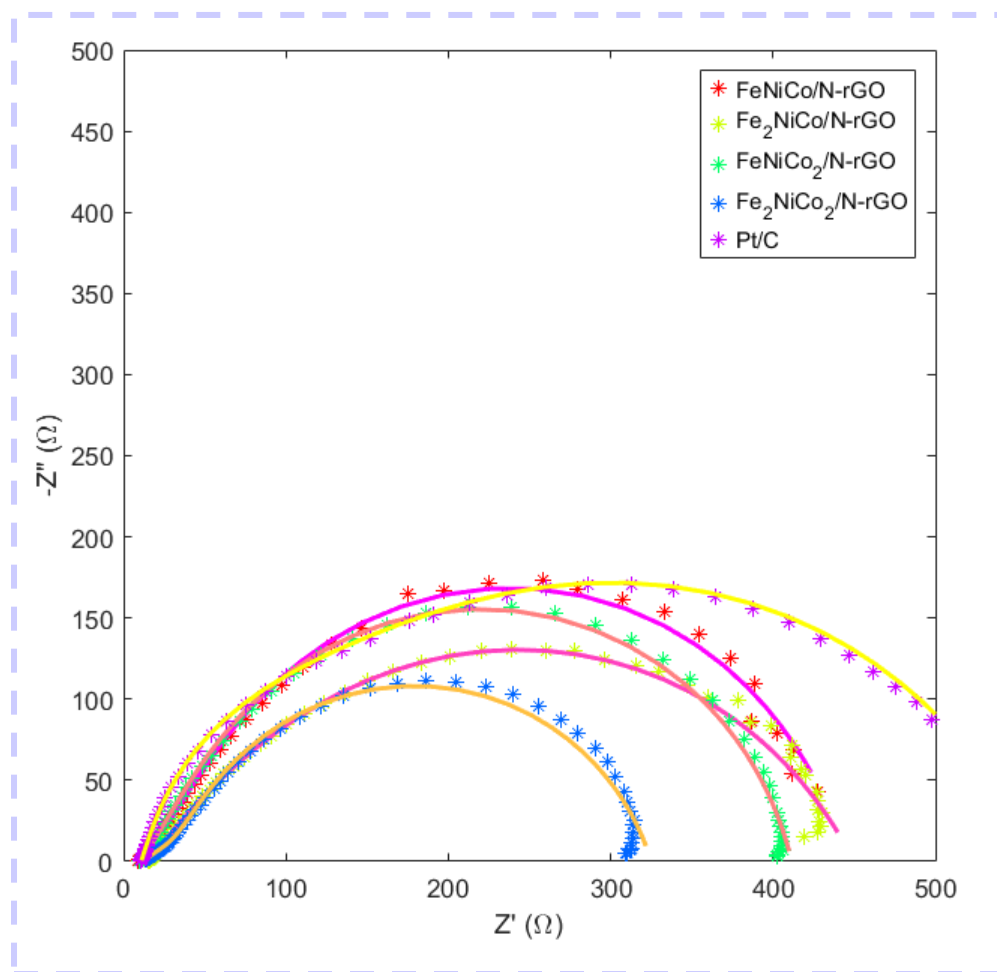


Figura 68: Gráfica de Nyquist de los electrocatalizadores soportados en N-rGO en la HER.

Para poder interpretar correctamente los resultados del gráfico de Nyquist, se analizaron también los gráficos de Bode (Anexo 9). Estos gráficos muestran solo un proceso electroquímico en todos los electrocatalizadores, lo que podría indicar que el circuito $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ está sobre parametrizando los sistemas. Sin embargo, al observar las frecuencias características (Anexo 10), las separaciones entre cada proceso son pequeñas, lo cual no permite visualizar ambos como picos diferenciados en el gráfico de Bode. Más bien, se trata de procesos superpuestos y por ello se observa como un único mínimo ancho. La separación entre las frecuencias características de alta y baja frecuencia indica que estos procesos

están, efectivamente, superpuestos, ya que sus valores son menores a dos y las constantes de tiempo son bastante similares [53], [343].

Los resultados de EIS muestran que las pendientes de Tafel de los electrocatalizadores soportados en N-rGO son menores que en los resultados presentados sin compensación jR . La resistencia óhmica total, es decir, la resistencia que engloba la resistencia del electrolito, el sustrato y las conexiones del equipo, afectan al sistema dificultando los procesos de polarización, por lo que separar cuantitativamente esta resistencia de la resistencia a la transferencia de carga permite evaluar la verdadera actividad electrocatalítica [346]. Este paso de corrección es indispensable para que las mediciones reflejen la termodinámica y cinética reales en la interfaz electrodo-electrolito, en lugar de estar enmascaradas por las limitaciones de transporte. En la tabla 39 se resumen los parámetros de los mejores cinco electrocatalizadores de acuerdo con la ponderación descrita anteriormente y aplicada en este estudio. El orden de los electrocatalizadores según actividad se modificó respecto al presentado en la tabla 28.

Tabla 39: Top 5 mejores electrocatalizadores en base a sus parámetros (ponderación de $0.3E_{\text{onset}} + 0.4\text{Pendiente de Tafel} + 0.3j_0$) para HER con compensación del 90% iR .					
Lugar	Electrocatalizador	η (V) @10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Pendiente de Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	j @ -0.3 V vs RHE ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Puntaje
1	Pt/C	0.187	143.11	-26.97	0.913
2	FeNiCo/N-rGO	0.342	124.02	-4.58	0.418
3	Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.356	98.95	-2.63	0.414
4	Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	0.359	99.87	-2.72	0.414
5	FeNiCo ₂ /N-rGO	0.391	105.09	-1.37	0.391

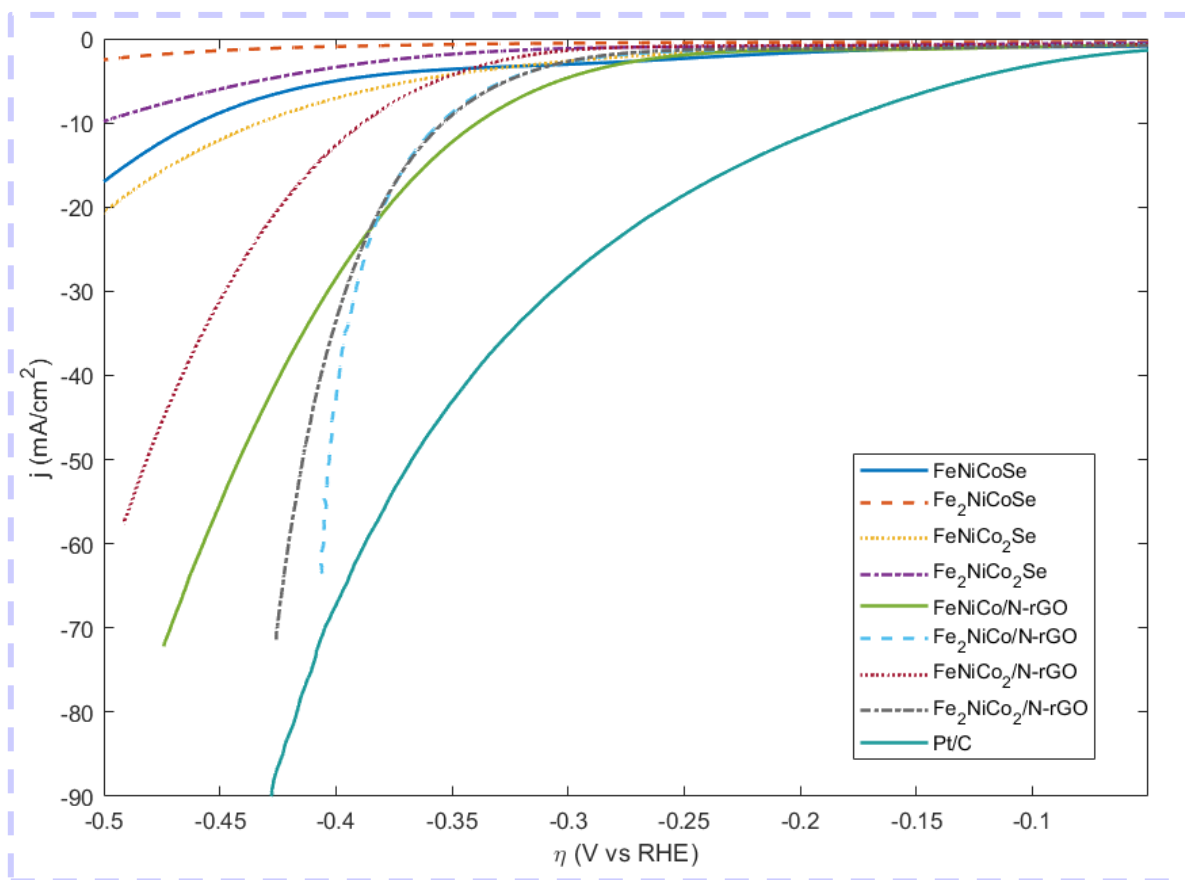


Figura 69: Curvas j-V para la HER de electrocatalizadores soportados en N-rGO y seleniuros a 1600 rpm en NaOH 1 M con corrección de 90% jR

3.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica en OER

De igual forma, con los resultados de las curvas j-V de la figura 61 y el *ranking* de desempeño de la tabla 29, se empleó EIS para estudiar la cinética de transferencia de carga y fenómenos de transporte asociados a la reacción química de los electrocatalizadores con mejor actividad para OER. Para este caso, solo se incluyó a los cuatro seleniuros, por presentar bajas pendientes de Tafel. La tabla 40 resume los resultados más importantes obtenidos a partir de la EIS y la figura 70 muestra las gráficas de Nyquist.

De los resultados obtenidos, se puede observar que los valores de R_{pt} de los electrocatalizadores de Fe-Ni-Co-Se no son homogéneos y tampoco comparables

a la R_{pt} del electrocatalizador *benchmark* –salvo por el $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$ que dio un valor similar–, e indicando que los procesos a altas frecuencias exhiben comportamientos resistivos, evidenciado en los valores de sus exponentes α_1 . Por el contrario, a bajas frecuencias, los procesos son más capacitivos, por ello presentan valores de R_{ct} más elevados, especialmente el Fe_2NiCoSe y los valores de α_2 son más cercanos a 1, acercándose al comportamiento de un capacitor ideal [345]. Para este comportamiento hay dos explicaciones plausibles: por un lado, están las características morfológicas de los electrocatalizadores, en donde la porosidad y rugosidad interna del electrodo provoca procesos distribuidos y heterogeneidades en la corriente, lo que entrega un valor de α cercano a 0.5 [53], [345], [347]; por el otro lado, con un valor de α cercano a 1, como en el caso de los procesos a baja frecuencia presentados, el electrocatalizador presenta el comportamiento de un capacitor ideal, indicando que su superficie es lisa y/o uniforme a nivel molecular o nanométrico. Sin embargo, la interpretación para valores de α_2 como el del Fe_2NiCoSe es que existe un comportamiento predominantemente capacitivo, pero con desviaciones respecto a la idealidad producto de la rugosidad superficial o falta de homogeneidad química [345].

Tabla 40: Parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de impedancia electroquímica (EIS) al modelo equivalente $R(RQ)(RQ)$ para los electrocatalizadores estudiados en OER.

Material	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{pt} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_1 (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha)$	$\text{CPE}_2 (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha)$	α_1	α_2
FeNiCoSe	11.132	47.314	32.075	$1.197 \cdot 10^{-4}$	$1.761 \cdot 10^{-3}$	0.659	0.813
Fe_2NiCoSe	14.134	384.580	16.373	$2.843 \cdot 10^{-4}$	$2.232 \cdot 10^{-4}$	0.666	0.770
FeNiCo_2Se	11.857	27.853	4.537	$2.844 \cdot 10^{-4}$	$9.369 \cdot 10^{-4}$	0.607	0.846
$\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$	8.292	20.946	10.796	$1.884 \cdot 10^{-3}$	$7.223 \cdot 10^{-3}$	0.553	0.870
RuO_2	14.335	19.432	10.028	$1.561 \cdot 10^{-2}$	$1.994 \cdot 10^{-3}$	0.500	0.953

En el caso del electrocatalizador $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$, se observan valores de R_{pt} y R_{ct} muy similares a los del RuO_2 . Los exponentes α_1 y α_2 revelan que, a bajas frecuencias, ambos muestran un comportamiento que tiende a la idealidad, aunque hay una tendencia hacia la resistividad a altas frecuencias, propio de electrodos porosos [53]. El electrocatalizador con la R_{ct} más alta es el Fe_2NiCoSe ,

el cual supera varias veces a los de los demás electrocatalizadores. Le siguen el FeNiCoSe y FeNiCo₂Se, los cuales fueron los electrocatalizadores con mejor desempeño electroquímico inicialmente. El orden decreciente de R_{ct} es Fe₂NiCoSe < FeNiCoSe < FeNiCo₂Se < Fe₂NiCo₂Se < RuO₂.

Para complementar estos resultados, se realizó un análisis a las gráficas de Bode y las constantes de tiempo (τ) asociadas a los procesos a alta y baja frecuencia (Anexos 11 y 12). Los resultados muestran que, en general, los electrocatalizadores de seleniuros presentan dos procesos distinguibles, mientras que el RuO₂ solo presenta un proceso distinguible (un único pico en el gráfico de Bode). El FeNiCoSe presenta la mayor resistencia asociada al proceso de alta frecuencia (R_{pt}), con una frecuencia característica de ~ 13.3 Hz y constante de tiempo de ~ 0.01 s, lo que indica que, aunque el proceso superficial presenta una resistencia elevada, su escala temporal no es particularmente lenta; en el proceso de baja frecuencia (R_{ct}) su constante de tiempo es de ~ 1.2 s y la separación entre ambos procesos es de 2.01 décadas, lo cual permite ver con claridad la ocurrencia de dos procesos en el gráfico de Bode. Por su parte, Fe₂NiCoSe presenta una R_{pt} menor que la del FeNiCoSe y una constante de tiempo de ~ 0.017 s, lo que indica que este proceso tiene una respuesta un poco más lenta. Sin embargo, a bajas frecuencias se encuentra el valor más alto de R_{ct} entre los seleniuros, con una constante de tiempo similar a la del FeNiCoSe (~ 1.29 s) y una separación de procesos de 1.89 décadas. Esto indica que los procesos están diferenciados, aunque ligeramente superpuestos, lo cual se observa en el gráfico de Bode. En tanto, el FeNiCo₂Se presenta el comportamiento más favorable del conjunto de seleniuros. Posee la menor R_{pt} de entre los electrocatalizadores de seleniuros, lo que indica que la resistencia de la película catalítica es baja, además de que su respuesta es considerablemente más rápida, de acuerdo con la constante de tiempo para el proceso a alta frecuencia (~ 0.0014 s). A pesar de no presentar la R_{ct} más baja, su constante de tiempo del proceso a baja frecuencia es la más pequeña, lo que indica que posee la respuesta más rápida de esta familia de electrocatalizadores. En cuanto a la separación entre procesos, estos se

desarrollan a escalas temporales diferenciables, que se aprecian bien en el gráfico de Bode (2.35 décadas).

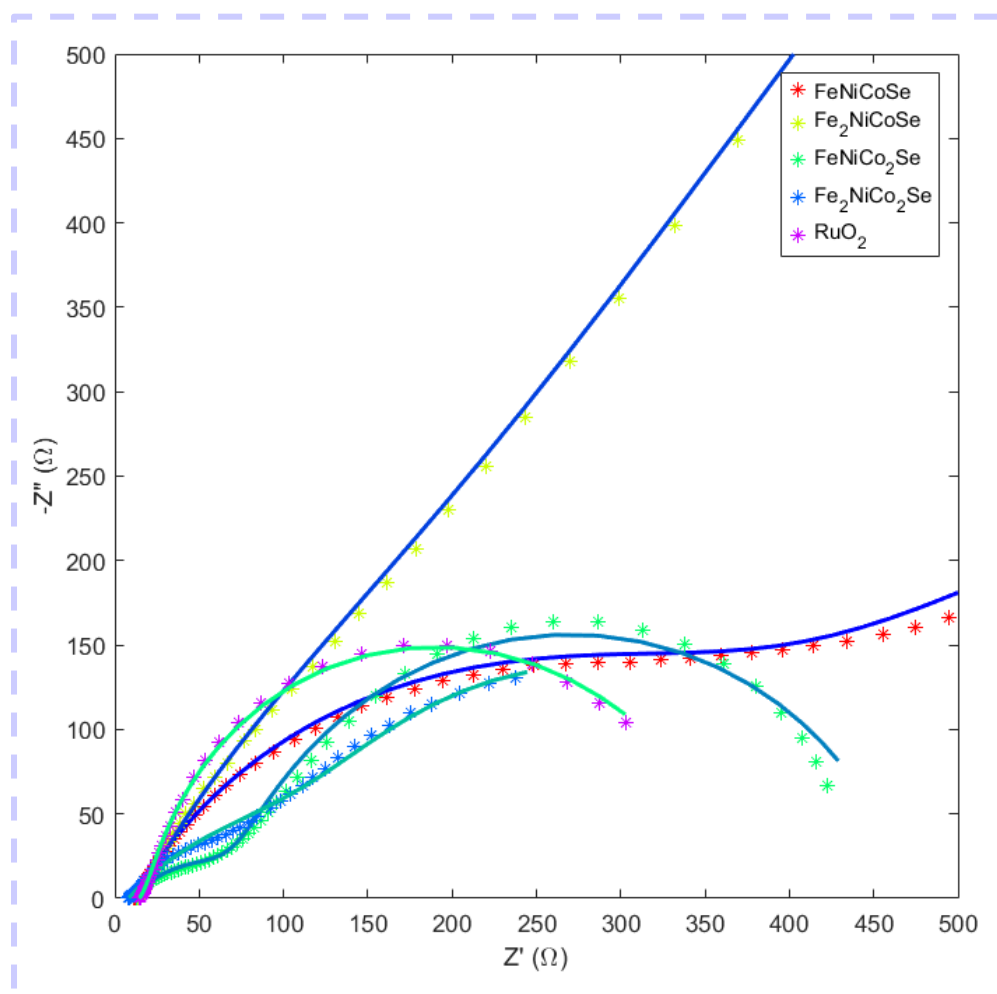


Figura 70: Gráficas de Nyquist de los electrocatalizadores de seleniuros para la OER.

En el caso del $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$, se presenta una R_{pt} relativamente baja con una constante de tiempo de ~ 0.11 s, mayor que en los demás seleniuros, lo que sugiere que, aunque la resistencia de la película no es considerablemente alta, el proceso a alta frecuencia ocurre de manera más lenta. Posee la R_{ct} más baja de la familia de los seleniuros, aunque su constante de tiempo a baja frecuencia es la más alta (~ 2.4 s) y su frecuencia característica es más baja que en los electrocatalizadores anteriores. Esto se debe a que la constante de tiempo

depende de la resistencia y de la respuesta capacitiva. En el caso particular del $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$, el valor del CPE_2 es el más alto, lo que indica un aumento en la capacitancia del sistema y, por ende, del valor de la constante de tiempo. Finalmente, el RuO_2 posee un solo pico (mínimo) ancho, lo que puede indicar que solo ocurre un proceso o que los dos procesos que ocurren están solapados, en base a los valores de sus constantes τ [53], [343].

A partir de las mediciones de EIS se realizó una corrección por caída óhmica de los datos de las curvas j - V utilizando la resistencia del electrolito R_s al 90%. De esta forma, se obtuvieron los resultados del nuevo *ranking* de electrocatalizadores de la tabla 41 y la figura 71. La tendencia y el orden de los electrocatalizadores se mantuvo y hubo correcciones menores a las pendientes de Tafel y el sobrepotencial.

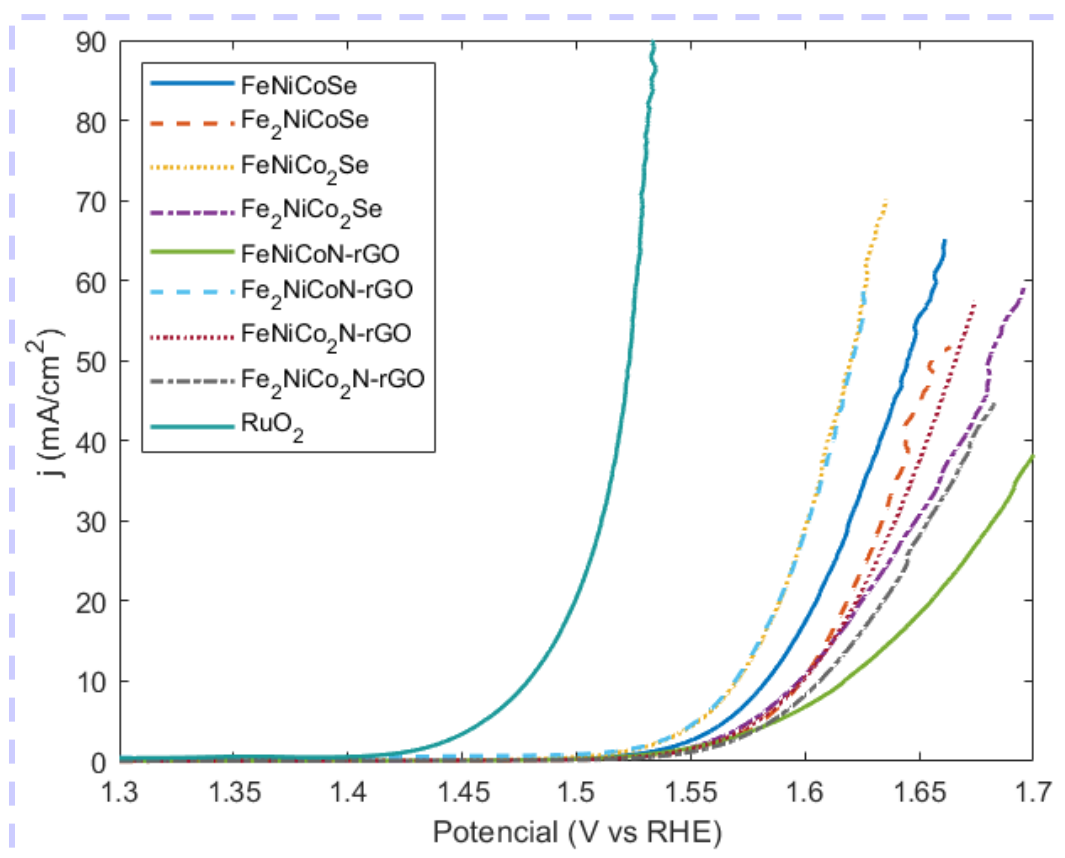


Figura 71: Curvas j - V para la OER de electrocatalizadores de seleniuros a 1600 rpm en NaOH 1 M con corrección de 90% jR

En cuanto al *ranking* elaborado acorde a su actividad en OER para los electrocatalizadores, tanto de los seleniuros como soportados en N-rGO, se observaron cambios en el orden original, ya que dentro de los mejores aparece el Fe₂NiCo/N-rGO, mientras que antes el que aparecía con mejor actividad era el FeNiCo₂/N-rGO. Aun así, con la corrección aplicada, la pendiente de Tafel de los electrocatalizadores sintetizados es menor a la del RuO₂, lo que indica una cinética favorecida para la OER, aunque no desarrollan densidades de corriente elevadas ni comparables al *benchmark*. También, el sobrepotencial en el RuO₂ sigue siendo el más bajo, mientras que el electrocatalizador sintetizado con mejor actividad está 91 mV por encima de su valor y desarrolla, aproximadamente, un tercio de su densidad de corriente a 1.6 V vs RHE.

Tabla 41: Top 5 mejores electrocatalizadores en base a sus parámetros (ponderación de 0.3E _{onset} + 0.4P _{pendiente de Tafel} + 0.3j ₀) para OER con compensación del 90% iR.					
Lugar	Electrocatalizador	η (V) @10 mA·cm⁻²	Pendiente de Tafel (mV·dec⁻¹)	j@1.6 V vs RHE (mA·cm⁻²)	Puntaje
1	RuO ₂	0.250	65.88	96.34	0.843
2	FeNiCo ₂ Se	0.341	54.97	29.21	0.282
3	Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.340	55.79	28.51	0.271
4	FeNiCoSe	0.354	53.42	17.40	0.196
5	Fe ₂ NiCo ₂ Se	0.368	52.89	10.83	0.167

3.4. Pruebas de durabilidad aceleradas (ADT)

Para obtener información sobre la durabilidad de los mejores electrocatalizadores estudiados en cada reacción: FeNiCo/N-rGO en HER y FeNiCo₂Se en OER; se realizaron pruebas de durabilidad aceleradas (ADT) y se evaluaron los cambios después de 5000 ciclos de voltametría cíclica. La HER se midió en el rango de -1.0 a -1.4 V vs Ag/AgCl saturado, mientras que la OER se midió en el rango de 0.2 a 0.6 V vs Ag/AgCl saturado.

En la figura 72 se observan los cambios en las curvas de voltametría cíclica del electrocatalizador FeNiCo/N-rGO en comparación al *benchmark* para la HER. En el caso de FeNiCo/N-rGO hay un leve desplazamiento desde el primer ciclo al

ciclo 5000, lo que se refleja en una leve disminución de su densidad de corriente a -0.3 V vs RHE, desde -2.956 mA·cm⁻² a -2.669 mA·cm⁻². En el Pt/C se observa una disminución un poco más marcada, que se evidencia en la pérdida de un 13.88% de su densidad de corriente inicial, desde -10.477 mA·cm⁻² a -9.023 mA·cm⁻².

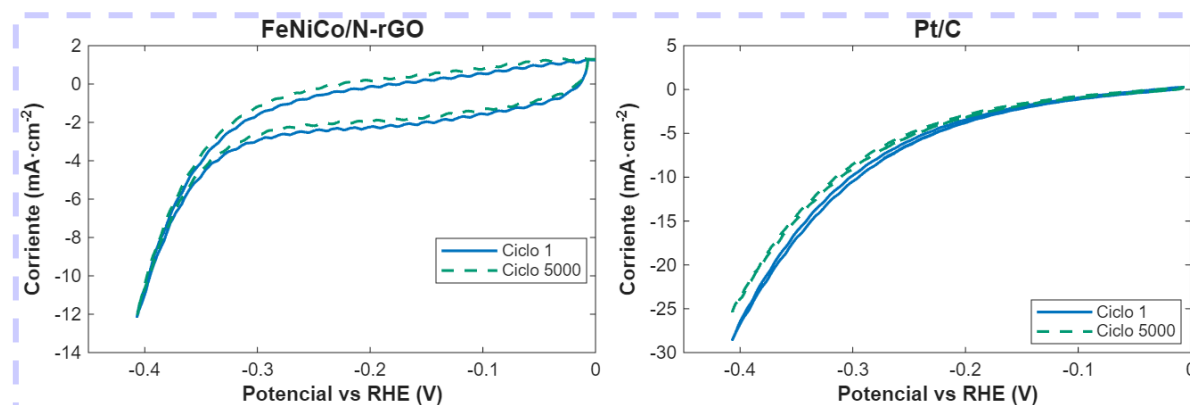


Figura 72: Gráficas de voltametría cíclica de los electrocatalizadores FeNiCo/N-rGO y Pt/C en pruebas de durabilidad aceleradas en el rango de HER.

En el caso del FeNiCo₂Se, la figura 73 muestra la comparación en las pruebas de durabilidad acelerada con el electrocatalizador RuO₂. Se observan pocos cambios en las curvas del FeNiCo₂Se, lo que es corroborado por la pérdida de tan solo 6.87% de su corriente inicial, a un potencial de 1.6 V vs RHE. En cambio, en el RuO₂ sí se observa un cambio importante en sus gráficas del ciclo 1 y ciclo 5000, donde la densidad de corriente a 1.6 V vs RHE pasa de 120.062 mA·cm⁻² a 91.396 mA·cm⁻², lo que significa una pérdida de un 23.88% de su densidad de corriente inicial.

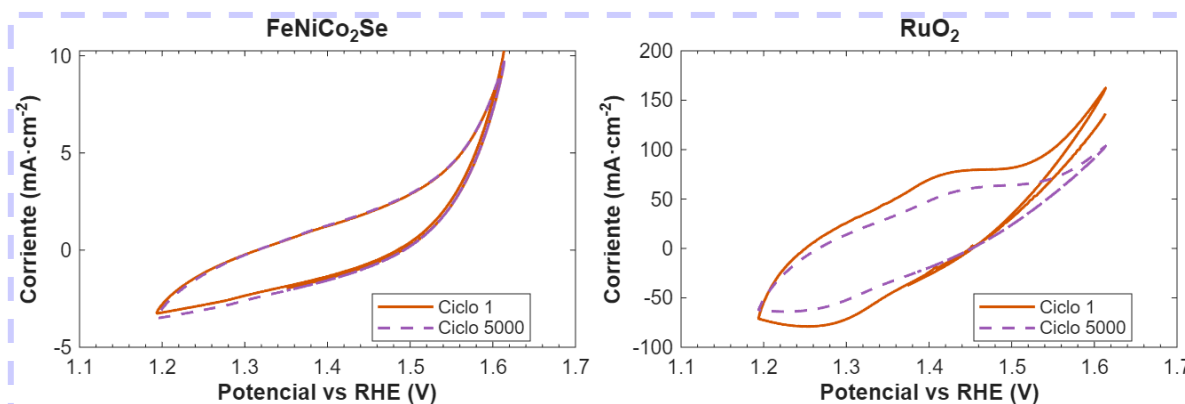


Figura 73: Gráficas de voltametría cíclica de los electrocatalizadores FeNiCo₂Se y RuO₂ en pruebas de durabilidad aceleradas en el rango de OER.

Estas pruebas reflejan que, a pesar de desarrollar densidades de corriente mucho más bajas que los electrocatalizadores *benchmark*, los electrocatalizadores sintetizados son más estables, lo que puede ser beneficioso a largo plazo en condiciones de operación reales. Sin embargo, que no alcancen densidades de corriente altas es un factor por considerar para las futuras mejoras que se realicen en la preparación de este tipo de electrocatalizadores ya que, actualmente, no estarían siendo realmente competitivos para aplicaciones a nivel industrial.

4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

De forma de complementar los análisis practicados a los electrocatalizadores estudiados, se realizó la caracterización mediante XPS de los mejores dos electrocatalizadores sintetizados para cada reacción, en base a su desempeño global. Así, se estudiaron el FeNiCo/N-rGO y Fe₂NiCo₂/N-rGO en HER, y el FeNiCoSe y FeNiCo₂Se en OER. Esta caracterización permitió estudiar en profundidad los electrocatalizadores con mejor desempeño electroquímico y

comprender su estado químico superficial, en su estado inicial, esto es, antes de la evaluación electroquímica. Cabe mencionar que se detectó carbono en todas las muestras, lo cual es una contaminación inevitable durante el análisis [348], además del oxígeno proveniente tanto de la cinta como de oxidación parcial de la muestra. Los valores de referencia para la determinación de las posiciones de los picos y los desdoblamientos espín-órbita fueron obtenidos desde el *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [186].

4.1. FeNiCoSe

El análisis por XPS entregó información valiosa sobre los estados de oxidación de los metales de transición y el entorno químico del Se que podrían facilitar una explicación para su comportamiento electroquímico.

El espectro de alta resolución del Fe 2p se encuentra en la figura 74.a y muestra dos picos bien definidos, que corresponden a los orbitales Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2}. La deconvolución evidencia tres picos en cada orbital, que corresponden a las especies Fe⁰ (707.51 eV y 720.71 eV), Fe²⁺ (709.10 eV y 722.66 eV) y Fe³⁺ (710.61 eV y 724.56 eV). El desdoblamiento espín-órbita calculado fue de 13.19 eV, que es muy cercano valor de referencia reportado en literatura para el Fe metálico (13.1 eV) [186]. Durante el refinamiento de Rietveld no se detectaron especies oxidadas de Fe (como seleniuros u óxidos). Sin embargo, de acuerdo con el mapeo elemental realizado mediante EDS, existe una cantidad pequeña de oxígeno en la muestra, que puede estar formando óxidos lo que, sumado a la oxidación superficial de la muestra, puede dar origen a estos picos.

Un comportamiento similar ocurre con el espectro de alta resolución del Ni 2p (figura 74.b), donde se observan los dos picos en 851.33 eV y 868.69 eV correspondientes al Ni metálico, con un desdoblamiento espín-órbita de 17.36 eV. Este valor es ligeramente mayor que el encontrado en literatura – cuyo valor es 17.27 eV [186], lo que sugiere un cambio en el entorno químico del Ni,

probablemente asociado a su incorporación en la matriz de $\text{Fe}_{1.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{1.0}$, identificada durante el refinamiento de Rietveld. También, hay presencia de Ni^{2+} , identificable por los picos en 854.20 eV y 871.80 eV.

En tanto, el Co 2p (figura 74.c) muestra un desdoblamiento espín-órbita de 15.28 eV, lo cual es 0.31 eV mayor al valor teórico reportado (14.97 eV). En este caso, es razonable esperar variaciones en el entorno químico del Co, ya que durante el refinamiento se detectó la fase Co_9Se_8 . En consecuencia, la deconvolución de los picos de Co 2p_{3/2} (778.15 eV, 779.99 eV y 781.79 eV) y Co 2p_{1/2} (793.43 eV, 795.20 eV y 796.744 eV) muestra contribuciones múltiples, que pueden asociarse a las especies Co^0 , Co^{2+} y Co^{3+} . Estos valores de energía de ligadura son concordantes con los valores de referencia reportados en literatura [186].

Por último, la deconvolución del espectro de alta resolución del Se 3d (figura 74.d) supuso bastantes dificultades, debido al solapamiento con los orbitales 3p del Fe, Ni y Co. Posee un desdoblamiento de espín-órbita aproximado de 0.86 eV, que coincide con el valor teórico reportado, ubicando los picos de Se 3d_{5/2} en 53.14 eV y de Se 3d_{3/2} 53.99 eV, lo que indica un buen ajuste e indexación de los picos asociados al Se en la superficie del electrocatalizador. El desplazamiento de los picos del Se hacia energías de enlace más bajas, mientras los metales experimentan desplazamientos de sus picos hacia energías de enlace más altos, es un indicador de la formación de seleniuros [86], [349].

La tabla 42 resume la composición elemental por especies en el electrocatalizador FeNiCoSe. Para el análisis, se excluyó la contribución del oxígeno y la del carbono, debido a que su presencia puede deberse a factores externos, como la cinta de soporte y/u oxidación parcial. Los resultados obtenidos difieren de las composiciones determinadas por otras técnicas de caracterización. Estos se atribuyen a las características propias de cada técnica ya que XPS es una técnica superficial [350]. Por su parte, el análisis de Rietveld entrega información de las fases cristalinas detectables por XRD, pero no modela las fases amorfas utilizando celdas unitarias cristalográficas estándares, sino que su presencia requiere de un procesamiento adicional de la línea base mediante métodos empíricos o semi-

empíricos [351]. Por último, el análisis por EDS analiza un volumen mucho mayor ya que la penetración del haz de electrones es de varias micras dentro del material [352]. En consecuencia, es esperable encontrar variaciones en los resultados, especialmente en electrocatalizadores multimetálicos que podrían ser propensos a la oxidación, segregación elemental o enriquecimiento superficial de ciertas especies. Esto podría explicar, también, la mayor cantidad de especies oxidadas que las que se detectaron en el análisis de Rietveld, en comparación a las fases metálicas puras de los elementos Fe, Ni y Co.

Tabla 42: Composición elemental (porcentaje atómico) de las especies presentes en la muestra FeNiCoSe, obtenida mediante análisis XPS.			
Orbital	Especie	Concentración (at.%)	Concentración total elemental (at.%)
Fe 2p _{3/2}	Fe ⁰	10.49%	30.08%
	Fe ²⁺	48.03%	
	Fe ³⁺	41.48%	
Ni 2p _{3/2}	Ni ⁰	15.20%	33.80%
	Ni ²⁺	84.80%	
Co 2p _{3/2}	Co ⁰	32.96%	20.93%
	Co ²⁺	40.88%	
	Co ³⁺	26.16%	
Se 3d	Se ²⁻	100%	15.19%

4.2. FeNiCo₂Se

El análisis por XPS del electrocatalizador FeNiCo₂Se se realizó de manera similar al del FeNiCoSe, sin considerar la contribución del carbono y oxígeno presentes en la muestra.

El espectro de alta resolución del Fe 2p (figura 75.a) muestra los orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} deconvolucionados en tres contribuciones. Los picos ubicados en 708.25 eV y 721.86 eV se asignan al Fe⁰, presentando un desdoblamiento espín-órbita de 13.61 eV, el cual es 0.51 eV mayor valor teórico reportado en literatura [186]. Los

picos en 709.93 eV y 723.45 eV se asignan al Fe^{2+} , mientras que los picos en 711.78 eV y 724.92 eV se asignan al Fe^{3+} .

Por su parte, el espectro de alta resolución del Ni 2p (figura 75.b) presenta picos en 853.24 eV y 870.88 eV, asociados a la especie Ni^0 , con un desdoblamiento espín-órbita de 17.64 eV, mayor al valor teórico de 17.27 eV. Las contribuciones en 854.77 eV y 874.05 corresponden a la especie Ni^{2+} mientras que las señales en 856.15 eV y 872.47 eV se asignan a la especie Ni^{3+} .

En el caso del espectro de alta resolución del Co 2p (figura 75.c), igualmente, se identifican tres especies: Co^0 (778.26 eV y 793.71 eV), Co^{2+} (779.81 eV y 795.24 eV) y Co^{3+} (781.06 eV y 796.61 eV) con un desdoblamiento espín-órbita de 15.45 eV, lo cual mayor al valor teórico del Co (14.97 eV).

Finalmente, el espectro de alta resolución del Se 3d (figura 75.d), al igual que en el electrocatalizador FeNiCoSe , requirió la deconvolución considerando las contribuciones del Se además de las señales superpuestas de los orbitales 3p del Fe, Ni y Co. Los picos en 53.58 eV y 54.41 eV corresponden a los orbitales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ del Se, y su desdoblamiento espín-órbita es de 0.83 eV es ligeramente menor al valor reportado en literatura [186]. También, se advierte la presencia de especies de Se oxidadas en baja proporción a una energía de ligadura de 58.53 eV.

La tabla 43 resume la composición elemental por especies en el electrocatalizador FeNiCo_2Se . El análisis fue similar al de FeNiCoSe , excluyendo la contribución del C 1s y O 1s provenientes de la cinta y otros tipos de contaminación durante la manipulación de la muestra. Los resultados obtenidos, al igual que en el FeNiCoSe , difieren de los obtenidos por otras técnicas, aunque sí se observa una mayor concentración de Co, lo cual es consistente con las condiciones de síntesis del electrocatalizador, aunque no corresponde exactamente a la estequiometría usada.

Tabla 43: Composición elemental (porcentaje atómico) de las especies presentes en la muestra FeNiCo₂Se, obtenida mediante análisis XPS.

Orbital	Especie	Concentración (at.%)	Concentración total elemental (at.%)
Fe 2p _{3/2}	Fe ⁰	22.05%	20.58%
	Fe ²⁺	46.16%	
	Fe ³⁺	31.79%	
Ni 2p _{3/2}	Ni ⁰	50.51%	23.95%
	Ni ²⁺	35.39%	
	Ni ³⁺	14.10%	
Co 2p _{3/2}	Co ⁰	46.49%	38.82%
	Co ²⁺	29.33%	
	Co ³⁺	24.18%	
Se 3d	Se ²⁻	89.79%	16.65%
	Se ⁴⁺	10.21%	

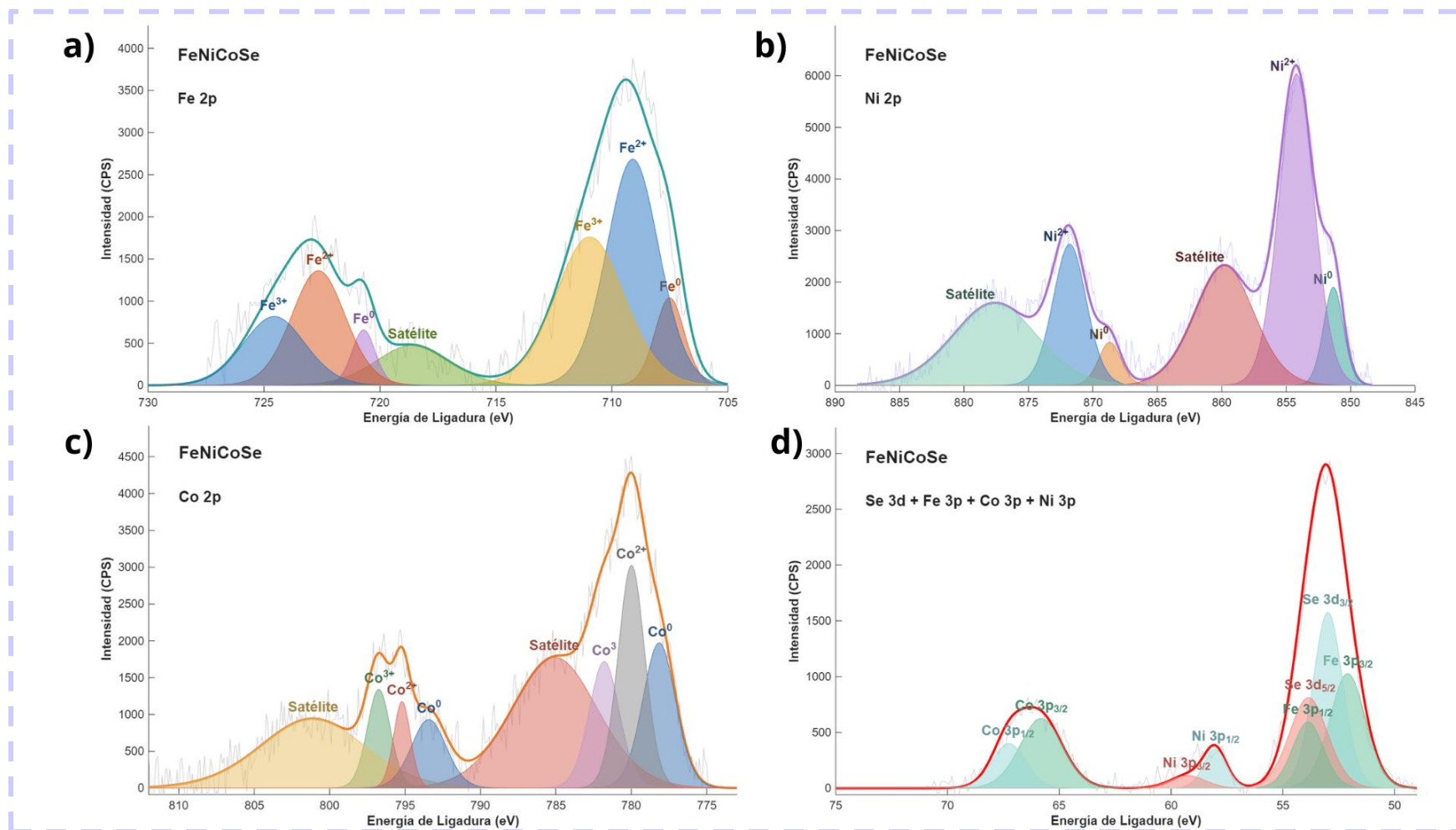


Figura 74: Espectros de alta resolución de a) Fe 2p, b) Ni 2p, c) Co 2p y d) Se 3d del electrocatalizador FeNiCoSe.

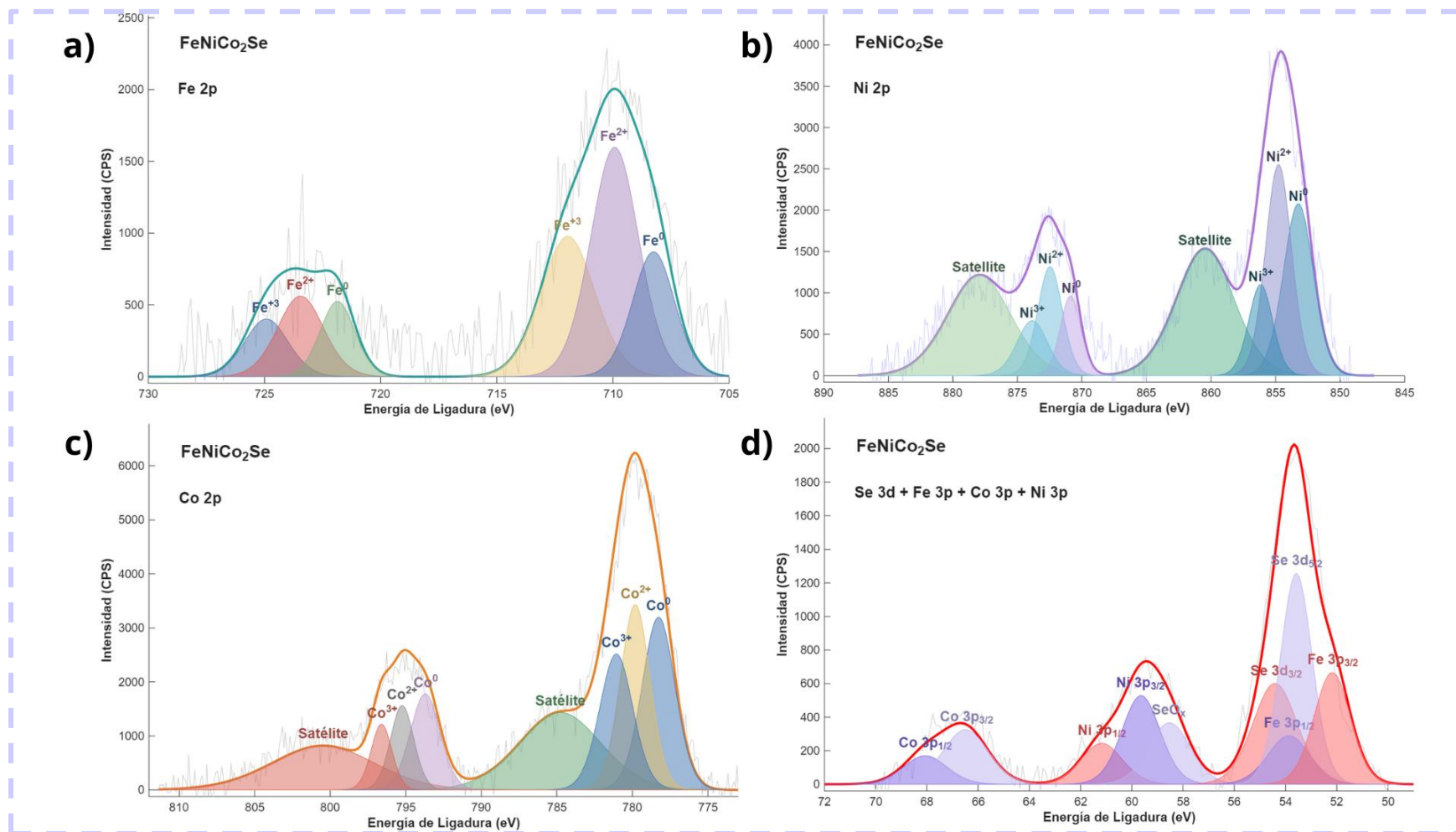


Figura 75: Espectros de alta resolución de a) Fe 2p, b) Ni 2p, c) Co 2p y d) Se 3d del electrocatalizador FeNiCo₂Se.

4.3. FeNiCo/N-rGO

El espectro de alta resolución de Fe 2p + Co LMM (figura 76.a) incluye la línea Auger $L_2M_{23}M_{45}$ ($1P$) del Co cerca de 713 eV. Los picos en 709.43 eV y 723.19 eV se asignan a especies Fe^{2+} , mientras que las contribuciones en 711.35 eV y 725.28 eV corresponde a especies Fe^{3+} . El desdoblamiento espín-órbita calculado es de 13.76 eV, valor que se encuentra 0.16 eV por sobre lo reportado en literatura para Fe_2O_3 .

Por su parte, el espectro de alta resolución del Ni 2p (figura 76.b), presenta los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ deconvolucionados en dos picos en 854.21 eV y 871.94 eV, los cuales se asignaron a especies Ni^{2+} . Adicionalmente, las contribuciones en 871.94 eV y 873.30 eV se asignaron a las especies Ni^{3+} . El desdoblamiento espín-órbita obtenido es de 17.73 eV, aproximadamente 0.24 eV por encima del valor de referencia reportado para NiO. Sin embargo, se han reportado valores de desdoblamiento incluso más altos para el Ni [96], [353], [354].

En tanto, el espectro de alta resolución del Co 2p + Fe LMM (figura 76.c) incluye la línea Auger $L_3M_{45}M_{45}$ del Fe, ubicada en torno a 784 eV. Los picos en 779.49 eV y 795.11 eV se asignan al Co^{2+} , mientras que los picos en 780.50 eV y 796.71 eV corresponden al Co^{3+} , posiblemente asociadas a las especies Co-N [95], [102], [355]. El desdoblamiento espín-órbita se calculó en 15.62 eV, lo cual es 0.42 eV más alto que el valor reportado en literatura para el Co en el CoO [186].

El espectro de alta resolución del C 1s (figura 76.d) se descompuso en cinco contribuciones principales, correspondientes a carburos (283.10 eV), enlaces C-C (284.21 eV y 284.80 eV), C-N (285.73 eV) y C-O en grupos funcionales éter (286.87 eV) y grupos funcionales -COOH (288.57 eV) [96].

El espectro de alta resolución del O 1s (figura 76.e) se descompone en tres contribuciones, asignadas a enlaces metal-oxígeno (529.79 eV), oxígeno asociado a especies Fe_2O_3 (530.82 eV), lo que sugiere la formación de óxidos metálicos superficiales, y una componente asociada a especies N-O (533.61 eV).

Finalmente, el espectro de alta resolución del N 1s (figura 76.f) muestra picos en 398.45 eV, 399.76 eV y 400.77 eV, que se pueden asociar a las configuraciones de nitrógeno piridínico, pirrólico y grafitico, respectivamente [356], [357], [358]. Se observan leves desplazamientos hacia valores de energías de enlace más bajos, lo que sugiere un entorno menos electronegativo debido a la transferencia de electrones desde los átomos metálicos adyacentes, los cuales, a su vez, presentan un desplazamiento hacia mayores energías de enlace.

A pesar de no detectarse claramente enlaces tipo M-N_x en el espectro de alta resolución del N, la electronegatividad de nitrógeno (3.04), al igual que la del oxígeno (3.44), juegan un papel importante en la modificación del entorno de los metales presentes, ya que reducen el apantallamiento de los átomos metálicos, cuyas electronegatividades son muchos menores (1.83, 1.88 y 1.91 para Fe, Co y Ni, respectivamente) favoreciendo el aumento de la energía de ligadura [359], lo cual es consistente con los espectros observados.

La tabla 44 resume la composición elemental por especie y global obtenida mediante XPS. Como era esperable, los metales se encuentran principalmente como óxidos, evidenciado en la presencia, principalmente de estados de oxidación 2+ y 3+, según la deconvolución aplicada. La composición de metales presentes entrega una proporción de 1:0.7:1.1, que se considera cercana a la estequiometría de síntesis del material, aunque difiere de las composiciones determinadas mediante otras técnicas.

Tabla 44: Composición elemental (porcentaje atómico) de las especies presentes en la muestra FeNiCo/N-rGO, obtenida mediante análisis XPS.			
Orbital	Especie	Concentración (at.%)	Concentración total elemental (at.%)
Fe 2p _{3/2}	Fe ²⁺	32.55%	10.05%
	Fe ³⁺	67.45%	
Ni 2p _{3/2}	Ni ²⁺	27.13%	7.15%
	Ni ³⁺	72.87%	
Co 2p _{3/2}	Co ²⁺	18.40%	11.25%
	Co ³⁺	81.60%	
C 1s	Carburos	5.61%	35.51%
	C-C sp ²	21.05%	

	C-C sp ³	34.27%	
	C-N/C-OH	23.91%	
	C-O-C/C=O	6.80%	
	COOH	8.35%	
O 1s	Óxidos metálicos	33.76%	35.39%
	O tipo Fe ₂ O ₃	34.58%	
	N-O	31.66%	
N 1s	Piridínico	16.89%	0.66%
	Pirrólico	8.21%	
	Grafitico	74.90%	

Respecto al carbono, se observa que la superficie del material muestra una contribución mayoritaria de carbono sp³ (34.27%) junto con carbono sp² (21.05%), lo que sugiere la existencia de dominios grafiticos ordenados y otras regiones con defectos, posiblemente debido a la incorporación de nitrógeno. Las contribuciones de un alto porcentaje de grupos funcionales apoyan la presencia de dopaje con nitrógeno. Esto sugiere que el soporte conserva una fracción del N-rGO incorporado durante la síntesis, pero un porcentaje de este se degradó hacia una forma más desordenada. Sin embargo, estos defectos favorecen la interacción con los metales y modifican el entorno electrónico del electrocatalizador [96]. Estos resultados deben tomarse con cautela, debido a la presencia de contaminación por carbono adventicio.

4.4. Fe₂NiCo₂/N-rGO

El espectro de alta resolución de Fe 2p + Co LMM (figura 77.a) también incluye la contribución de la línea Auger L₂M₂₃M₄₅ (¹P) del Co cercana a los 713 eV. Los orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} se descompusieron en dos contribuciones: la especie Fe²⁺ en 710.22 eV y 723.90 eV, y la especie Fe³⁺ en 711.57 eV y 725.82 eV [355], lo que indica que el Fe superficial se encuentra formando, predominantemente, óxidos. El desdoblamiento espín-órbita es de 13.68 eV, lo cual es 0.28 eV mayor al valor de referencia del Fe₂O₃.

En tanto, el espectro de alta resolución del Ni 2p (figura 77.b) muestra las contribuciones de los estados de oxidación Ni²⁺ (854.57 eV y 871.52 eV) y Ni³⁺ (855.77 eV y 872.77 eV). El desdoblamiento de espín-órbita es de 16.95 eV, lo cual es menor al valor de referencia reportado en literatura (17.49 eV para NiO) [186].

Por su parte, el espectro del Co 2p + Fe LMM (figura 77.c) presenta la línea Auger L₃M₄₅M₄₅ del Fe cerca de 784 eV, además de las especies Co²⁺ y Co³⁺. Las contribuciones en 779.50 eV y 795.01 eV se asignaron al Co²⁺, mientras que los picos en 780.81 eV y 796.08 eV corresponden al Co³⁺. El desdoblamiento de espín-órbita calculado fue de 15.51 eV, valor que es 0.31 eV más alto que la referencia del CoO (15.2 eV) [186].

En el caso del espectro de alta resolución del C 1s (figura 77.d), al igual que en FeNiCo/N-rGO, se encontraron cinco contribuciones. Estas corresponden a carburos (283.02 eV), enlaces C-C (284.50 eV y 285.09 eV), enlaces C-N (286.03 eV), grupos funcionales éter (287.30 eV) y grupos funcionales -COOH (288.85 eV) [96].

En el espectro de alta resolución del O 1s (figura 77.e) se observan las mismas especies encontradas en el electrocatalizador FeNiCo/N-rGO, las cuales se asignaron a los picos 529.79 eV (óxidos metálicos), 530.82 eV (óxidos tipo Fe₂O₃) y 533.61 eV (enlaces N-O).

Por último, el espectro de alta resolución del N 1s (figura 77.f) revela contribuciones de las configuraciones de nitrógeno piridínico (398.26 eV), pirrólico (399.26 eV) y grafitico (400.49 eV). Algunos autores asignan las señales cerca de 398.5-399.5 eV a enlaces metal-N [360], [361], [362], [363], [364], por lo que no se descarta que existan estos sitios en los electrocatalizadores sintetizados en soporte de N-rGO.

La tabla 45 resume el contenido de las diferentes especies detectadas a partir del análisis del espectro XPS. Al igual que en el caso del FeNiCo/N-rGO, los metales

se encuentran principalmente en sus estados oxidados, principalmente 2+ y 3+. La composición de metales presentes entrega una proporción de 1.4:0.7:1.4, que corresponde con la estequiometría de síntesis (2:1:2).

Tabla 45: Composición elemental (porcentaje atómico) de las especies presentes en la muestra Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO, obtenida mediante análisis XPS.			
Orbital	Especie	Concentración (at.%)	Concentración total elemental (at.%)
Fe 2p _{3/2}	Fe ²⁺	34.99%	14.38%
	Fe ³⁺	66.01%	
Ni 2p _{3/2}	Ni ²⁺	38.07%	7.03%
	Ni ³⁺	61.93%	
Co 2p _{3/2}	Co ²⁺	20.15%	13.62%
	Co ³⁺	79.85%	
C 1s	Carburos	6.70%	24.88%
	C-C sp ²	35.60%	
	C-C sp ³	34.93%	
	C-N/C-OH	11.74%	
	C-O-C/C=O	6.42%	
	COOH	4.61%	
O 1s	Óxidos metálicos	31.62%	39.66%
	O tipo Fe ₂ O ₃	39.25%	
	N-O	29.13%	
N 1s	Piridínico	31.62%	0.42%
	Pirrónico	39.25%	
	Grafítico	29.13%	

En cuanto al carbono, la superficie del electrocatalizador muestra una contribución similar de carbono sp³ (35.60%) y sp² (34.93%) por lo que, tanto las zonas gráficas como las zonas defectuosas coexisten en igual proporción. Las contribuciones de grupos funcionales muestran la presencia de dopaje con nitrógeno, aunque disminuyeron en proporción, en comparación al FeNiCo/N-rGO. Otra observación importante es que las especies de nitrógeno se encuentran en proporciones similares, disminuyendo fuertemente la contribución del N-grafítico.

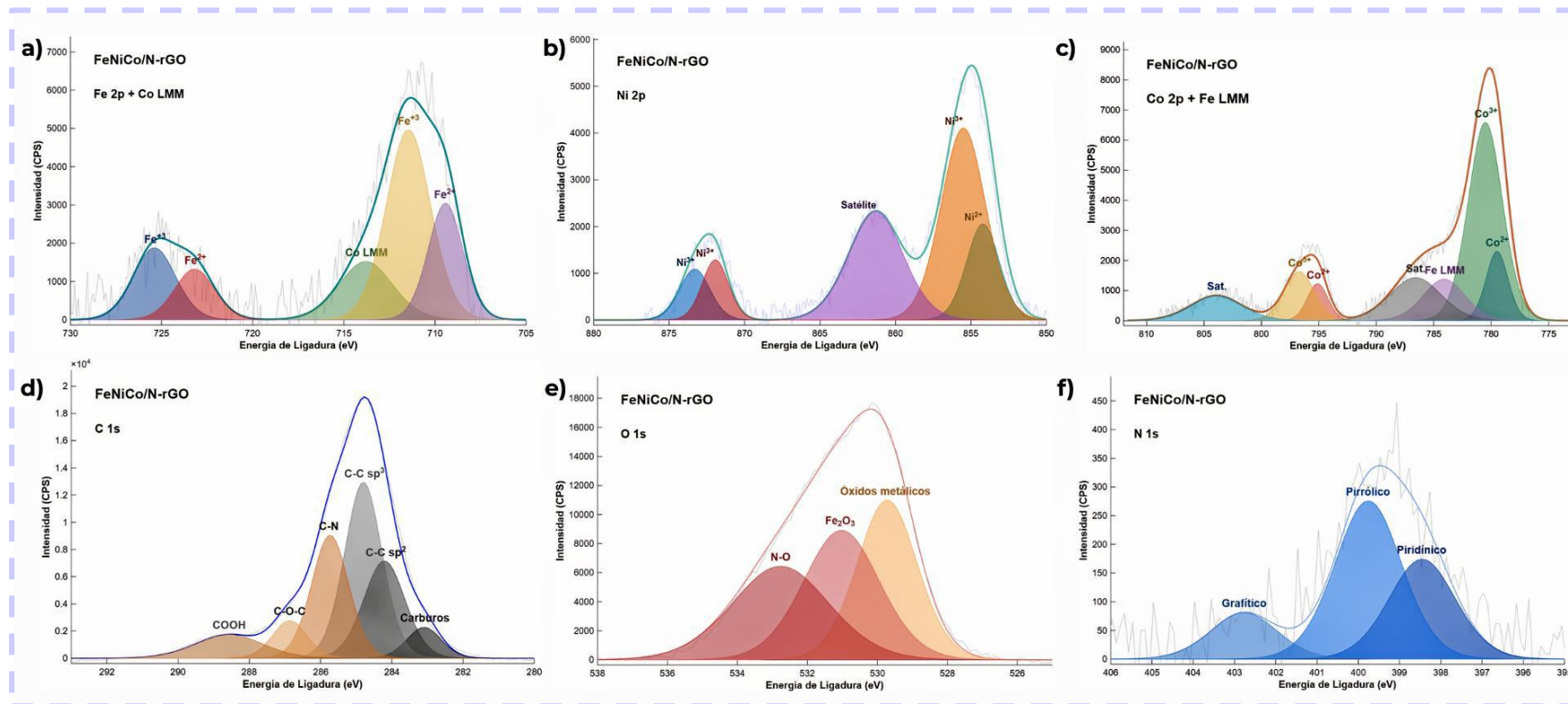


Figura 76: Espectros de alta resolución de a) Fe 2p + Co LMM, b) Ni 2p, c) Co 2p Fe LMM, d) C 1s, e) O 1s y f) N 1s del electrocatalizador FeNiCo/N-rGO.

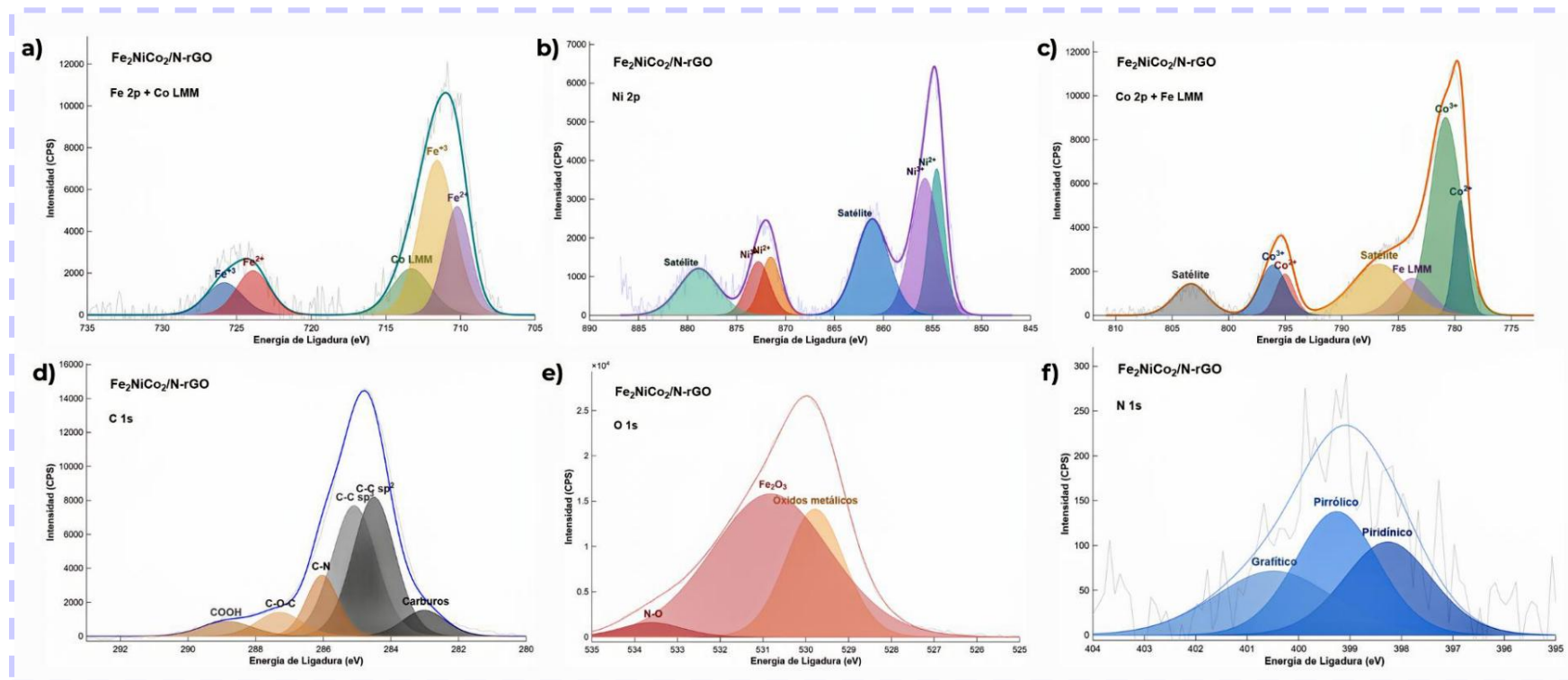


Figura 77: Espectros de alta resolución de a) Fe 2p + Co LMM, b) Ni 2p, c) Co 2p Fe LMM, d) C 1s, e) O 1s y f) N 1s del electrocatalizador $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$.

Capítulo VI: Discusiones

Los resultados electroquímicos obtenidos para la HER evidencian diferencias significativas entre los materiales sintetizados, las cuales dependen tanto de su composición como de su modificación mediante incorporación de Se o uso de soporte de N-rGO. En términos generales, los materiales soportados en la matriz de N-rGO presentaron los mejores desempeños para esta reacción de entre los doce materiales sintetizados y evaluados. Esto es un indicio de que la incorporación del soporte de N-rGO contribuye de manera relevante a la actividad electroquímica.

En particular, FeNiCo/N-rGO y Fe₂NiCo₂/N-rGO destacaron como los electrocatalizadores con mejor desempeño en HER. Si bien no logran superar al *benchmark* de Pt/C en términos cinéticos, sí presentan un comportamiento prometedor en estabilidad, lo que sugiere un alto potencial para realizar mejoras mediante el ajuste de las condiciones de síntesis para generar electrocatalizadores más activos. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, estos materiales están compuestos de múltiples fases cristalinas, algunas de ellas, posiblemente, podrían ser menos activas que otras. En ese sentido, la identificación precisa de estas fases resulta fundamental para encontrar las condiciones más adecuadas de síntesis, que favorezcan la formación de los sitios activos más eficientes. El mejor desempeño de los electrocatalizadores soportados en N-rGO puede asociarse a las propiedades del grafeno en sí, ya que posee una alta conductividad eléctrica y elevada área superficial. Adicionalmente, los soportes derivados de grafeno contribuyen a prevenir la aglomeración de las nanopartículas, dejando así los sitios activos altamente expuestos, además de proporcionar estabilidad estructural [96]. Aunque en este trabajo no se realizaron caracterizaciones para obtener el área superficial de los materiales —como practicar un análisis BET mediante adsorción/desorción de N₂—, las micrografías de SEM evidencian estructuras con cavidades, lo que sugiere que la morfología de los electrocatalizadores contribuyó significativamente a la actividad

electrocatalítica al permitir un mejor contacto con el electrolito y baja resistencia a la transferencia de carga, ambas cualidades estudiadas mediante EIS.

No obstante, todavía persisten incertidumbres respecto al contenido real de carbono en los electrocatalizadores y su naturaleza (fase cristalina o amorfa), particularmente debido al método de síntesis empleado. Los cálculos de temperatura de llama adiabática proporcionaron valores superiores a los que, según el TGA, puede soportar el N-rGO sintetizado, por lo que se presume que una fracción de este N-rGO se degradó como fase amorfa o se combustionó, reduciendo la cantidad efectiva de soporte en los materiales finales. La búsqueda de técnicas de caracterización que permitieran determinar si existía N-rGO fue exhaustiva, aunque los resultados fueron poco coherentes. En el análisis por SEM-EDS se detectaron fracciones muy pequeñas de carbono (entre ~0.5% y ~2.8%) presente en los electrocatalizadores FeNiCo/N-rGO y Fe₂NiCo₂/N-rGO, con alta carga de metales; el refinamiento de Rietveld también reveló presencia de una matriz de carbono, modelada como grafito, pero también en proporciones reducidas. Esta es una limitación de la técnica, ya que solo considera la proporción de carbono que se encuentra en estado cristalino, dejando la fracción amorfa –en caso de existir– sin poder modelarse y, por consiguiente, sin cuantificarse.

Por otra parte, el análisis de XPS, entregó información sobre la presencia de carbono, nitrógeno y oxígeno. Se confirmó la presencia de carbono, pero es imposible separar la contribución del carbono adventicio en el análisis, por lo que no se puede afirmar que el contenido de carbono obtenido por XPS sea el que se encuentra, efectivamente, en los electrocatalizadores. De la cuantificación realizada con los datos obtenidos de esta técnica, se pudo corroborar la presencia de especies de nitrógeno, específicamente piridínico, pirrólico y grafitico. De estas configuraciones, el piridínico es el que se asigna a los enlaces metal-nitrógeno y se le atribuye gran parte de la actividad electroquímica [102]. Sin embargo, en el FeNiCo/N-rGO predomina el nitrógeno grafitico, que se conoce por aumentar la conductividad del electrocatalizador y como complemento de las otras

configuraciones de nitrógeno [358]; mientras, en el $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$ no hay una configuración de nitrógeno que domine sobre otras, sino más bien, se encuentran en una especie de equilibrio. En este material es interesante notar que, al aumentar la proporción de Fe y Co, se favorece la conversión del nitrógeno grafitico en nitrógeno piridínico y pirrólico, por lo que se puede inferir que hay mayor densidad de sitios activos tipo metal-nitrógeno que participan en la HER. Una alta proporción de nitrógeno piridínico y carbono grafitico se ha detectado como responsable de mejorar la conductividad y actividad electrocatalítica para la HER [365], [366].

Respecto a los estados de oxidación de los metales, se presentan, mayoritariamente, como especies Fe^{3+} , Ni^{3+} y Co^{3+} . Durante la reacción catódica, estos metales tienden a reducirse a especies de menor valencia, los cuales actúan como sitios electrocatalíticos para la HER. Los centros activos óptimos no son átomos metálicos (M^0), lo que explicaría la baja actividad electrocatalítica para la HER en los seleniuros, los cuales poseen alto contenido de la aleación tipo Fe-Ni-Co [61].

Finalmente, el puntaje asignado al $\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$ en el *ranking* se debe, principalmente, al criterio de evaluación utilizado, que otorgó mayor ponderación a la pendiente de Tafel, mientras que los indicadores como el potencial de inicio y la densidad de corriente de intercambio, tienen una menor ponderación. Esto puede haber favorecido más al $\text{FeNiCo}/\text{N-rGO}$, a pesar de que $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$ tiene una menor pendiente de Tafel y menores resistencias del electrolito y de transferencia de carga. En este contexto, sería interesante evaluar el desempeño de ambos electrocatalizadores en un electrolito de KOH 1 M, considerando que su conductividad iónica es mucho mayor que en el electrolito empleado en esta tesis. A pesar de eso, los parámetros electroquímicos obtenidos están bastante cerca de lo obtenido en otras investigaciones que utilizan KOH como electrolito [96], [101], [102], [367].

Por su parte, los electrocatalizadores de seleniuros demostraron un pobre desempeño en HER, incluso peor que los electrocatalizadores iniciales de óxidos

multimetálicos. Otras investigaciones han reportado actividad bifuncional sobresaliente para HER y OER en seleniuros de metales de transición [61], [67], [68], [70], aunque los seleniuros tienen menor desempeño en medio alcalino que en medio ácido [368], [369], [370]. El medio alcalino más empleado para estudiar y evaluar el desempeño en HER es el KOH en concentración 1 M [369]; en los resultados, se calculó la conductividad iónica de las soluciones de KOH 1 M y NaOH 1 M, encontrándose que la de KOH 1 M es casi 20 veces mayor que la del NaOH 1 M. Se presume, por un lado, que las mediciones en el electrolito de NaOH 1 M están subestimadas debido a la baja conductividad de este. Por otro lado, se ha reportado que, en las aleaciones de Fe, Ni y Co puros, el desempeño en HER es menor que en sus respectivos seleniuros debido a que la unión de los átomos metálicos con las especies intermedias de hidrógeno es más fuerte, lo que dificulta el paso de desorción del H_2 , aumentando el sobrepotencial. Además, en los seleniuros, los átomos de Se extraen carga de los metales adyacentes, debilitando la unión metal-hidrógeno hacia niveles óptimos [62], [371], [372]. Por lo tanto, considerando que la incorporación de Se a las aleaciones reducidas fue parcial, se atribuye la menor actividad electrocatalítica de los seleniuros a la presencia de la fase metálica Fe-Ni-Co, la cual es menos activa para HER que sus respectivos seleniuros.

Los electrocatalizadores FeNiCoSe y FeNiCo₂Se demostraron tener una mejor actividad electrocatalítica en la OER de entre los doce electrocatalizadores evaluados, a pesar de que los materiales de Fe, Ni y Co soportados en N-rGO también demostraron buena cinética para OER, evidenciado en sus bajas pendientes de Tafel.

Los electrocatalizadores de seleniuros, en general, presentan una composición compleja, como lo revela el análisis de Rietveld, en el que coexisten fases de seleniuros de Fe, Ni y Co con aleaciones de estos metales de transición debido a la incorporación incompleta de Se. En efecto, esto se ve reflejado en el contenido de fases identificadas en el refinamiento de Rietveld, que indica que la aleación tipo Fe-Ni-Co es la fase predominante en los electrocatalizadores de seleniuros.

No obstante, la fase Co_9Se_8 , presente en los cuatro electrocatalizadores, aparece en proporciones similares tanto en FeNiCoSe como en FeNiCo_2Se . Este seleniuro binario ha sido reportado como fase activa para OER [373], [374], [375], lo que sugiere que podría contribuir al buen desempeño observado en las mediciones electroquímicas de estos materiales. En contraste, en los electrocatalizadores Fe_2NiCoSe y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$ esta fase está en proporciones mucho menores, coexistiendo con otras fases de seleniuros además de la fase de aleación de Fe-Ni-Co. En conjunto, es posible presumir que la presencia de las fases Fe-Ni-Co y Co_9Se_8 influyen en la actividad electrocatalítica para la OER. En ese sentido, al igual que en el caso de los electrocatalizadores soportados en N-rGO, se deben evaluar otras condiciones de síntesis que favorezcan la formación de las fases más activas. Para ello, se deben identificar correctamente dichas fases para orientar las mejoras en el método de síntesis hacia condiciones que permitan obtenerlas en las composiciones y pureza óptimas.

Desde el punto de vista químico, los análisis de XPS aportan información valiosa que puede ayudar a explicar las diferencias en la actividad electrocatalítica de los dos mejores electrocatalizadores de Fe-Ni-Co-Se. En el caso del FeNiCo_2Se , no solo se observa mayor contenido de Co, sino que casi el 50% de este elemento se encuentra en estado metálico, mientras que las especies Co^{2+} y Co^{3+} constituyen la fracción restante y se distribuyen en proporciones similares. En contraste, el FeNiCoSe tiene mayor proporción de Co^{2+} . Asimismo, en este último material no se detectó la presencia de Ni^{3+} durante la deconvolución del espectro de alta resolución, predominando la contribución del Ni^{2+} (~85%). Asimismo, en el FeNiCo_2Se hay mayor proporción de Fe^0 que en el FeNiCoSe . Por otra parte, el Se presenta desplazamientos hacia menores energías de ligadura, lo que indica una modulación de la densidad electrónica de los metales y sugiere la formación de entornos más favorables para la actividad electrocatalítica. Cuando el Se interactúa y forma enlaces con otros elementos, como Fe, Ni o Co, dentro de una misma red cristalina, su entorno electrónico experimenta transformaciones importantes que favorecen la catálisis. Se ha reportado que la incorporación de Fe en el NiSe_2 genera una fuerte interacción electrónica entre los átomos de Fe, Ni y

Se. Esto se evidencia mediante XPS, donde los picos característicos de Se 3d se desplazan hacia menores energías de enlace, lo que indica una optimización de la estructura electrónica del electrocatalizador, una redistribución de carga en la interfaz y una mejora en su capacidad para regular los intermediarios de reacción [61], [82].

Cabe destacar que las energías de enlace de Fe 2p y Ni 2p se desplazan hacia valores mayores en FeNiCo₂Se en comparación con FeNiCoSe, mientras que las energías correspondientes a Co 2p permanecen similares. De acuerdo con los fundamentos físicos de la XPS, un desplazamiento hacia mayores energías de enlace indica que el átomo pierde densidad electrónica en su capa de valencia, mientras que un desplazamiento hacia menores energías de enlace indica que el átomo ha ganado densidad electrónica [376]. En el caso de FeNiCo₂Se, el Se actúa como un reservorio electrónico que extrae electrones desde la red y se enriquece en carga, provocando que los metales adyacentes se oxiden hacia estados de valencia más altos [377]. Este fenómeno estructural y electrónico resulta beneficioso para la OER. Al transferir densidad electrónica hacia el Se, el Fe, Ni y Co aumentan su estado de oxidación promedio, favoreciendo la formación de especies como Fe³⁺, Ni³⁺ y Co³⁺ [80], [377]. Esto también puede producir una perturbación en la estructura electrónica local de los metales, modulando la afinidad y la adsorción de los intermediarios de la OER. Una regulación eficiente de la adsorción y desorción de los intermediarios reduce la energía libre requerida para las etapas determinantes de la reacción, acelerando la cinética y disminuyendo el sobrepotencial [61], [377], [378].

Desde el punto de vista electroquímico, el FeNiCoSe presenta una pendiente de Tafel ligeramente menor a la del FeNiCo₂Se, lo que es señal de una cinética de reacción más rápida, aunque exhibe una R_{ct} ~1.7 veces más alta que la del FeNiCo₂Se, además de que no desarrolla la misma densidad de corriente a 1.6 V vs RHE. Esto sugiere que la actividad depende, también, de la naturaleza y abundancia de las fases activas. Si bien, tradicionalmente se atribuye al Ni un rol predominante en la OER [379], en este estudio, las condiciones de incorporación

de Se favorecieron la formación de la fase Co_9Se_8 , que también es activa para esta reacción y cuya contribución parece ser muy significativa. En consecuencia, al aumentar el contenido de Co, se favorece la formación de dicha fase, lo que se traduce en mejor actividad electrocatalítica, aunque no mejor que la del electrocatalizador *benchmark* evaluado.

Bajo el potencial anódico necesario para impulsar la OER, los metales con estado de oxidación $2+$, inclusive en estado M^0 , en la superficie del electrocatalizador experimentan una oxidación *in situ*, que forma capas de oxihidróxidos metálicos, como NiOOH , CoOOH y FeOOH , que constituyen los verdaderos sitios activos para la reacción [62], [372]. Por consiguiente, se atribuye la actividad electrocatalítica a la presencia de estas especies en los seleniuros FeNiCoSe y FeNiCo_2Se . Adicionalmente, el Fe^{3+} tiene un rol importante debido a su gran estabilidad y su capacidad de formar redes desordenadas activas [378]. Estudios *in operando* revelan que, durante la OER, el Fe^{3+} transita hacia la especie Fe^{4+} , la cual actúa como centro electrofílico que desencadena la disociación del enlace O-O, mientras que el Ni^{3+} aporta conductividad electrónica y el Co^{2+} estabiliza la transferencia de carga [372], [380]. De esta forma, la presencia de Fe^0 , Fe^{2+} , Ni^0 , Ni^{2+} , Co^{2+} y Co^0 en el FeNiCo_2Se favoreció la OER, ya que son oxidados a especies $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, Ni^{3+} y Co^{3+} , los cuales conforman las fases activas de oxihidróxidos en la superficie [372]. Las especies de Co se encuentran en mayor concentración atómica en este material, por lo que se presume que es responsable de la mejor actividad electrocatalítica entre los electrocatalizadores de seleniuros. Por su parte, el FeNiCoSe posee mayor contenido atómico de especies Ni^{3+} y Fe^{3+} las cuales, se sugiere, promovieron la OER a niveles similares al FeNiCo_2Se . Asimismo, de acuerdo con la literatura, estos estados de alta valencia inducen un desplazamiento de la banda *d* del metal permitiendo que se superponga con la banda *p* del oxígeno, aumentando la covalencia del enlace metal-oxígeno, acelerando la transferencia de carga y reduciendo la barrera energética de la OER [70].

Al igual que para los electrocatalizadores soportados en N-rGO, es recomendable realizar estas mediciones electroquímicas en KOH 1 M o de mayor concentración, con el fin de evaluar la actividad electrocatalítica en el electrolito estándar y determinar su viabilidad en sistemas de electrólisis alcalina reales. También, es aconsejable realizar estudios mediante XPS para estudiar la transición de estados de oxidación después de la disociación del agua, de forma de dilucidar qué especies se forman en condiciones de operación y determinar su estabilidad, para estudiar segregación de fases y su relación con el aumento o disminución de la actividad electrocatalítica.

Finalmente, el Anexo 13 contiene una recopilación de datos experimentales de diferentes electrocatalizadores basados en Fe, Ni, Co, Se y soportes carbonosos, los cuales sirven de comparación con los electrocatalizadores con mejor actividad sintetizados en la presente tesis. En todas las investigaciones citadas el electrolito utilizado es KOH 1 M, y se pueden observar diferencias considerables en la actividad reportada en HER, donde los altos sobrepotenciales requeridos por los materiales sintetizados no compiten con los materiales citados de literatura. Por su parte, en OER, estas diferencias son menos marcadas, ya que varios electrocatalizadores presentan sobrepotenciales comparables a los obtenidos en esta investigación y las pendientes de Tafel se encuentran en un rango más que aceptable, e incluso son mejores que las de varios de los electrocatalizadores citados, lo que indica que se lograron obtener materiales con cinética favorable. Sin embargo, en lo que respecta a ECSA y resistencia a la transferencia de carga, los electrocatalizadores sintetizados poseen valores bastante alejados de lo reportado en literatura, por lo que se debe optimizar el proceso de síntesis de forma de propiciar la formación de sitios activos efectivos para cada una de las reacciones.

Capítulo VII: Conclusiones

La presente tesis permitió responder a las preguntas planteadas sobre el efecto las modificaciones mediante la incorporación de Se, de soporte de N-rGO, y el ajuste de la proporción Fe/Co en electrocatalizadores multimetálicos basados en Fe, Ni y Co. Estas constituyen métodos efectivos para modular las propiedades fisicoquímicas y, por consiguiente, su respuesta en reacciones electroquímicas de interés energético, como son las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno. En este sentido, la metodología de síntesis por combustión en solución resultó ser adecuada para obtener las diferentes familias de electrocatalizadores estudiados.

En virtud de los resultados obtenidos, se concluye que los elementos presentes en los electrocatalizadores presentan una dispersión uniforme. No obstante, en los electrocatalizadores soportados en N-rGO se identificó un comportamiento morfológico distinto, ya que no exhibe dicha distribución uniforme, sino que tiende a formar aglomerados. Este comportamiento se atribuye al re-apilamiento de las láminas de grafeno durante el proceso de síntesis. Desde la perspectiva del análisis estructural y químico, se derivan varias precisiones. La ausencia de señales características del soporte en los patrones de XRD sugiere que este se encuentra, predominantemente, amorfo, por lo cual no es detectado por el equipo. Sin embargo, a diferencia del XRD, el análisis superficial mediante XPS sí demostró la presencia del soporte, evidenciado en la detección de señales de carbono y nitrógeno. Este último elemento resultó ser un marcador químico fundamental para confirmar el anclaje exitoso de las nanopartículas de Fe, Ni y Co al soporte, aunque se debe tomar con cautela el contenido determinado de carbono, debido a la imposibilidad de separar las contribuciones propias del electrocatalizador y la de la contaminación por carbono adventicio durante el análisis por XPS.

En relación con el desempeño electroquímico específico por familia de materiales, se derivan importantes observaciones. Existe una especialización para la OER por parte de la familia de seleniuros, los cuales exhibieron una superioridad marcada,

destacando particularmente las composiciones FeNiCoSe y FeNiCo₂Se. En este trabajo, se logró establecer que una mayor proporción relativa de Co y la presencia de fases de seleniuros favorecen la cinética de esta reacción, demostrado en sus bajas pendientes de Tafel, aunque el desempeño se mantiene por debajo del electrocatalizador *benchmark* (RuO₂). Por su parte, los electrocatalizadores soportados en la matriz de N-rGO promovieron, preferentemente, la actividad hacia la HER, siendo los materiales FeNiCo/N-rGO y Fe₂NiCo₂/N-rGO los más promisorios. Es notable acotar que, a pesar de no alcanzar la actividad del electrocatalizador de Pt/C, estos materiales exhibieron bajas pendientes de Tafel, lo que sugiere un mecanismo de transferencia de carga eficiente.

Estos comportamientos demuestran que las variables de síntesis estudiadas no conducen a un comportamiento bifuncional de los electrocatalizadores, sino a una especialización funcional de los materiales. La hipótesis de trabajo se considera, por tanto, **parcialmente validada**. Si bien las modificaciones estructurales mediante incorporación de Se, soporte en N-rGO y la variación de la proporción de Fe/Co alteraron las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales, los efectos en la actividad electroquímica se manifestaron en forma de selectividad según la reacción objetivo.

En síntesis, el valor de esta investigación radica en el establecimiento de relaciones entre método de síntesis, composición, estructura y desempeño electroquímico. Aunque no se logró la obtención de un electrocatalizador bifuncional de alta eficiencia, se definieron criterios de diseño para el desarrollo racional de electrocatalizadores no nobles. Los resultados obtenidos constituyen una base experimental y conceptual que permitirá, en etapas futuras, realizar ajustes a la metodología de síntesis que permitan maximizar la presencia y morfología de las fases activas y, por consiguiente, su desempeño electroquímico, que conduzcan hacia soluciones más eficientes y sustentables en el contexto del desarrollo de tecnologías energéticas.

Referencias

- [1] T. ul Haq y Y. Haik, “Electrocatalysis Fundamentals for OER and HER”, 2024, pp. 1–19. doi: 10.1007/978-981-99-9860-9_1.
- [2] S. Ghandehariun, M. A. Yekta, y G. F. Naterer, “Review of low temperature water splitting cycles for thermochemical hydrogen production”, 27 de diciembre de 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.11.169.
- [3] T. Dutta, P. Chaturvedi, A. Thakur, y S. K. Mishra, “Review and Outlook of Graphene-Based Catalysis: Revolutionizing Water Splitting for Sustainable Hydrogen Production”, 15 de mayo de 2025, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5c00967.
- [4] Y. Zhang *et al.*, “Recent advances in selenide-based electrocatalysts for hydrogen/oxygen evolution reaction: from mechanism and synthesis to application”, 1 de agosto de 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mtener.2024.101641.
- [5] V. P. Phase, S. D. Balsure, S. E. Shirsath, S. T. Alone, y R. H. Kadam, “Nanomaterials for Water Splitting and Hydrogen Generation”, 2025, pp. 187–208. doi: 10.1007/978-3-031-86508-4_9.
- [6] H. Nazir *et al.*, “Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part III: H₂ usage technologies, applications, and challenges and opportunities”, *Int. J. Hydrogen Energy*, n° xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.256.
- [7] Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, y K. R. Khalilpour, “Hydrogen as an energy vector”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 120, n° May 2019, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109620.
- [8] M. Chatenet *et al.*, “Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments”, 16 de mayo de 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0cs01079k.
- [9] International Energy Agency, “Global Hydrogen Review 2024”, 2024. [En línea]. Disponible en: www.iea.org
- [10] Ministerio de Energía, “Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde”, Chile, 2020.
- [11] G. de C. Ministerio de Energía, “Gobierno presenta Fondo por US\$ 1.000 millones para el desarrollo del Hidrógeno Verde en Chile”. Accedido: 13 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: <https://energia.gob.cl/noticias/nacional/gobierno-presenta-fondo-por-us-1000-millones-para-el-desarrollo-del-hidrogeno-verde-en-chile#main-content>

- [12] Ministerio de Energía, “H2V HIDROGENO VERDE UN PROYECTO PAÍS”, 2022. Accedido: 19 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://energia.gob.cl/sites/default/files/guia_hidrogeno_abril.pdf
- [13] Invest Chile, “Hidrógeno Verde en Chile”, may 2024. Accedido: 19 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://3222615.fs1.hubspotusercontent-na1.net/hubfs/3222615/01-%20Descargables%20InvestChile/Ebooks%20sectoriales/Hidrogeno%20verde/240502_invest_ebook_hidr%C3%B3geno%20verde_ESP.pdf
- [14] Ministerio de Bienes Nacionales, “Hidrógeno Verde en Terrenos Fiscales”. Accedido: 19 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: <https://www.bienesnacionales.cl/hidrogeno-verde-en-terrenos-fiscales-copia/>
- [15] Ministerio de Hacienda, *Ley 20241*. Chile: Biblioteca del Congreso Nacional. Accedido: 19 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=268637>
- [16] Portafolio Energía, “International Hydrogen Ramp-Up Program (H2-Uppp)”. Accedido: 19 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: <https://4echile.cl/proyectos/international-hydrogen-ramp-up-program-h2-uppp/>
- [17] G. Wiger y D. M. Perrine, “The Nernst Equation in High School Textbooks”, *J. Chem. Educ.*, vol. 64, n° 4, 1984, [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [18] S. Anantharaj y S. Noda, “Amorphous Catalysts and Electrochemical Water Splitting: An Untold Story of Harmony”, 1 de enero de 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/sml.201905779.
- [19] C. Hu *et al.*, “Advanced Catalyst Design Strategies and In-Situ Characterization Techniques for Enhancing Electrocatalytic Activity and Stability of Oxygen Evolution Reaction”, 1 de diciembre de 2024, *Springer*. doi: 10.1007/s41918-024-00219-8.
- [20] M. R. Nouni y J. Manna, “Green Hydrogen: An Introduction”, 2024, pp. 9–38. doi: 10.1007/978-981-97-1339-4_2.
- [21] H. Tüysüz, “Alkaline Water Electrolysis for Green Hydrogen Production”, *Acc. Chem. Res.*, 2023, doi: 10.1021/acs.accounts.3c00709.
- [22] L. Szablowski, M. Wojcik, y O. Dybinski, “Review of steam methane reforming as a method of hydrogen production”, 1 de febrero de 2025, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.energy.2025.134540.

- [23] P. Weisenburger, “50 shades of hydrogen: A perspective on definitions in science and public communication”, 1 de noviembre de 2025, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.erss.2025.104346.
- [24] Freudenberg Sealing Technologies, “Hydrogen Color Scale”. Accedido: 7 de octubre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.fst.com/news-stories/2025/hydrogen-colors/>
- [25] J. Hnát, M. Paidar, y K. Bouzek, “Hydrogen production by electrolysis”, en *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, 2020, pp. 91–117. doi: 10.1016/B978-0-12-817384-8.00005-4.
- [26] W.-G. Cui *et al.*, “Insights into the pH effect on hydrogen electrocatalysis”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 53, n° 20, pp. 10253–10311, 2024, doi: 10.1039/D4CS00370E.
- [27] P. Cavaliere, “Fundamentals of Water Electrolysis”, en *Water Electrolysis for Hydrogen Production*, Cham: Springer International Publishing, 2023, pp. 1–60. doi: 10.1007/978-3-031-37780-8_1.
- [28] L. Miao, W. Jia, X. Cao, y L. Jiao, “Computational chemistry for water-splitting electrocatalysis”, 12 de febrero de 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2cs01068b.
- [29] H. Wu, Q. Huang, Y. Shi, J. Chang, y S. Lu, “Electrocatalytic water splitting: Mechanism and electrocatalyst design”, *Nano Res.*, vol. 16, n° 7, pp. 9142–9157, jul. 2023, doi: 10.1007/s12274-023-5502-8.
- [30] R. M. P. I. Rajakaruna y I. R. Ariyaratna, “Functionalized metal-based nanoelectrocatalysts for water splitting”, en *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier, 2020, pp. 83–109. doi: 10.1016/B978-0-12-816787-8.00004-1.
- [31] H. He *et al.*, “Recent advances in electrocatalysts for efficient hydrogen evolution reaction”, *Rare Metals*, vol. 44, n° 4, pp. 2208–2238, abr. 2025, doi: 10.1007/s12598-024-02649-1.
- [32] Y. Shi *et al.*, “Hydrogen evolution electrodes: Materials and mechanisms in alkaline electrolysis”, *Desalination*, vol. 586, p. 117887, oct. 2024, doi: 10.1016/j.desal.2024.117887.
- [33] Z. Wang *et al.*, “High entropy materials: potential catalysts for electrochemical water splitting”, 12 de julio de 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4gc02329c.
- [34] M. N. Lakhan *et al.*, “Transition metal-based electrocatalysts for alkaline overall water splitting: advancements, challenges, and perspectives”, *Chemical*

Communications, vol. 60, n° 39, pp. 5104–5135, abr. 2024, doi: 10.1039/d3cc06015b.

- [35] S. Li, E. Li, X. An, X. Hao, Z. Jiang, y G. Guan, “Transition metal-based catalysts for electrochemical water splitting at high current density: Current status and perspectives”, 14 de agosto de 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1nr02592a.
- [36] L. Giordano *et al.*, “PH dependence of OER activity of oxides: Current and future perspectives”, 15 de marzo de 2016, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cattod.2015.10.006.
- [37] P. P. Wang, H. B. Chi, W. F. Yang, X. F. Zhao, G. F. Long, y Z. P. Yu, “Interfacial electrolyte effects on electrocatalytic oxygen evolution reaction”, 1 de noviembre de 2025, *Springer Nature*. doi: 10.1007/s12598-025-03505-6.
- [38] T. Takashima, K. Hashimoto, y R. Nakamura, “Mechanisms of pH-dependent activity for water oxidation to molecular oxygen by MnO₂ electrocatalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 3, pp. 1519–1527, ene. 2012, doi: 10.1021/ja206511w.
- [39] Y. Xiong y P. He, “A review on electrocatalysis for alkaline oxygen evolution reaction (OER) by Fe-based catalysts”, 1 de febrero de 2023, *Springer*. doi: 10.1007/s10853-023-08176-1.
- [40] J. Yu, F. Yu, M. F. Yuen, y C. Wang, “Two-dimensional layered double hydroxides as a platform for electrocatalytic oxygen evolution”, 21 de abril de 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0ta11910e.
- [41] E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kötz, y T. J. Schmidt, “Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction”, 1 de noviembre de 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4cy00669k.
- [42] Z. Wu, “Transition Metal Selenides for Oxygen Evolution Reaction”, 1 de junio de 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/ente.202301574.
- [43] A. Dong, T. Yang, J. Xue, H. Gao, y L. Che, “Transition metal phosphide electrocatalysts for efficient oxygen evolution reaction”, 1 de noviembre de 2025, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.apsusc.2025.163769.
- [44] Z. Y. Fan, M. Mucalo, J. Kennedy, y F. Yang, “The potential of high-entropy alloys as catalyst materials in water-splitting application”, 4 de junio de 2025, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.04.477.
- [45] L. Lu *et al.*, “Perovskite Oxides for Electrocatalytic Hydrogen/Oxygen Evolution Reaction”, 16 de febrero de 2025, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/celc.202400648.

- [46] S. Alam *et al.*, “Metal organic frameworks for sustainable hydrogen production: Reaction mechanisms, performance and future aspects in electrochemical water splitting”, 1 de agosto de 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.matchemphys.2024.129553.
- [47] H. Irshad *et al.*, “Electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions under neutral/near-neutral conditions: Summary and challenges”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 137, pp. 1009–1041, jun. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.246.
- [48] J. Wu, N. Liu, F. Li, B. Jia, y J. Zheng, “Iron group elements (Fe, Co, Ni) in Electrocatalytic applications: Evaluation, characterization and prospects”, 15 de febrero de 2025, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ccr.2024.216343.
- [49] G. A. Gebreslase, M. V. Martínez-Huerta, y M. J. Lázaro, “Recent progress on bimetallic NiCo and CoFe based electrocatalysts for alkaline oxygen evolution reaction: A review”, 1 de abril de 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2021.10.009.
- [50] N. T. Suen, S. F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu, y H. M. Chen, “Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives”, 21 de enero de 2017, *Royal Society of Chemistry.* doi: 10.1039/c6cs00328a.
- [51] X. Hu, R. Wang, W. Feng, C. Xu, y Z. Wei, “Electrocatalytic oxygen evolution activities of metal chalcogenides and phosphides: Fundamentals, origins, and future strategies”, 1 de junio de 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2023.01.062.
- [52] H. Bandal, K. K. Reddy, A. Chaugule, y H. Kim, “Iron-based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst”, 15 de agosto de 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.047.
- [53] C. M. A. Brett, “Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterisation and Application of Modified Electrodes for Electrochemical Sensors and Biosensors”, *Molecules*, vol. 27, nº 5, mar. 2022, doi: 10.3390/molecules27051497.
- [54] M. F. Iqbal *et al.*, “Strategies to enhance the electrocatalytic behavior of metal selenides for hydrogen evolution reaction: A review”, 5 de diciembre de 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.098.
- [55] S. Aslam, S. Ahmed, y M. Safdar, “A Mini-Review of Electrocatalysts Assembled with Transition Metal Chalcogenides for Overall Water Splitting”, 1 de octubre de 2025, *Springer.* doi: 10.1007/s11664-025-12224-8.
- [56] H. Bai *et al.*, “Atom Doping Engineering of Transition Metal Phosphides for Hydrogen Evolution Reactions”, 1 de noviembre de 2022, *Springer.* doi: 10.1007/s41918-022-00161-7.

- [57] R. Selvam y S. Gengan, "Transition Metal Phosphides and Nitrides: Advanced Electrodeposition Strategies for Efficient Hydrogen Evolution-Review", 2025, *Springer*. doi: 10.1007/s11244-025-02082-3.
- [58] Y. Yang *et al.*, "Metal nitrides vs. metal carbides: a comparative analysis of catalysts for the hydrogen evolution reaction", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, mar. 2025, doi: 10.1007/s43153-025-00552-5.
- [59] M. A. Deshmukh, A. Bakandritsos, y R. Zbořil, "Bimetallic Single-Atom Catalysts for Water Splitting", 1 de diciembre de 2025, *Springer Science and Business Media B.V.* doi: 10.1007/s40820-024-01505-2.
- [60] J. Zhao, J. Wang, Z. Chen, J. Ju, X. Han, y Y. Deng, "Metal chalcogenides: An emerging material for electrocatalysis", 1 de mayo de 2021, *American Institute of Physics Inc.* doi: 10.1063/5.0049772.
- [61] M. Xie *et al.*, "Hollow CoFeSe Nanocubes Supported on NiCoSe Nanosheet-Decorated Ni Foam as Electrocatalysts for Water Splitting", *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 8, n° 13, pp. 6626–6634, abr. 2025, doi: 10.1021/acsanm.5c00424.
- [62] C. T. Zeng, L. Dai, Y. H. Jin, J. B. Liu, Q. Q. Zhang, y H. Wang, "Design strategies toward transition metal selenide-based catalysts for electrochemical water splitting", 7 de marzo de 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0se01722a.
- [63] S. Anantharaj, S. R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra, y S. Kundu, "Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review", 2 de diciembre de 2016, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acscatal.6b02479.
- [64] K. Wu *et al.*, "Defect engineering in transition-metal (Fe, Co, and Ni)-based electrocatalysts for water splitting", 1 de junio de 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/cey2.485.
- [65] T. Ingsel y R. K. Gupta, "Transition metal chalcogenides-based electrocatalysts for ORR, OER, and HER", en *Nanomaterials for Electrocatalysis*, Elsevier Inc., 2022, pp. 83–111. doi: 10.1016/B978-0-323-85710-9.00005-8.
- [66] J. Yin *et al.*, "Optimized Metal Chalcogenides for Boosting Water Splitting", 1 de mayo de 2020, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/advs.201903070.
- [67] S. Marimuthu y G. Maduraiveeran, "Tailoring the Heterointerfaces of Earth-Abundant Transition-Metal Nanoclusters on Nickel Oxide Nanosheets for Enhanced Overall Water Splitting through Electronic Structure Optimization", *Langmuir*, vol. 40, n° 43, pp. 22549–22560, oct. 2024, doi: 10.1021/acs.langmuir.4c01793.

- [68] M. Tasviri, S. Shekarabi, D. Taherinia, y M. A. Zare Pour, "Nanosized NiFeSe₂/NiCo₂O₄ hierarchical arrays on Ni foam as an advanced electrocatalyst for hydrogen generation", *Sustain. Energy Fuels*, vol. 7, n° 1, pp. 112–121, nov. 2022, doi: 10.1039/d2se01196d.
- [69] Y. Zhang *et al.*, "Fe–Ni-doped metal-organic framework derived CoSe₂ as an efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 65, pp. 186–195, may 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.04.002.
- [70] H. Wu *et al.*, "Medium-Entropy Metal Selenides Nanoparticles with Optimized Electronic Structure as High-Performance Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting", *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, n° 28, jul. 2023, doi: 10.1002/aenm.202300837.
- [71] Y. Liang *et al.*, "Operando Nanoscale Characterization Reveals Fe Doping of Ni Oxide Enhances Oxygen Evolution Reaction via Fragmentation and Formation of Dual Active Sites", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 64, n° 10, mar. 2025, doi: 10.1002/anie.202419521.
- [72] A. M. Smith, L. Trotochaud, M. S. Burke, y S. W. Boettcher, "Contributions to activity enhancement via Fe incorporation in Ni-(oxy)hydroxide/borate catalysts for near-neutral pH oxygen evolution", *Chemical Communications*, vol. 51, n° 25, pp. 5261–5263, mar. 2015, doi: 10.1039/c4cc08670h.
- [73] F. Song *et al.*, "Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 25, pp. 7748–7759, jun. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b04546.
- [74] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, y S. W. Boettcher, "Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 18, pp. 6744–6753, may 2014, doi: 10.1021/ja502379c.
- [75] A. Y. Ahmed, D. S. Dhawale, y T. A. Kandiel, "A transparent iron-incorporated nickel hydroxide electrocatalyst for efficient water oxidation", *Sustain. Energy Fuels*, vol. 7, n° 13, pp. 3025–3033, may 2023, doi: 10.1039/d3se00527e.
- [76] X. Deng, D. C. Sorescu, I. Waluyo, A. Hunt, y D. R. Kauffman, "Bulk vs Intrinsic Activity of NiFeOxElectrocatalysts in the Oxygen Evolution Reaction: The Influence of Catalyst Loading, Morphology, and Support Material", *ACS Catal.*, vol. 10, n° 20, pp. 11768–11778, oct. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03109.

- [77] S. Zhu *et al.*, “Striking Stabilization Effect of Spinel Cobalt Oxide Oxygen Evolution Electrocatalysts in Neutral pH by Dual-Sites Iron Incorporation”, *Energy and Environmental Materials*, vol. 7, n° 2, mar. 2024, doi: 10.1002/eem2.12594.
- [78] C. Lei *et al.*, “Interfacial engineering of a tri-phase CoFe/CoFeOx/Co-Fe₃O₄ electrocatalyst for promoting the oxygen evolution reaction”, *New Journal of Chemistry*, vol. 46, n° 40, pp. 19373–19380, sep. 2022, doi: 10.1039/d2nj03739d.
- [79] L. Zhuang *et al.*, “Ultrathin Iron-Cobalt Oxide Nanosheets with Abundant Oxygen Vacancies for the Oxygen Evolution Reaction”, *Advanced Materials*, vol. 29, n° 17, may 2017, doi: 10.1002/adma.201606793.
- [80] X. Cao *et al.*, “Phase Exploration and Identification of Multinary Transition-Metal Selenides as High-Efficiency Oxygen Evolution Electrocatalysts through Combinatorial Electrodeposition”, *ACS Catal.*, vol. 8, n° 9, pp. 8273–8289, sep. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01977.
- [81] J. Dhainy, M. El Jamal, I. Mouawad, y L. I. Halaoui, “Dependence of oxygen evolution reaction catalysis at thin cathodically-deposited nickel-iron-selenide on Fe in the alkaline electrolyte vs. codeposited Fe”, *Electrochim. Acta*, vol. 507, dic. 2024, doi: 10.1016/j.electacta.2024.145062.
- [82] Y. Du, G. Cheng, y W. Luo, “Colloidal synthesis of urchin-like Fe doped NiSe₂ for efficient oxygen evolution”, *Nanoscale*, vol. 9, n° 20, pp. 6821–6825, 2017, doi: 10.1039/c7nr01413a.
- [83] J. Du, Z. Zou, C. Liu, y C. Xu, “Hierarchical Fe-doped Ni₃Se₄ ultrathin nanosheets as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *Nanoscale*, vol. 10, n° 11, pp. 5163–5170, mar. 2018, doi: 10.1039/c8nr00426a.
- [84] C. Gu *et al.*, “ Synthesis of Sub-2 nm Iron-Doped NiSe₂ Nanowires and Their Surface-Confined Oxidation for Oxygen Evolution Catalysis ”, *Angewandte Chemie*, vol. 130, n° 15, pp. 4084–4088, abr. 2018, doi: 10.1002/ange.201800883.
- [85] Z. Chen *et al.*, “Three-Dimensional Flower-Like Bimetallic Nickel-Iron Selenide for Efficient Oxygen Evolution Reaction”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, n° 11, pp. 5131–5137, mar. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c09962.
- [86] N. Wei, L. Zhang, K. Li, Y. Xu, F. Zhao, y Y. Sun, “Interface constructing of Ni₃Se₂@CoSe₂@FeSe lamellar nanomaterials as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 184, nov. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.151859.
- [87] Z. Xiao, X. Tang, F. Gao, J. Xue, y X. Wang, “Exploring Ni-based alkaline OER catalysts: A comprehensive review of structures, performance, and in situ

characterization methods”, 1 de marzo de 2025, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.decarb.2024.100097.

- [88] Z. D. Wang, T. Xia, Z. H. Li, y M. F. Shao, “A review of carbon-based catalysts and catalyst supports for simultaneous organic electro-oxidation and hydrogen evolution reactions”, 2024, *Science Press*. doi: 10.1016/S1872-5805(24)60829-2.
- [89] J. Zhang y L. Dai, “Heteroatom-Doped Graphitic Carbon Catalysts for Efficient Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction”, *ACS Catal.*, vol. 5, n° 12, pp. 7244–7253, dic. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01563.
- [90] National Center for Biotechnology Information, “Periodic Table of Elements”. Accedido: 5 de febrero de 2026. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/>
- [91] B. Wu *et al.*, “Nitrogen-Rich Carbonaceous Materials for Advanced Oxygen Electrocatalysis: Synthesis, Characterization, and Activity of Nitrogen Sites”, 1 de agosto de 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/adfm.202204137.
- [92] B. M. Matsagar, R.-X. Yang, S. Dutta, Y. S. Ok, y K. C.-W. Wu, “Recent progress in the development of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon”, *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 9, n° 7, pp. 3703–3728, 2021, doi: 10.1039/D0TA09706C.
- [93] J. L. Fiorio *et al.*, “Recent advances in the use of nitrogen-doped carbon materials for the design of noble metal catalysts”, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 481, p. 215053, abr. 2023, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215053.
- [94] Y. Cao, S. Mao, M. Li, Y. Chen, y Y. Wang, “Metal/Porous Carbon Composites for Heterogeneous Catalysis: Old Catalysts with Improved Performance Promoted by N-Doping”, *ACS Catal.*, vol. 7, n° 12, pp. 8090–8112, dic. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02335.
- [95] A. Qadir *et al.*, “Nitrogen-Doped Cobalt Nanoparticles Anchored Porous Carbon Nanorods for Efficient Electrocatalytic Water Splitting”, *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 8, n° 48, pp. 23115–23129, dic. 2025, doi: 10.1021/acsanm.5c04222.
- [96] L. Kubińska *et al.*, “Combined effect of nitrogen-doped carbon and NiCo₂O₄ for electrochemical water splitting”, *Sci. Rep.*, vol. 14, n° 1, dic. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-74031-1.
- [97] S. Shit, T. Kuila, y S. K. Srivastava, “Noble-Metal-Free Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting in Alkaline Medium”, 2024, pp. 279–337. doi: 10.1007/978-3-031-49108-5_9.
- [98] C. Yang *et al.*, “Self-supported N-doped carbon-coupled Ni-Co binary nanoparticle electrodes derived from bionic design of wood cell walls for durable overall water

- splitting”, *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 12, n° 47, pp. 33222–33232, nov. 2024, doi: 10.1039/d4ta06772j.
- [99] T. V. Vineesh, S. Mubarak, M. G. Hahm, V. Prabu, S. Alwarappan, y T. N. Narayanan, “Controllably Alloyed, Low Density, Free-standing Ni-Co and Ni-Graphene Sponges for Electrocatalytic Water Splitting”, *Sci. Rep.*, vol. 6, ago. 2016, doi: 10.1038/srep31202.
- [100] H. Yang, N. Liu, S. Chang, Y. Zhao, y Y. Liu, “Composite Nanoarchitectonics of Co₃O₄ Nanopolyhedrons with N-Doped Carbon and Carbon Nanotubes for Alkaline Oxygen Evolution Reaction”, *Catal. Letters*, vol. 154, n° 7, pp. 3999–4008, jul. 2024, doi: 10.1007/s10562-024-04615-z.
- [101] G. Shi, W. Ding, B. Yan, y S. Zhang, “Boosting Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction by a Cellulose-Derived Nitrogen-Doped Order Carbon Matrix Decorated with Ni Nanoparticles”, *Langmuir*, oct. 2025, doi: 10.1021/acs.langmuir.5c03812.
- [102] W. Yang *et al.*, “Facile Synthesis of Co Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanotubes/Graphitic Nanosheets as Bifunctional Electrocatalysts for Electrocatalytic Water Splitting”, *Molecules*, vol. 28, n° 18, sep. 2023, doi: 10.3390/molecules28186709.
- [103] N. Ullah *et al.*, “All in one: NiFe alloy embedded in N-doped carbon enveloped carbon cloth fiber for exceptional overall water splitting”, *Nano Materials Science*, 2025, doi: 10.1016/j.nanoms.2025.04.003.
- [104] C. Bai, S. Wei, D. Deng, X. Lin, M. Zheng, y Q. Dong, “A nitrogen-doped nano carbon dodecahedron with Co@Co₃O₄ implants as a bi-functional electrocatalyst for efficient overall water splitting”, *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 5, n° 20, pp. 9533–9536, 2017, doi: 10.1039/c7ta01708a.
- [105] F. Catania *et al.*, “A Review on Recent Advancements of Graphene and Graphene-Related Materials in Biological Applications”, *Applied Sciences*, vol. 11, n° 2, p. 614, ene. 2021, doi: 10.3390/app11020614.
- [106] T. Yusaf *et al.*, “A Comprehensive Review on Graphene Nanoparticles: Preparation, Properties, and Applications”, 1 de octubre de 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/su141912336.
- [107] T. A. Mamvura y G. S. Simate, “The potential application of graphene nanotechnology for renewable energy systems”, en *Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environment*, Elsevier, 2019, pp. 59–80. doi: 10.1016/b978-0-12-815811-1.00004-1.

- [108] I. Song *et al.*, “Tailorable Electronic and Electric Properties of Graphene with Selective Decoration of Silver Nanoparticles by Laser-Assisted Photoreduction”, *Nanomaterials*, vol. 12, n° 20, oct. 2022, doi: 10.3390/nano12203549.
- [109] S. Maharubin, X. Zhang, F. Zhu, H. C. Zhang, G. Zhang, y Y. Zhang, “Synthesis and Applications of Semiconducting Graphene”, 2016, *Hindawi Limited*. doi: 10.1155/2016/6375962.
- [110] C. Xiong, T. Wang, Y. Zhang, y Q. Xiong, “Introduction to 3D Graphene”, 2023, pp. 1–21. doi: 10.1007/978-3-031-36249-1_1.
- [111] P. K. Dubey, J. Hong, K. Lee, y P. Singh, “Graphene-Based Materials: Synthesis and Applications”, en *Nanomaterials*, Singapore: Springer Nature Singapore, 2023, pp. 59–84. doi: 10.1007/978-981-19-7963-7_3.
- [112] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, y L. Sun, “Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites”, *Nano Materials Science*, vol. 1, n° 1, pp. 31–47, mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [113] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, y C. E. Banks, “A decade of graphene research: production, applications and outlook”, *Materials Today*, vol. 17, n° 9, pp. 426–432, nov. 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.06.001.
- [114] L. Staudenmaier, “Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure”, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 31, n° 2, pp. 1481–1487, 1898, doi: 10.1002/cber.18980310237.
- [115] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide”, *ACS Nano*, vol. 4, n° 8, pp. 4806–4814, ago. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [116] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science* (1979)., vol. 306, n° 5696, pp. 666–669, oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [117] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, y L. Sun, “Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites”, *Nano Materials Science*, vol. 1, n° 1, pp. 31–47, mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [118] Z. Wang, J. K. Nelson, H. Hillborg, S. Zhao, y L. S. Schadler, “Graphene oxide filled nanocomposite with novel electrical and dielectric properties”, *Advanced Materials*, vol. 24, n° 23, pp. 3134–3137, jun. 2012, doi: 10.1002/adma.201200827.
- [119] L. Tang *et al.*, “Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets”, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 12, pp. 5676–5683, mar. 2012, doi: 10.1039/c2jm15944a.

- [120] H. Liu, A. Deshmukh, N. Salowitz, J. Zhao, y K. Sobolev, "Resistivity Signature of Graphene-Based Fiber-Reinforced Composite Subjected to Mechanical Loading", *Front. Mater.*, vol. 9, ene. 2022, doi: 10.3389/fmats.2022.818176.
- [121] K. Tadyszak, J. K. Wychowanec, y J. Litowczenko, "Biomedical Applications of Graphene-Based Structures", *Nanomaterials*, vol. 8, n° 11, p. 944, nov. 2018, doi: 10.3390/nano8110944.
- [122] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, y V. B. Shenoy, "Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide", *Nat. Chem.*, vol. 2, n° 7, pp. 581–587, jul. 2010, doi: 10.1038/nchem.686.
- [123] Q. Liang, Y. Liu, D. Yan, L. Bai, H. Kang, y C. Wang, "Morphology evolution of spinel NiCo₂O₄ catalyst and its crystal plane effect in oxygen evolution reaction", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 120, pp. 120–128, abr. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2025.03.261.
- [124] X. Chen *et al.*, "Facile and scalable synthesis of heterostructural NiSe₂/FeSe₂ nanoparticles as efficient and stable binder-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction", 14 de octubre de 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.090.
- [125] C. Hu *et al.*, "Carbon cloth-supported high-entropy transition metal selenides as high-performance oxygen evolution reaction catalysts", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 717, jul. 2025, doi: 10.1016/j.colsurfa.2025.136819.
- [126] Y. Guo, M. Wang, C. Zhang, K. Jia, F. Niu, y K. Wang, "Bimetallic Selenide NiCo-Se/CFP as Effective Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst for Electrocatalytic Water Splitting", *ChemistrySelect*, vol. 10, n° 2, ene. 2025, doi: 10.1002/slct.202405201.
- [127] J. Zhang, S. Zhang, Z. Zhang, J. Wang, Z. Zhang, y G. Cheng, "NiFeCo selenide nanosheets as promising electrocatalysts for oxygen evolution reaction", *J. Alloys Compd.*, vol. 939, abr. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.168753.
- [128] Y. Guo *et al.*, "Hierarchical porous tri-metallic NiCoFe-Se/CFP derived from Ni-Co-Fe Prussian blue analogues as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 642, pp. 638–647, jul. 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2023.04.003.
- [129] E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato, y R. Branquinho, "Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides", 27 de julio de 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/chem.202000678.
- [130] F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, A. Mirzaei, T. Xiao, M. A. Rafiq, y X. Zhang, "Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and

nanostructured photocatalysts”, 15 de julio de 2022, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2nr02714c.

- [131] W. Wen y J. M. Wu, “Nanomaterials via solution combustion synthesis: A step nearer to controllability”, 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4ra10145f.
- [132] E. P. Kumari, A. Kumar, F. Tarlochan, y M. J. Al-Marri, “Impact of Electrolyte Temperature on Solution-Combustion Synthesized NiO/Ni Nanoparticles as Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst”, *ChemistryOpen*, 2025, doi: 10.1002/open.202500137.
- [133] A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, y V. M. Shkiro, “The phenomenon of the wave localization of solid-state autoretarding reactions”, *USSR Bulletin of Discoveries*, vol. Diploma No. 287, p. 51, jul. 1967.
- [134] A. G. Merzhanov y I. P. Borovinskaya, “Discovery of SHS”, en *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products*, Elsevier, 2017, pp. 87–89. doi: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00038-7.
- [135] J. J. Kingsley y K. C. Patil, “A NOVEL COMBUSTION PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FINE PARTICLE α -ALUMINA AND RELATED OXIDE MATERIALS”, 1988.
- [136] L. E. Shea, J. McKittrick, O. A. Lopez, y E. Sluzky, “Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxides using an optimized combustion process”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n° 12, pp. 3257–3265, 1996, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08103.x.
- [137] P. Gordes, N. Christiansen, E. J. Jensen, y J. Villadsen, “Synthesis of perovskite-type compounds by drip pyrolysis”, 1995.
- [138] J. J. Kin y K. C. Patil, “Combustion synthesis and properties of fine particle fluorescent aluminous oxides t”, 1990.
- [139] J. J. Kingsley, K. Suresh, y K. C. Patil, “Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates”, 1990.
- [140] K. V. Manukyan, “Solution Combustion Synthesis of Catalysts”, en *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products*, Elsevier, 2017, pp. 347–348. doi: 10.1016/B978-0-12-804173-4.00137-X.
- [141] A. Khort, S. Roslyakov, y P. Loginov, “Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials”, *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 26, abr. 2021, doi: 10.1016/j.nanoso.2021.100727.

- [142] Y. R. Parauha, V. Sahu, y S. J. Dhoble, "Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge", 1 de mayo de 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mseb.2021.115054.
- [143] W. Wen y J. M. Wu, "Nanomaterials via solution combustion synthesis: A step nearer to controllability", 2014, *Royal Society of Chemistry.* doi: 10.1039/c4ra10145f.
- [144] R. Shukla y A. K. Tyagi, "Combustion Synthesis: A Versatile Method for Functional Materials", 2021, pp. 51–78. doi: 10.1007/978-981-16-1807-9_2.
- [145] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, y K. V. Manukyan, "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials", 14 de diciembre de 2016, *American Chemical Society.* doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [146] B. Zhao, X. Yu, R. Cai, R. Ran, H. Wang, y Z. Shao, "Solution combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron (iii) raw material", *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 7, pp. 2900–2907, feb. 2012, doi: 10.1039/c1jm14362j.
- [147] A. Khort, V. Romanovski, D. Leybo, y D. Moskovskikh, "CO oxidation and organic dyes degradation over graphene–Cu and graphene–CuNi catalysts obtained by solution combustion synthesis", *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, dic. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-72872-0.
- [148] A. Khort, J. Hedberg, N. Mei, V. Romanovski, E. Blomberg, y I. Odnevall, "Corrosion and transformation of solution combustion synthesized Co, Ni and CoNi nanoparticles in synthetic freshwater with and without natural organic matter", *Sci. Rep.*, vol. 11, n° 1, dic. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-87250-7.
- [149] S. Roslyakov *et al.*, "One-step solution combustion synthesis of nanostructured transition metal antiperovskite nitride and alloy", *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 28, oct. 2021, doi: 10.1016/j.nanoso.2021.100796.
- [150] S. L. González-Cortés y F. E. Imbert, "Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)", 15 de febrero de 2013. doi: 10.1016/j.apcata.2012.11.024.
- [151] Y. R. Parauha, V. Sahu, y S. J. Dhoble, "Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge", 1 de mayo de 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mseb.2021.115054.
- [152] S. R. , Jain, K. C. , Adiga, y V. R. P. Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures", *Combust. Flame*, n° 40, pp. 71–9, 1981, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5).

- [153] W. Dai *et al.*, "Solution combustion synthesis of hierarchical porous CoNiFeCu_{0.1} medium-entropy alloy: A highly efficient and robust electrocatalyst for water oxidation", *J. Alloys Compd.*, vol. 952, ago. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.169987.
- [154] S. Biamino y C. Badini, "Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 10–11, pp. 3021–3034, sep. 2004, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.005.
- [155] L. C. Pathak, T. B. Singh, S. Das, A. K. Verma, y P. Ramachandrarao, "Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder", *Mater. Lett.*, vol. 57, n° 2, pp. 380–385, dic. 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00796-6.
- [156] E. Shafia, M. Bodaghi, S. Esposito, y A. Aghaei, "A critical role of pH in the combustion synthesis of nano-sized SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor", *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 3, pp. 4697–4706, abr. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.09.011.
- [157] A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, y S. T. Aruna, "Combustion synthesis in nanostructured reactive systems", 1 de mayo de 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.apl.2015.03.013.
- [158] O. Thoda, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, y A. Chroneos, "Review of Recent Studies on Solution Combustion Synthesis of Nanostructured Catalysts", 1 de agosto de 2018, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adem.201800047.
- [159] H. N. Le *et al.*, "Improving safety and efficiency in graphene oxide production technology", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 24, pp. 4440–4453, may 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.04.050.
- [160] P. L. Suryawanshi, S. P. Gumfekar, y S. H. Sonawane, "Microfluidic synthesis of platinum nanoparticles supported on reduced graphene oxide, titanium dioxide, and carbon for PEM fuel cells", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 100, n° 5, pp. 990–1000, may 2022, doi: 10.1002/cjce.24214.
- [161] X. Yongsheng, L. Xintong, H. Hongwei, S. Yuexiao, X. Qing, y P. Wenchao, "Aminated N-doped graphene hydrogel for long-term catalytic oxidation in strong acidic environment", *J. Hazard. Mater.*, vol. 401, ene. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123742.
- [162] I. Chorkendorff y J. W. Niemantsverdriet, "Catalyst Characterization", en *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Third Edition., Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2017, 4, pp. 129–139.

- [163] J. W. Niemantsverdriet, "Diffraction and Extended X-Ray Absorption Fine Structure", en *Spectroscopy in Catalysis*, Third Edition., Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2007, 6, pp. 148–154.
- [164] D. Kiani, "X-Ray Diffraction (XRD)", 2023, pp. 519–539. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6_25.
- [165] L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Loue, y P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines", *International Union of Crystallography Journal of Applied Crystallography J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 36–50, 1999, [En línea]. Disponible en: <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/>
- [166] A. Datye y A. DeLaRiva, "Scanning Electron Microscopy (SEM)", 2023, pp. 359–380. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6_18.
- [167] B. D. Fahlman, "Materials Characterization", en *Materials Chemistry*, Cham: Springer International Publishing, 2023, pp. 721–829. doi: 10.1007/978-3-031-18784-1_7.
- [168] R. Filgueras, F. Peyrin, A. Vénien, J. M. Hénot, y T. Astruc, "Sodium Chloride Diffusion during Muscle Salting Evidenced by Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Imaging", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 64, n° 3, pp. 699–705, ene. 2016, doi: 10.1021/acs.jafc.5b04058.
- [169] N. Makul, "Dictionary of Concrete Technology", 2025.
- [170] A. C. Foucher y E. A. Stach, "High Pressure Transmission Electron Microscopy (TEM)", 2023, pp. 381–407. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6_19.
- [171] B. Baruwati, "Studies on the Synthesis, Characterization, Surface Modification and Application of Nanocrystalline Nickel Ferrite", Osmania University, 2007. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/49177963>
- [172] Y. Javed *et al.*, "TEM for Atomic-Scale Study: Fundamental, Instrumentation, and Applications in Nanotechnology", en *Handbook of Materials Characterization*, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 147–216. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_5.
- [173] E. Ortiz Ortega, H. Hosseini, M. J. Rosales López, A. Rodríguez Vera, y S. Hosseini, "Characterization Techniques for Morphology Analysis", 2022, pp. 1–45. doi: 10.1007/978-981-16-9569-8_1.
- [174] J. Villarroel-Rocha y A. Gil, "Modeling the temperature-programmed reduction of metal oxide catalysts by considering the particle-size distribution effect", *Chemical Engineering Journal*, vol. 487, may 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.150722.

- [175] W. Pan y R. Guo, "Catalyst Characterization", en *Low-Temperature Selective Catalytic Reduction Catalysts*, Singapore: Springer Nature Singapore, 2024, pp. 41–67. doi: 10.1007/978-981-97-9298-6_4.
- [176] J.-M. Jehng, I. E. Wachs, y M. Ford, "Temperature-Programmed (TP) Techniques", 2023, pp. 1005–1029. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6_45.
- [177] S. Kumar, A. Sharma, D. Gautam, y S. Hooda, "Characterization of Mesoporous Materials", 2022, pp. 175–204. doi: 10.1007/978-3-030-85397-6_6.
- [178] M. Schmal, "Textural and Thermochemical Characterizations", en *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 99–160. doi: 10.1007/978-3-319-09250-8_6.
- [179] Anthony R. West, "Other Techniques: Microscopy, Spectroscopy, Thermal Analysis A", en *Solid State Chemistry and its Applications*, Second Edition., West Sussex, United Kingdom: Wiley and Sons, 2014, 6, pp. 271–324.
- [180] R. Fushimi, "Temporal Analysis of Product (TAP)", 2023, pp. 899–934. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6_40.
- [181] J. Moon, M. Li, A. J. Ramirez-Cuesta, y Z. Wu, "Raman Spectroscopy", 2023, pp. 75–110. doi: 10.1007/978-3-031-07125-6_4.
- [182] P. Simon, V. G. Baldovino-Medrano, y R. Wojcieszak, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Principles and Application for the Analysis of Photoactive Materials", en *Springer Handbook of Inorganic Photochemistry*, D. W. Bahnemann y A. O. T. Patrocínio, Eds., Springer, 2022, pp. 249–271. doi: 10.1007/978-3-030-63713-2_10.
- [183] M. Schmal y C. A. C. Perez, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA: XPS/ISS)", en *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 251–266. doi: 10.1007/978-3-319-09250-8_11.
- [184] L. Keshavarz, M. R. Ghaani, O. Saremi, y N. J. English, "Characterization of Nanoporous Materials", en *Advanced Functional Porous Materials*, A. Uthaman, T. Li, T. Sabu, y H. Maria, Eds., Springer Nature, 2022, pp. 319–351. doi: 10.1007/978-3-030-85397-6_10.
- [185] H. H. Radamson, "Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)", en *Analytical Methods and Instruments for Micro- and Nanomaterials*, Z. M. Wang, G. Salamo, y S. Belluci, Eds., Springer, 2023, pp. 87–114. doi: 10.1007/978-3-031-26434-4_3.
- [186] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, y K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.

- [187] A. Kongkanand, V. Yarlagadda, W. Gu, y S. Arisetty, "Platinum Surface Oxide and Oxygen Reduction Reaction Kinetics during Transient Fuel Cell Operation", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 170, n° 9, p. 094506, sep. 2023, doi: 10.1149/1945-7111/acfbbb.
- [188] P. S. Nnamchi y C. S. Obayi, "Electrochemical Characterization of Nanomaterials", en *Characterization of Nanomaterials*, Elsevier, 2018, pp. 103–127. doi: 10.1016/B978-0-08-101973-3.00004-3.
- [189] 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, n° 5, pp. 1107–1114, mar. 2020, doi: 10.1002/celec.201902085.
- [190] P. Phogat, S. Sharma, R. Jha, y S. Singh, "Fundamentals of Electrochemistry", 2024, pp. 1–27. doi: 10.1007/978-981-96-0527-9_1.
- [191] P. Yu *et al.*, "Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: A focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction", 1 de abril de 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.nanoen.2019.01.017.
- [192] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, y T. F. Jaramillo, "Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 13, pp. 4347–4357, abr. 2015, doi: 10.1021/ja510442p.
- [193] M. Nath, H. Singh, y A. Saxena, "Progress of transition metal chalcogenides as efficient electrocatalysts for energy conversion", 1 de agosto de 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.coelec.2022.100993.
- [194] G. K. Gebremariam, A. Z. Jovanović, y I. A. Pašti, "The Effect of Electrolytes on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction", 1 de diciembre de 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/hydrogen4040049.
- [195] S. Cha *et al.*, "The ion effect on electrocatalytic oxidation reactions", 9 de agosto de 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4ta04113e.
- [196] T. ul Haq y Y. Haik, "Electrode Setups and Water Electrolysis Technologies", en *Electrochemical Water Splitting. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, Singapore: Springer, 2024, pp. 21–44. doi: 10.1007/978-981-99-9860-9_2.
- [197] Z. Jia, G. Yin, y J. Zhang, "Rotating Ring-Disk Electrode Method", en *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier B.V., 2014, pp. 199–229. doi: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9.

- [198] A. Zana, G. K. H. Wiberg, Y.-J. Deng, T. Østergaard, J. Rossmeisl, y M. Arenz, "Accessing the Inaccessible: Analyzing the Oxygen Reduction Reaction in the Diffusion Limit", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 44, pp. 38176–38180, nov. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13902.
- [199] C. Du, Q. Tan, G. Yin, y J. Zhang, "Rotating Disk Electrode Method", en *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier B.V., 2014, pp. 171–198. doi: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7.
- [200] Z. Jia, G. Yin, y J. Zhang, *Rotating Ring-Disk Electrode Method*. Elsevier B.V., 2014. doi: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9.
- [201] S. Yoshino, M. Harada, N. Hasegawa, y R. Jinnouchi, "Effects of solvent composition on agglomerate structure in catalyst ink for polymer electrolyte fuel cells", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 691, p. 133847, jun. 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.133847.
- [202] Z. Zhou, D. Yang, Y. Guo, y B. Li, "Effect of the physical adsorption of ionomer on Pt particles on the fluid characteristics of PEMFC catalyst ink", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, n° 1, pp. 318–326, ene. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.242.
- [203] Y. Hua, H. Shi, J. Liu, y Z. Gao, "Hierarchical Porous Carbon Spheres Loaded CoOX (CoOX/HPCS) for Efficient Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media", *ChemNanoMat*, vol. 9, n° 3, mar. 2023, doi: 10.1002/cnma.202200357.
- [204] S. P. Jiang y Q. Li, "Fuel Cell Electrochemistry", en *Introduction to Fuel Cells*, Singapore: Springer Singapore, 2022, pp. 69–122. doi: 10.1007/978-981-10-7626-8_3.
- [205] A. J. Bard y L. R. Faulkner, "Potentials and Thermodynamics of Cells", en *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications, Third Edition*, 2022, pp. 72–75.
- [206] N. Bhuvanendran, S. Ravichandran, Q. Xu, T. Maiyalagan, y H. Su, "A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review", 5 de febrero de 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.072.
- [207] Z. Jia, G. Yin, y J. Zhang, "Rotating Ring-Disk Electrode Method", en *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier B.V., 2014, pp. 199–229. doi: 10.1016/B978-0-444-63278-4.00006-9.
- [208] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, y J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry", *J. Chem. Educ.*, vol. 95, n° 2, pp. 197–206, feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.

- [209] R. P. Baldwin, K. Ravichandran, y Johnson Ronda K., "A Cyclic Voltammetry Experiment for the Instrumental Analysis Laboratory", *J. Chem. Educ.*, vol. 61, n° 9, pp. 820–823, 1984, [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [210] K. D. Vani, S. T. Dorai, y S. Chandrashekarappa, "Review on Voltammetry", en *Advancements in Voltammetry for Biosensing Applications*, Singapore: Springer Nature Singapore, 2025, pp. 1–16. doi: 10.1007/978-981-96-2595-6_1.
- [211] E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart, y J. L. Dempsey, "Evaluation of homogeneous electrocatalysts by cyclic voltammetry", *Inorg. Chem.*, vol. 53, n° 19, pp. 9983–10002, oct. 2014, doi: 10.1021/ic500658x.
- [212] B. Peng *et al.*, "Enhanced Oxygen Evolution Catalytic Activity of Ni₃Mo₃N-MoO₂-NiO Nanoparticles via Synergistic Effect", *Energy and Fuels*, vol. 36, n° 9, pp. 4902–4910, may 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c00586.
- [213] Y. Cheng, C. Liu, H. M. Cheng, y S. P. Jiang, "One-pot synthesis of metal-carbon nanotubes network hybrids as highly efficient catalysts for oxygen evolution reaction of water splitting", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 13, pp. 10089–10098, jul. 2014, doi: 10.1021/am500988p.
- [214] S. Jamali *et al.*, "Synthesis of binder-free hybrid Ni-Co-Se@NiS₂ nanostructures as highly active and durable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline media and Seawater", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 969, sep. 2024, doi: 10.1016/j.jelechem.2024.118527.
- [215] E. K. Volk *et al.*, "Electrochemical Activation of Ni-Fe Oxides for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media", *ACS Catal.*, vol. 15, n° 13, pp. 11475–11486, jul. 2025, doi: 10.1021/acscatal.5c02405.
- [216] K. B. Oldham, J. C. Myland, y A. M. Bond, "Electrode Reactions", en *Electrochemical Science and Technology*, Wiley, 2011, pp. 125–144. doi: 10.1002/9781119965992.ch7.
- [217] C. Wei *et al.*, "Recommended Practices and Benchmark Activity for Hydrogen and Oxygen Electrocatalysis in Water Splitting and Fuel Cells", 1 de agosto de 2019, Wiley-VCH Verlag. doi: 10.1002/adma.201806296.
- [218] M. Zlatar *et al.*, "Standardizing OER Electrocatalyst Benchmarking in Aqueous Electrolytes: Comprehensive Guidelines for Accelerated Stress Tests and Backing Electrodes", *ACS Catal.*, vol. 13, n° 23, pp. 15375–15392, dic. 2023, doi: 10.1021/acscatal.3c03880.
- [219] A. Raveendran, M. Chandran, y R. Dhanusuraman, "A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical

water splitting electrocatalysts”, 26 de enero de 2023, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2ra07642j.

- [220] M. F. Tesch, S. Neugebauer, P. V. Narangoda, R. Schlögl, y A. K. Mechler, “The rotating disc electrode: measurement protocols and reproducibility in the evaluation of catalysts for the oxygen evolution reaction”, *Energy Advances*, vol. 2, n° 11, pp. 1823–1830, sep. 2023, doi: 10.1039/d3ya00340j.
- [221] A. C. Lazanas y M. I. Prodromidis, “Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial”, 21 de junio de 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsmeasuresci.2c00070.
- [222] P. Vadhva *et al.*, “Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook”, 1 de junio de 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/celc.202100108.
- [223] A. S. Bandarenka, “Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy”, 7 de octubre de 2013, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c3an00791j.
- [224] K. Ariyoshi *et al.*, “Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals”, *Electrochemistry*, vol. 90, n° 10, 2022, doi: 10.5796/electrochemistry.22-66071.
- [225] T. ul Haq y Y. Haik, “Electrochemical Methods for Measuring Water Splitting Efficiency”, 2024, pp. 71–93. doi: 10.1007/978-981-99-9860-9_4.
- [226] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, y R. S. Ruoff, “Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide”, *Carbon N. Y.*, vol. 49, n° 9, pp. 3019–3023, ago. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.02.071.
- [227] L. Stobinski *et al.*, “Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, pp. 145–154, ago. 2014, doi: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.
- [228] L. Agusu *et al.*, “Hydrothermal Synthesis of Reduced Graphene Oxide Using Urea as Reduction Agent: Excellent X-band Electromagnetic Absorption Properties”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 367, p. 012002, may 2018, doi: 10.1088/1757-899X/367/1/012002.
- [229] G. P. Kumar, P. Krishnan, M. S. Arsha, I. N. Jawahar, y V. Biju, “Reduced graphene oxide derived from urea-assisted solution combustion route and its electrochemical performance”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 45, n° 3, p. 170, ago. 2022, doi: 10.1007/s12034-022-02751-z.

- [230] Z. Lei, L. Lu, y X. S. Zhao, "The electrocapacitive properties of graphene oxide reduced by urea", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 4, pp. 6391–6399, 2012, doi: 10.1039/C1EE02478G.
- [231] P. B. Arthi G y L. BD, "A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial", *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 06, n° 01, 2015, doi: 10.4172/2157-7439.1000253.
- [232] S. Dhali *et al.*, "Graphene oxide supported Pd-Fe nanohybrid as an efficient electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, n° 37, pp. 18704–18715, jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.131.
- [233] J. Chen, M. Perez-Page, Z. Ji, Z. Zhang, Z. Guo, y S. Holmes, "One step electrochemical exfoliation of natural graphite flakes into graphene oxide for polybenzimidazole composite membranes giving enhanced performance in high temperature fuel cells", *J. Power Sources*, vol. 491, abr. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229550.
- [234] A. Alkhouzaam, H. Qiblawey, M. Khraisheh, M. Atieh, y M. Al-Ghouti, "Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method", *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 15, pp. 23997–24007, oct. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.177.
- [235] M. P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, y A. Romero, "Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide", *Advanced Powder Technology*, vol. 28, n° 12, pp. 3195–3203, dic. 2017, doi: 10.1016/j.appt.2017.09.032.
- [236] Y.-S. Chang, F.-K. Chen, D.-C. Tsai, B.-H. Kuo, y F.-S. Shieu, "N-doped reduced graphene oxide for room-temperature NO gas sensors", *Sci. Rep.*, vol. 11, n° 1, p. 20719, oct. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-99883-9.
- [237] A. Marinoiu, M. Raceanu, E. Carcadea, y M. Varlam, "Nitrogen-Doped Graphene Oxide as Efficient Metal-Free Electrocatalyst in PEM Fuel Cells", *Nanomaterials*, vol. 13, n° 7, p. 1233, mar. 2023, doi: 10.3390/nano13071233.
- [238] S. Mahalingam, M. Durai, C. Sengottaiyan, y Y.-H. Ahn, "Effective Chemical Vapor Deposition and Characterization of N-Doped Graphene for High Electrochemical Performance", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 21, n° 6, pp. 3183–3191, jun. 2021, doi: 10.1166/jnn.2021.19355.
- [239] D. E. Newbury y N. W. M. Ritchie, "Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS)", 22 de noviembre de 2014, *Kluwer Academic Publishers*. doi: 10.1007/s10853-014-8685-2.

- [240] N. P. D. Ngidi, M. A. Ollengo, y V. O. Nyamori, "Effect of doping temperatures and nitrogen precursors on the physicochemical, optical, and electrical conductivity properties of nitrogen-doped reduced graphene oxide", *Materials*, vol. 12, n° 20, oct. 2019, doi: 10.3390/ma12203376.
- [241] P. Chithaiah, M. M. Raju, G. U. Kulkarni, y C. N. R. Rao, "Simple synthesis of nanosheets of rGO and nitrogenated rGO", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 11, pp. 68–75, 2020, doi: 10.3762/bjnano.11.7.
- [242] F. A. Bezza, S. A. Iwarere, S. M. Tichapondwa, H. G. Brink, M. O. Daramola, y E. M. N. Chirwa, "Synthesis and Evaluation of 3D Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide (3D N@rGO) Macrostructure for Boosted Solar Driven Interfacial Desalination of Saline Water", *Global Challenges*, vol. 9, n° 4, abr. 2025, doi: 10.1002/gch2.202400080.
- [243] S. Sandoval y G. Tobias, "Tuning the nature of N-based groups from n-containing reduced graphene oxide: Enhanced thermal stability using post-synthesis treatments", *Nanomaterials*, vol. 10, n° 8, pp. 1–16, ago. 2020, doi: 10.3390/nano10081451.
- [244] H. S. Kim *et al.*, "Reduced Graphene Oxide Improves Moisture and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells", *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 1, n° 5, may 2020, doi: 10.1016/j.xcrp.2020.100053.
- [245] A. Koçanalı y E. Apaydın Varol, "An experimental study on the electrical and thermal performance of reduced graphene oxide coated cotton fabric", *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, n° 9, pp. 12915–12927, jul. 2021, doi: 10.1002/er.6623.
- [246] S. Akhtar, S. Rubino, y K. Leifer, "A simple TEM method for fast thickness characterization of suspended graphene flakes", 2012. doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1210.2307>.
- [247] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, y M. C. Ng, "Structure of graphene and its disorders: a review", 31 de diciembre de 2018, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/14686996.2018.1494493.
- [248] K. H. Kim, M. Yang, K. M. Cho, Y. S. Jun, S. B. Lee, y H. T. Jung, "High quality reduced graphene oxide through repairing with multi-layered graphene ball nanostructures", *Sci. Rep.*, vol. 3, 2013, doi: 10.1038/srep03251.
- [249] Y. Gong, D. Li, Q. Fu, y C. Pan, "Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors", *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, n° 5, pp. 379–385, oct. 2015, doi: 10.1016/j.pnsc.2015.10.004.

- [250] Z. Li *et al.*, “Low content Pt nanoparticles anchored on N-doped reduced graphene oxide with high and stable electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction”, *Sci. Rep.*, vol. 7, feb. 2017, doi: 10.1038/srep43352.
- [251] N. Sharma, R. Vyas, V. Sharma, H. Rahman, S. K. Sharma, y K. Sachdev, “A comparative study on gas-sensing behavior of reduced graphene oxide (rGO) synthesized by chemical and environment-friendly green method”, *Applied Nanoscience (Switzerland)*, vol. 10, n° 2, pp. 517–528, feb. 2020, doi: 10.1007/s13204-019-01138-7.
- [252] N. Wu, X. Zhang, X. Zhang, K. Yang, y Y. Li, “Simultaneous degradation of trace antibiotics in water by adsorption and catalytic oxidation induced by N-doped reduced graphene oxide (N-rGO): synergistic mechanism”, *Mater. Res. Express*, vol. 9, n° 6, jun. 2022, doi: 10.1088/2053-1591/ac7284.
- [253] A. K. Mageed, D. A. B. Radiah, A. Salmiaton, S. Izhar, M. A. Razak, y B. V. Ayodele, “Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over nitrogen-doped graphene supported cu catalyst”, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, vol. 15, n° 2, pp. 568–578, abr. 2020, doi: 10.9767/bcrec.15.2.6774.568-578.
- [254] B. Pegu, S. Devi, D. J. Sonowal, R. Boruah, y S. Konwer, “A comparative study on the synthesis of highly conductive reduced graphene oxide from GO using various green reductant for methanol sensors”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, n° 19, jul. 2024, doi: 10.1007/s10854-024-13055-9.
- [255] J. Y. Cho, J. H. Kim, y J. T. Han, “Extraordinary thermal behavior of graphene oxide in air for electrode applications”, *Nanoscale Adv.*, vol. 3, n° 6, pp. 1597–1602, mar. 2021, doi: 10.1039/d0na00805b.
- [256] S. N. Alam, N. Sharma, y L. Kumar, “Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*”, *Graphene*, vol. 06, n° 01, pp. 1–18, 2017, doi: 10.4236/graphene.2017.61001.
- [257] F. Farivar *et al.*, “Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against ‘Fake graphene’ materials”, *Carbon N. Y.*, vol. 179, pp. 505–513, jul. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2021.04.064.
- [258] S. Pei y H. M. Cheng, “The reduction of graphene oxide”, *Carbon N. Y.*, vol. 50, n° 9, pp. 3210–3228, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [259] J. Nerut *et al.*, “Characterisation of Novel Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide”, *ECS Trans.*, vol. 108, n° 7, pp. 99–109, may 2022, doi: 10.1149/10807.0099ecst.

- [260] A. Marinoiu, M. Raceanu, E. Carcadea, y M. Varlam, "Nitrogen-Doped Graphene Oxide as Efficient Metal-Free Electrocatalyst in PEM Fuel Cells", *Nanomaterials*, vol. 13, n° 7, abr. 2023, doi: 10.3390/nano13071233.
- [261] Y. S. Chang, F. K. Chen, D. C. Tsai, B. H. Kuo, y F. S. Shieu, "N-doped reduced graphene oxide for room-temperature NO gas sensors", *Sci. Rep.*, vol. 11, n° 1, dic. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-99883-9.
- [262] R. Yadav, P. Joshi, M. Hara, T. Yana, S. Hashimoto, y M. Yoshimura, "Intercorrelation between physical and electrochemical behavior of nitrogen-doping in graphene for symmetric supercapacitor electrode", *SN Appl. Sci.*, vol. 2, n° 10, oct. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-03401-x.
- [263] J. Porwal, N. Karanwal, S. Kaul, y S. L. Jain, "Carbocatalysis: N-doped reduced graphene oxide catalyzed esterification of fatty acids with long chain alcohols", *New Journal of Chemistry*, vol. 40, n° 2, pp. 1547–1553, feb. 2016, doi: 10.1039/c5nj02095f.
- [264] A. Das *et al.*, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 4, pp. 210–215, abr. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.
- [265] A. C. Ferrari y D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene", 2013, *Nature Publishing Group*. doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [266] T. M. G. Mohiuddin *et al.*, "Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation", *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 20, p. 205433, may 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [267] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, y K. V. Manukyan, "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials", 14 de diciembre de 2016, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [268] M. J. REDMAN y E. G. STEWARD, "Cobaltous Oxide with the Zinc Blende/Wurtzite-type Crystal Structure", *Nature*, vol. 193, n° 4818, pp. 867–867, mar. 1962, doi: 10.1038/193867a0.
- [269] F. F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr, S. W. Kycia, D. Bruno, y R. Droppa Jr, "X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite", *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 13, n° 1, pp. 46–53, ene. 2006, doi: 10.1107/S0909049505039208.
- [270] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, y F. M. Costa, "Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄

spinel prepared by a coprecipitation method”, *Solid State Sci.*, vol. 5, n° 2, pp. 383–392, feb. 2003, doi: 10.1016/S1293-2558(03)00011-6.

- [271] R. W. G. Wyckoff, “Page 292”, en *Structure of Crystals*, Second Edition., New York: The Chemical Catalog Company, 1931, pp. 292–292.
- [272] C. F. Holder y R. E. Schaak, “Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials”, *ACS Nano*, vol. 13, n° 7, pp. 7359–7365, jul. 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b05157.
- [273] S. Ashok. C, A. Vazhayil, J. Thomas, y N. Thomas, “Impact of cation substitution in NiCo₂O₄ spinel on morphology and electrochemical performance”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 936, may 2023, doi: 10.1016/j.jelechem.2023.117396.
- [274] Y. Lin, X. Fan, M. Huang, Z. Yang, y W. Zhang, “Preferential Co substitution on Ni sites in Ni-Fe oxide arrays enabling large-current-density alkaline oxygen evolution”, *Chem. Sci.*, vol. 13, n° 24, pp. 7332–7340, may 2022, doi: 10.1039/d2sc02019j.
- [275] V. D. Mote, Y. Purushotham, y B. N. Dole, “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles”, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 6, 2012, [En línea]. Disponible en: <http://www.jtaphys.com/content/2251-7235/6/1/6>
- [276] S. Aydinyan, H. Kirakosyan, A. Sargsyan, O. Volobujeva, y S. Kharatyan, “Solution combustion synthesis of MnFeCoNiCu and (MnFeCoNiCu)₃O₄ high entropy materials and sintering thereof”, *Ceram. Int.*, vol. 48, n° 14, pp. 20294–20305, jul. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.310.
- [277] J. Lucas Nicolini *et al.*, “One-step CoFe₂O₄ gel combustion synthesis using tris(hydroxymethyl)aminomethane (TRIS) as alternative fuel: Control of oxidiser-to-fuel molar ratio for tuning its structural, magnetic, and optical properties”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 563, dic. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169923.
- [278] T. Dippong, E. A. Levei, y O. Cadar, “Preparation of CoFe₂O₄/SiO₂ Nanocomposites at Low Temperatures Using Short Chain Diols”, *J. Chem.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/7943164.
- [279] M. R. Phadatare, A. B. Salunkhe, V. M. Khot, C. I. Sathish, D. S. Dhawale, y S. H. Pawar, “Thermodynamic, structural and magnetic studies of NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by combustion method: Effect of fuel”, *J. Alloys Compd.*, vol. 546, pp. 314–319, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.08.092.
- [280] R. A. Howald, “The Thermodynamics of Tetrataenite and Awaruite: A Review of the Fe-Ni Phase Diagram”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30A, sep. 2002.

- [281] H. Comert y J. N. Pratt, "The standard molar Gibbs free energy of formation of NiO from high-temperature e.m.f. measurements", *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 16, pp. 1145–1148, 1984.
- [282] U.S. Department of Commerce, "National Institute of Standards and Technology". Accedido: 14 de diciembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.nist.gov/>
- [283] A. Khort, S. Roslyakov, y P. Loginov, "Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials", *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 26, p. 100727, abr. 2021, doi: 10.1016/j.nanoso.2021.100727.
- [284] G. V. Trusov *et al.*, "Spray Solution Combustion Synthesis of Metallic Hollow Microspheres", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n° 13, pp. 7165–7171, abr. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00788.
- [285] R. Sun, H. Shen, X. Lv, Y. Wang, y T. Hu, "Solution combustion synthesis of MgO-stabilized CaO sorbents using polyethylene glycol as fuel and dispersant", *RSC Adv.*, vol. 14, n° 3, pp. 1741–1749, ene. 2024, doi: 10.1039/d3ra07513c.
- [286] K. V. Manukyan *et al.*, "Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: Mechanistic studies", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 46, pp. 24417–24427, nov. 2013, doi: 10.1021/jp408260m.
- [287] S. Eisenberg y Y. Li, "Hydrogen Treatment of Metal Oxides: Methods, Mechanisms, and Implications", 15 de mayo de 2025, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.jpcc.5c01937.
- [288] M. Häger, S. Keilholz, y H. Kohlmann, "The Reduction of Group 6–8 Transition Metal Oxides with Hydrogen—From Ore Smelting to Reaction Pathways#", 22 de octubre de 2025, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/ejic.202500089.
- [289] C. Pirola, F. Galli, y G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction—TPR", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, n° 11, pp. 2317–2320, nov. 2018, doi: 10.1002/cjce.23317.
- [290] J. Villarroel-Rocha y A. Gil, "Modeling the temperature-programmed reduction of metal oxide catalysts by considering the particle-size distribution effect", *Chemical Engineering Journal*, vol. 487, may 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.150722.
- [291] R. Kohlhaas, D. Ph., y N. Schmitz-Pranghe, "Über die temperaturabhängigkeit der gitterparameter von eisen, kobalt und nickel im bereich hoher temperaturen Locality: synthetic Sample: at T = 520 C", 1967. [En línea]. Disponible en: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:149951114>

- [292] I.-K. Suh, H. Ohta, y Y. Waseda, "High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction", *J. Mater. Sci.*, vol. 23, n° 2, pp. 757–760, feb. 1988, doi: 10.1007/BF01174717.
- [293] Y. Nishihara *et al.*, "Isothermal compression of face-centered cubic iron", *American Mineralogist*, vol. 97, n° 8–9, pp. 1417–1420, ago. 2012, doi: 10.2138/am.2012.3958.
- [294] A. R. West, "Crystal Defects, Non-Stoichiometry and Solid Solutions", en *Solid State Chemistry and Its Applications*, 2nd Edition., John Wiley & Sons, 2014, Chapter 2, p. 83.
- [295] F.-C. Hsu *et al.*, "Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, n° 38, pp. 14262–14264, sep. 2008, doi: 10.1073/pnas.0807325105.
- [296] H. Zhou *et al.*, "One-step synthesis of self-supported porous NiSe₂/Ni hybrid foam: An efficient 3D electrode for hydrogen evolution reaction", *Nano Energy*, vol. 20, pp. 29–36, feb. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.12.008.
- [297] Y. Liu *et al.*, "Low overpotential in vacancy-rich ultrathin CoSe₂ nanosheets for water oxidation", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 44, pp. 15670–15675, nov. 2014, doi: 10.1021/ja5085157.
- [298] M. Aydin, T. Devic, A. Şems Ahsen, N. Gautier, y R. Demir-Cakan, "Transition Metal (Co, Ni, Fe) Selenides by Selenization of Gallic Acid based MOFs used as Na-Ion Battery Anodes", *ChemElectroChem*, vol. 11, n° 23, dic. 2024, doi: 10.1002/celec.202400385.
- [299] Y. Huang, X. Yang, M. Wang, y C. Tu, "Autocatalysis surface-growth of Co_{0.85}Se@carbon nanotubes on carbon nanosheets as anode material for superior lithium storage", *J. Energy Storage*, vol. 66, ago. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107497.
- [300] X. Wang *et al.*, "Dodecahedral NC-doped CoSe₂ nanoparticles with excellent stability for high-performance flexible solid-state supercapacitors", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 943, ago. 2023, doi: 10.1016/j.jelechem.2023.117612.
- [301] W. D. Callister Jr. y D. G. Rethwisch, "Processing of Engineering Materials", en *Fundamentals of Materials Science*, Sixth Edition., John Wiley & Sons Singapore Pt, Ltd, 2022, Chapter 15, pp. 686–742.
- [302] H. Kirakosyan *et al.*, "Thermally driven rock-salt to spinel transition in high-entropy (CoFeMnNiZn)_xO_y oxides: Effects on magnetic and mechanical properties", *Chemical Engineering Journal*, vol. 524, nov. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.168976.

- [303] S. S. I. Almishal *et al.*, “Thermodynamics-inspired high-entropy oxide synthesis”, *Nature Communications*, vol. 16, n° 1, dic. 2025, doi: 10.1038/s41467-025-63567-z.
- [304] H. Yang, S. Gao, D. Rao, C. Zhang, X. Zhou, y X. Yan, “The regulation mechanism of cationic substitution in morphology-controlled oxy-spinel for oxygen evolution reaction”, *J. Catal.*, vol. 407, pp. 221–231, mar. 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2022.02.002.
- [305] T. Priamushko, P. Guggenberger, A. Mautner, J. Lee, R. Ryoo, y F. Kleitz, “Enhancing OER Activity of Ni/Co Oxides via Fe/Mn Substitution within Tailored Mesoporous Frameworks”, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, n° 11, pp. 13385–13397, nov. 2022, doi: 10.1021/acsaem.2c02055.
- [306] S. Naseem, B. Gevers, R. Boldt, F. J. W. J. Labuschagné, y A. Leuteritz, “Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis”, *RSC Adv.*, vol. 9, n° 6, pp. 3030–3040, 2019, doi: 10.1039/c8ra10165e.
- [307] Y. Zhang *et al.*, “Rock salt type NiCo₂O₃ supported on ordered mesoporous carbon as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction”, *Appl. Catal. B*, vol. 256, nov. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117852.
- [308] A. Tayebi Pak, S. M. Masoudpanah, M. Adeli, y M. Jazirehpour, “Hierarchical porous Fe₃O₄/RGO nanocomposite powders as high performance microwave absorbers”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 13, pp. 548–560, jul. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.05.002.
- [309] F. T. Li, J. Ran, M. Jaroniec, y S. Z. Qiao, “Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion”, 14 de noviembre de 2015, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c5nr05299h.
- [310] S. Hadadian, S. M. Masoudpanah, y S. Alamolhoda, “Solution Combustion Synthesis of Fe₃O₄ Powders Using Mixture of CTAB and Citric Acid Fuels”, *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 32, n° 2, pp. 353–360, feb. 2019, doi: 10.1007/s10948-018-4685-9.
- [311] N. Amirkhanyan y M. Zakaryan, “Preparation of NiCo by Solution Combustion Synthesis Method”, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 34, n° 3, pp. 172–179, sep. 2025, doi: 10.3103/S1061386225700153.
- [312] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, J. R. Ding, K. S. Kim, K. V. Manukyan, y A. S. Mukasyan, “Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives”, 2017, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.pecs.2017.07.002.

- [313] R. Sellin *et al.*, “Effects of temperature and atmosphere on carbon-supported platinum fuel cell catalysts”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 52, pp. 21735–21744, 2009, doi: 10.1021/jp907326q.
- [314] X. Chen, Z. Jia, Z. Liu, X. Wang, y M. Liang, “Strong metal-support interactions between atomically dispersed Ru and CrOx for improved durability of chlorobenzene oxidation”, *RSC Adv.*, vol. 13, n° 5, pp. 3255–3264, ene. 2023, doi: 10.1039/d2ra07650k.
- [315] Y. Zhang *et al.*, “On understanding the effect of metal-support interactions on plasma-catalytic CO2 hydrogenation over the Ru/ZrO2 catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 518, ago. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.164799.
- [316] W. Wang *et al.*, “Strong metal-support interactions between Ni and ZnO particles and their effect on the methanation performance of Ni/ZnO”, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 19, pp. 4413–4421, 2017, doi: 10.1039/c7cy01119a.
- [317] C. Durante, “Metal–carbon interaction in metal nanoparticles and implication in the electrocatalysis of oxygen reduction”, 1 de diciembre de 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.coelec.2022.101119.
- [318] C. Wan, Y. Ling, S. Wang, H. Pu, Y. Huang, y X. Duan, “Unraveling and Resolving the Inconsistencies in Tafel Analysis for Hydrogen Evolution Reactions”, *ACS Cent. Sci.*, vol. 10, n° 3, pp. 658–665, mar. 2024, doi: 10.1021/acscentsci.3c01439.
- [319] J. N. Soderberg, A. C. Co, A. H. C. Sirk, y V. I. Birss, “Impact of Porous Electrode Properties on the Electrochemical Transfer Coefficient”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 21, pp. 10401–10410, jun. 2006, doi: 10.1021/jp060372f.
- [320] W. Zheng, “iR Compensation for Electrocatalysis Studies: Considerations and Recommendations”, *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n° 4, pp. 1952–1958, abr. 2023, doi: 10.1021/acsenenergylett.3c00366.
- [321] S. Jiao, X. Fu, y H. Huang, “Descriptors for the Evaluation of Electrocatalytic Reactions: d-Band Theory and Beyond”, 1 de enero de 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/adfm.202107651.
- [322] A. Raveendran, M. Chandran, y R. Dhanusuraman, “A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts”, 26 de enero de 2023, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2ra07642j.
- [323] P. M. Bodhankar, P. B. Sarawade, A. I. Amhamed, T. Al-Ansari, N. Haque, y D. S. Dhawale, “Progress in porous metal chalcogenides for electrocatalytic water splitting”, 11 de junio de 2025, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d5ta03489b.

- [324] H. Sun y W. C. Jung, "Recent advances in doped ruthenium oxides as high-efficiency electrocatalysts for the oxygen evolution reaction", 28 de julio de 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1ta03452a.
- [325] S. Jia, J. Zhang, Q. Liu, C. Ma, Y. Tang, y H. Sun, "Competitive adsorption of oxygen-containing intermediates on ruthenium-tin solid-solution oxides for alkaline oxygen evolution", *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 11, n° 43, pp. 23489–23497, oct. 2023, doi: 10.1039/d3ta05347d.
- [326] F. Gambou, D. Guilbert, M. Zasadzinski, y H. Rafaralahy, "A Comprehensive Survey of Alkaline Electrolyzer Modeling: Electrical Domain and Specific Electrolyte Conductivity", 1 de mayo de 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/en15093452.
- [327] K. B. Oldham, J. C. Myland, y A. M. Bond, "The Electrode Interface", en *Electrochemical Science and Technology*, Wiley, 2011, 13, pp. 259–285. doi: 10.1002/9781119965992.ch13.
- [328] Q. Xu, K. Zhang, X. Wang, M. Gong, C. Zhang, y P. Liu, "Electrical Double Layer in Electrocatalysis: Definitions, Characterization, and Influencing Factors", 17 de diciembre de 2025, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsami.5c16907.
- [329] J. Wu, "Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics", 2022, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00097.
- [330] Y. C. Zhang *et al.*, "NiCo-Based Electrocatalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction: A Review", 15 de octubre de 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acscatal.1c03260.
- [331] H. Ji *et al.*, "Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors", *Nat. Commun.*, vol. 5, feb. 2014, doi: 10.1038/ncomms4317.
- [332] S. Anantharaj y S. Noda, "iR drop correction in electrocatalysis: everything one needs to know!", *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 10, n° 17, pp. 9348–9354, mar. 2022, doi: 10.1039/d2ta01393b.
- [333] W. Zheng, "iR Compensation for Electrocatalysis Studies: Considerations and Recommendations", 14 de abril de 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsenergylett.3c00366.
- [334] X. Zhu, J. Huang, y M. Eikerling, "Hierarchical Modeling of the Local Reaction Environment in Electrocatalysis", *Acc. Chem. Res.*, vol. 57, n° 15, pp. 2080–2092, ago. 2024, doi: 10.1021/acs.accounts.4c00234.
- [335] S. Anantharaj, S. Noda, M. Driess, y P. W. Menezes, "The Pitfalls of Using Potentiodynamic Polarization Curves for Tafel Analysis in Electrocatalytic Water

- Splitting", *ACS Energy Lett.*, pp. 1607–1611, mar. 2021, doi: 10.1021/acsenerylett.1c00608.
- [336] M. Z. Bazant, "Unified quantum theory of electrochemical kinetics by coupled ion–electron transfer", *Faraday Discuss.*, vol. 246, pp. 60–124, 2023, doi: 10.1039/D3FD00108C.
- [337] B. Huang *et al.*, "Cation- and pH-Dependent Hydrogen Evolution and Oxidation Reaction Kinetics", *JACS Au*, vol. 1, n° 10, pp. 1674–1687, oct. 2021, doi: 10.1021/jacsau.1c00281.
- [338] D. Li, C. Lin, C. Batchelor-McAuley, L. Chen, y R. G. Compton, "Tafel analysis in practice", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 826, pp. 117–124, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.08.018.
- [339] S. Li, Q. Zhou, y H. Cong, "Electrochemical Techniques, Impedance, and Spectroscopy", en *Handbook of Advanced Nondestructive Evaluation*, Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 899–925. doi: 10.1007/978-3-319-26553-7_7.
- [340] A. Lasia, "Impedance of Porous Electrodes", en *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, New York, NY: Springer New York, 2014, pp. 203–250. doi: 10.1007/978-1-4614-8933-7_9.
- [341] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, y M. Musiani, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters", *Electrochim. Acta*, vol. 55, n° 21, pp. 6218–6227, ago. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.065.
- [342] A. Lasia, "The Origin of the Constant Phase Element", 20 de enero de 2022, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.jpcllett.1c03782.
- [343] A. C. Lazanas y M. I. Prodromidis, "Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial", *ACS Measurement Science Au*, jun. 2022, doi: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.
- [344] Y. H. Fang y Z. P. Liu, "Tafel kinetics of electrocatalytic reactions: From experiment to first-principles", 5 de diciembre de 2014, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cs501312v.
- [345] A. Miszczyk, "Direct Measurement of Effective Electrical Capacitance in Systems with a Constant-Phase Element Behavior Using the Example of Barrier Coatings", *Coatings*, vol. 15, n° 12, p. 1429, dic. 2025, doi: 10.3390/coatings15121429.
- [346] I.-H. Choi, J. Lee, Y. Choi, y J.-Y. Kim, "Characterization of photoelectrochemical energy devices by electrochemical impedance analysis: a mini review", *Advances in*

Industrial and Engineering Chemistry, vol. 1, n° 1, dic. 2025, doi: 10.1007/s44405-025-00036-7.

- [347] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, y B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy", en *Electrochimica Acta*, ene. 2006, pp. 1473–1479. doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [348] J. W. Niemantsverdriet, "Photoemission and Auger Spectroscopy", en *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley, 2007, pp. 39–83. doi: 10.1002/9783527611348.ch3.
- [349] Y. Guo, M. Wang, C. Zhang, K. Jia, F. Niu, y K. Wang, "Bimetallic Selenide NiCo-Se/CFP as Effective Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst for Electrocatalytic Water Splitting", *ChemistrySelect*, vol. 10, n° 2, ene. 2025, doi: 10.1002/slct.202405201.
- [350] P. Simon, V. G. Baldovino-Medrano, y R. Wojcieszak, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Principles and Application for the Analysis of Photoactive Materials", 2022, pp. 249–271. doi: 10.1007/978-3-030-63713-2_10.
- [351] T. Ahmad Para y S. Kanti Sarkar, "Challenges in Rietveld Refinement and Structure Visualization in Ceramics", en *Advanced Ceramic Materials*, IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.96065.
- [352] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, y D. C. Joy, "Energy Dispersive X-ray Spectrometry: Physical Principles and User-Selected Parameters", en *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, NY: Springer New York, 2018, pp. 209–234. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9_16.
- [353] H. Shooshtari Gugtapeh y M. Rezaei, "N-Doped Graphene Quantum Dots Incorporated into NiCo Bimetallic-Organic Framework as an Electrocatalyst for Alkaline Water Splitting", *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 7, n° 2, pp. 2086–2099, ene. 2024, doi: 10.1021/acsanm.3c05351.
- [354] H. Y. Jung, J. H. Park, J. C. Ro, y S. J. Suh, "Fabrication of Trimetallic Fe-Co-Ni Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction", *ACS Omega*, vol. 7, n° 49, pp. 45636–45641, dic. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c06461.
- [355] S. Kumaravel *et al.*, "In-situ synthesis of bifunctional N-doped CoFe₂O₄/rGO composites for enhanced electrocatalysis in hydrogen and oxygen evolution reactions", *J. Alloys Compd.*, vol. 1009, dic. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176978.
- [356] W. Han, F. Zhang, Y. He, C. Yu, L. Lei, y X. Zhang, "In situ preparation of cobalt@N-doped porous carbon bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting", *Electrochim. Acta*, vol. 476, feb. 2024, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143735.

- [357] X. Lu *et al.*, “N-doped carbon nanotubes with high amount of graphitic nitrogen as an excellent electrocatalyst for water splitting in alkaline solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 931, feb. 2023, doi: 10.1016/j.jelechem.2023.117160.
- [358] F. He *et al.*, “NiFe Alloys@N-doped Graphene-Like Carbon Anchored on N-Doped Graphitized Carbon as a Highly Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 10, n° 18, pp. 6094–6105, may 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c01381.
- [359] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, y N. S. McIntyre, “Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds”, *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, n° 12, pp. 1564–1574, dic. 2004, doi: 10.1002/sia.1984.
- [360] Y. Chu, Q. L. Jiang, L. Y. Chang, Y. H. Jin, y R. Z. Wang, “Cobalt nanoparticles embedded in nitrogen-doped porous carbon derived the electrodeposited ZnCo-ZIF for high-performance ORR electrocatalysts”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 928, ene. 2023, doi: 10.1016/j.jelechem.2022.117041.
- [361] H. Zhao *et al.*, “Synthesis of cobalt and nitrogen co-doped carbon nanotubes and its ORR activity as the catalyst used in hydrogen fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 46, pp. 25180–25187, sep. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.271.
- [362] L. Li *et al.*, “A pH-universal ORR catalyst with atomic Fe-heteroatom (N, S) sites for high-performance Zn-air batteries”, *Nano Res.*, 2023, doi: 10.1007/s12274-023-5625-y.
- [363] L. Mao *et al.*, “Ligand-induced hollow MOF-derived carbon nanomaterials with abundant Fe species for efficient oxygen reduction”, *Sci. China Mater.*, 2023, doi: 10.1007/s40843-022-2374-3.
- [364] S. Zhao, Z. Ma, Z. Wan, J. Li, y X. Wang, “Noble-Metal-Free FeMn-N-C Catalyst for Efficient Oxygen Reduction Reaction in Both Alkaline and Acidic Media”, *J. Colloid Interface Sci.*, abr. 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2023.03.206.
- [365] X. Lu *et al.*, “Composite materials from N-doped porous carbon and CoSe₂ as excellent electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction”, *J. Solgel Sci. Technol.*, vol. 114, n° 3, pp. 885–894, jun. 2025, doi: 10.1007/s10971-025-06740-6.
- [366] S. J. Srinivasan y S. Moru, “Porous g-C₃N₄ Nanosheets with Atomically Dispersed (Fe, Co)-Nx-C Active Sites on Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution”, *Adv. Sustain. Syst.*, 2025, doi: 10.1002/adsu.202500719.

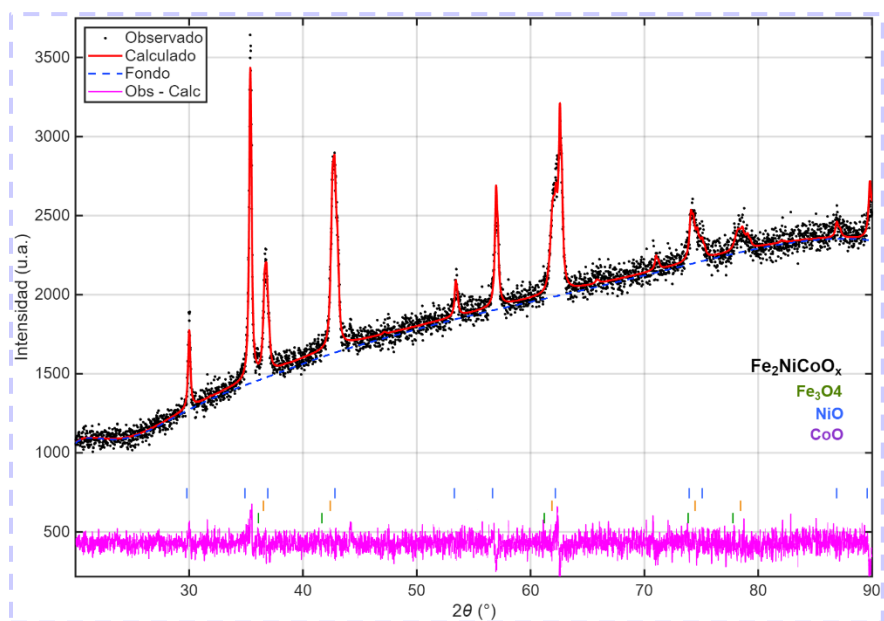
- [367] J. Yu *et al.*, “Modulating the d-band centers by coordination environment regulation of single-atom Ni on porous carbon fibers for overall water splitting”, *Nano Energy*, vol. 98, jul. 2022, doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107266.
- [368] W. Guo, H. Yue, P. Li, Q. Ma, W. Yuan, y Z. Guo, “Combining Different Metals In Transition Metal Dichalcogenides for Hydrogen Evolution Reaction”, 1 de septiembre de 2025, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/celc.202500177.
- [369] F. Yang, X. Huang, C. Su, E. H. Song, B. X. Liu, y B. B. Xiao, “2D Transition Metal Chalcogenides (TMDs) for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction: A Review”, 2 de diciembre de 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/cphc.202400640.
- [370] C. T. Zeng, L. Dai, Y. H. Jin, J. B. Liu, Q. Q. Zhang, y H. Wang, “Design strategies toward transition metal selenide-based catalysts for electrochemical water splitting”, 7 de marzo de 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0se01722a.
- [371] A. K. Sonwane *et al.*, “Iron tuned Ni–Co–Fe alloy films via electrodeposition for hydrogen evolution reaction”, *Electrochim. Acta*, vol. 542, dic. 2025, doi: 10.1016/j.electacta.2025.147418.
- [372] G. Janani *et al.*, “Enhanced bifunctional electrocatalytic activity of Ni-Co bimetallic chalcogenides for efficient water-splitting application”, *J. Alloys Compd.*, vol. 846, dic. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156389.
- [373] J. Masud, A. T. Swesi, W. P. R. Liyanage, y M. Nath, “Cobalt Selenide Nanostructures: An Efficient Bifunctional Catalyst with High Current Density at Low Coverage”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 27, pp. 17292–17302, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b04862.
- [374] Y. Zhang *et al.*, “Carbon Quantum Dots-Doped Ni₃Se₄/Co₉Se₈/Fe₃O₄ Multilayer Nanosheets Prepared Using the One-Step Solvothermal Method to Boost Electrocatalytic Oxygen Evolution”, *Materials*, vol. 16, n° 14, jul. 2023, doi: 10.3390/ma16145115.
- [375] L. Tian *et al.*, “Mo doping and Se vacancy engineering for boosting electrocatalytic water oxidation by regulating the electronic structure of selfsupported Co₉Se₈@NiSe”, *Nanoscale*, vol. 15, n° 1, pp. 259–265, nov. 2022, doi: 10.1039/d2nr05410h.
- [376] G. Greczynski y L. Hultman, “X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing”, 1 de enero de 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100591.

- [377] X. H. Zhang *et al.*, “Deciphering the Role of Lattice Selenium in Electrocatalytic Self-Reconstruction for Boosting Alkaline Hydrogen Evolution”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 64, n° 33, ago. 2025, doi: 10.1002/anie.202507040.
- [378] Y. Jang, M.-K. Son, y S. Lee, “Impurity-Driven Interfacial Reconstruction Unlocks Highly Active Sites in Ni–Fe Selenides for Water Oxidation”, *Nano Lett.*, vol. 25, n° 31, pp. 11970–11978, ago. 2025, doi: 10.1021/acs.nanolett.5c02697.
- [379] C. Yang *et al.*, “Recent Progress and Prospective of Nickel Selenide-Based Electrocatalysts for Water Splitting”, 16 de septiembre de 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01854.
- [380] F. Te Tsai *et al.*, “The HER/OER mechanistic study of an FeCoNi-based electrocatalyst for alkaline water splitting”, *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 8, n° 19, pp. 9939–9950, may 2020, doi: 10.1039/d0ta01877e.
- [381] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, y A. S. Rouhaghdam, “Facile electrodeposition of ternary Ni-Fe-Co alloy nanostructure as a binder free, cost-effective and durable electrocatalyst for high-performance overall water splitting”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 547, pp. 407–420, jul. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.03.098.

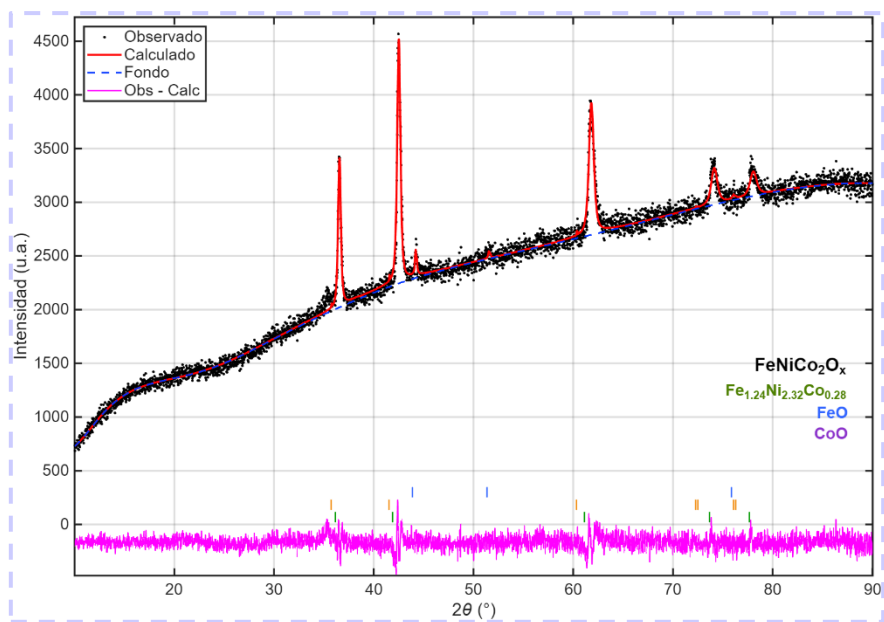
ANEXOS

Anexo 1: Gráficas de refinamiento de Rietveld para las muestras $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$.

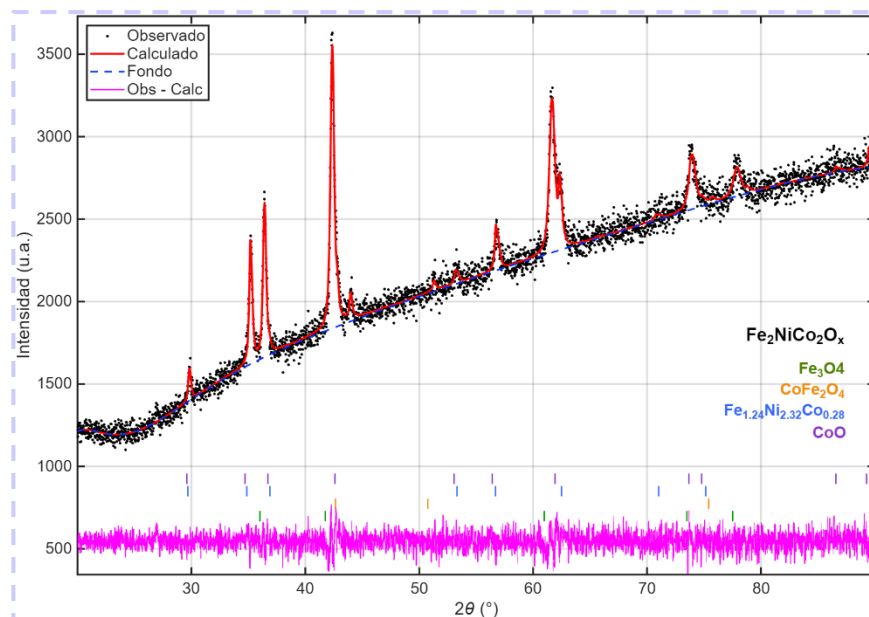
1. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$



2. Muestra $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$

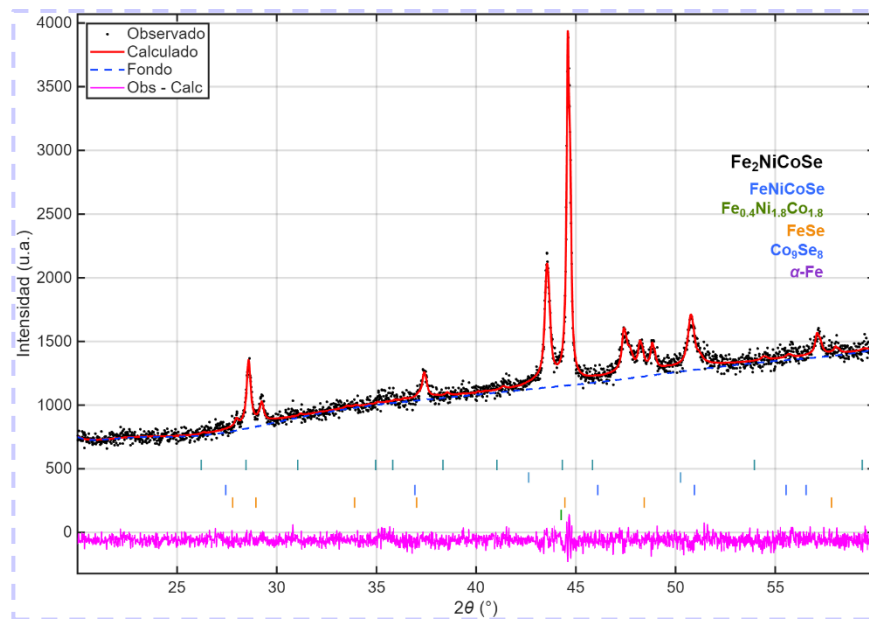


3. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$

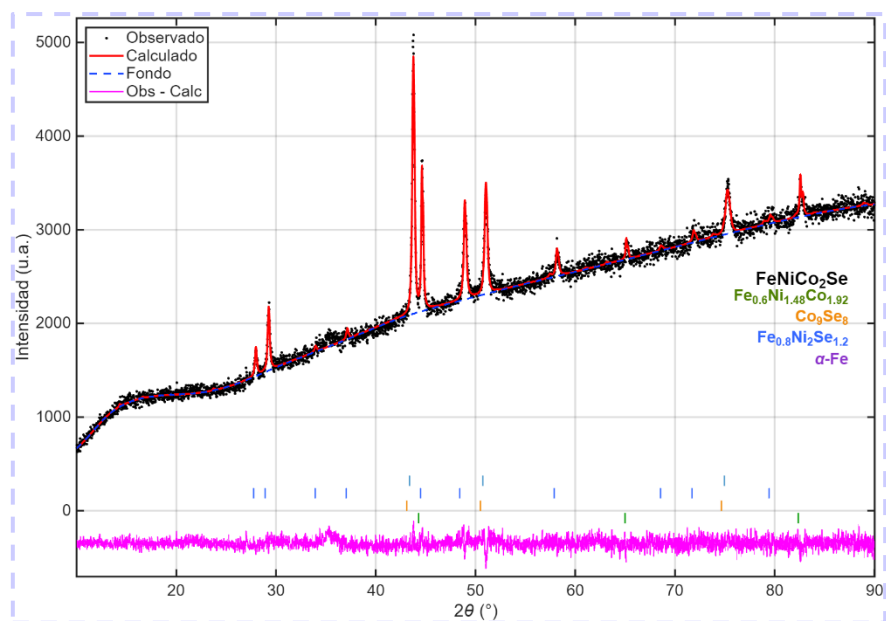


Anexo 2: Gráficas de refinamiento de Rietveld para las muestras Fe_2NiCoSe , FeNiCo_2Se y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$.

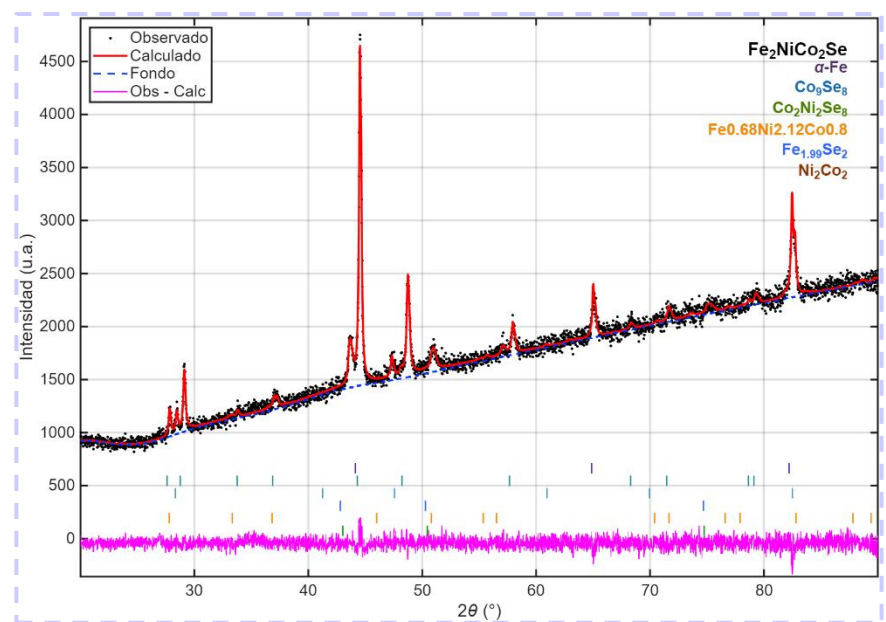
1. Muestra Fe_2NiCoSe



2. Muestra FeNiCo_2Se

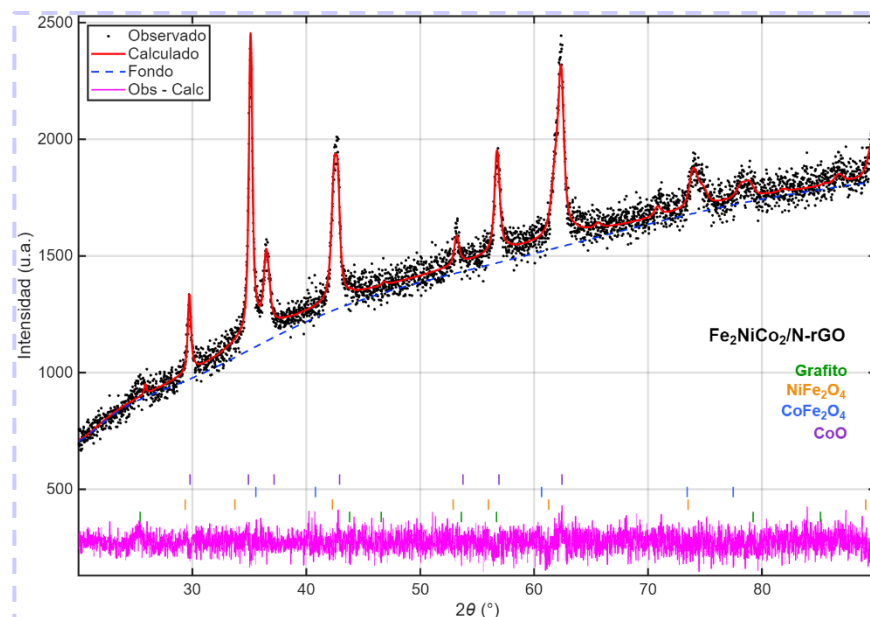


3. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$

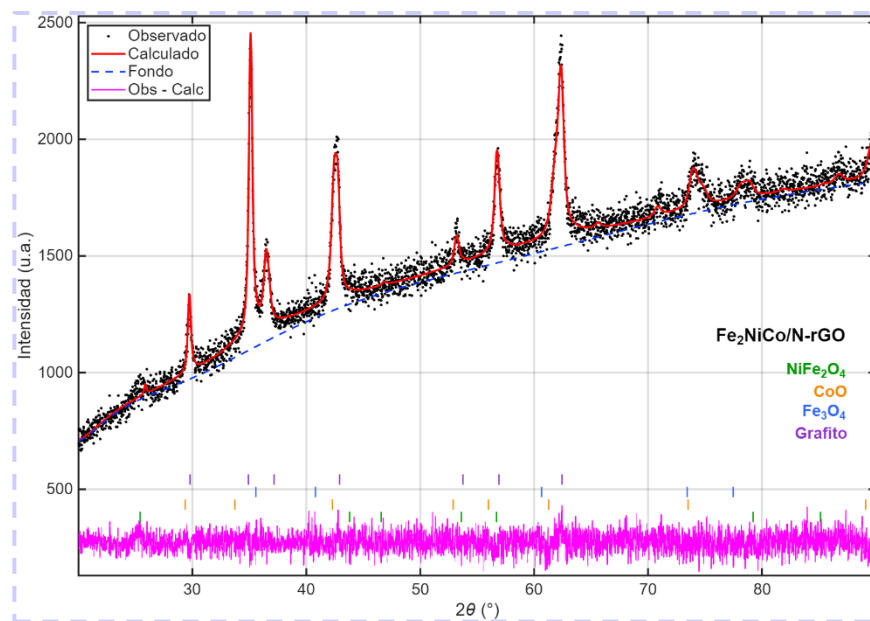


Anexo 3: Gráficas de refinamiento de Rietveld para las muestras $\text{Fe}_2\text{NiCo}/\text{N-rGO}$, $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$.

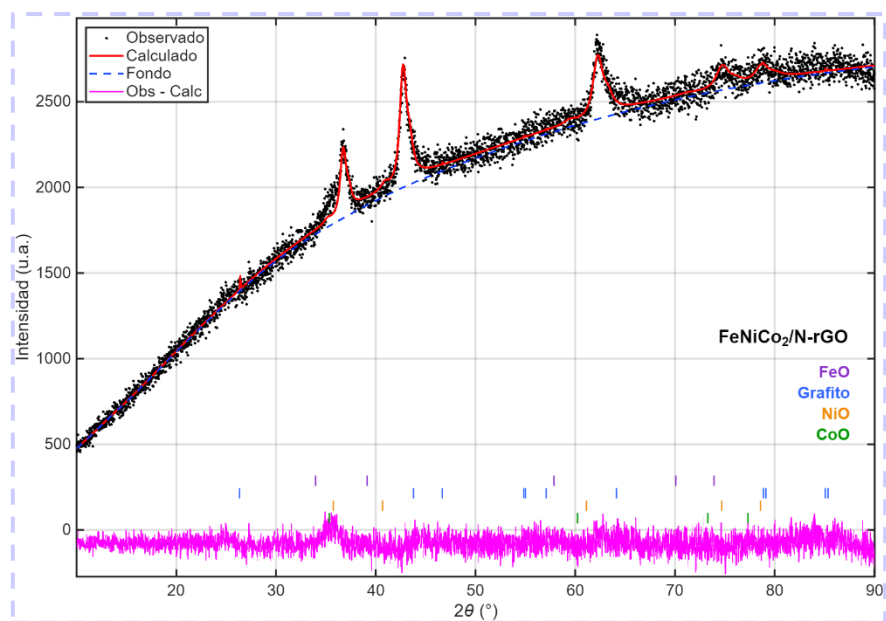
1. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$



2. Muestra $\text{FeNiCo}_2/\text{N-rGO}$

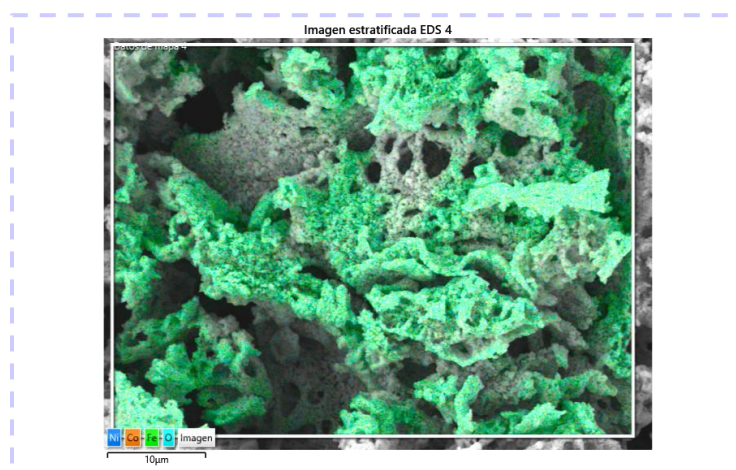


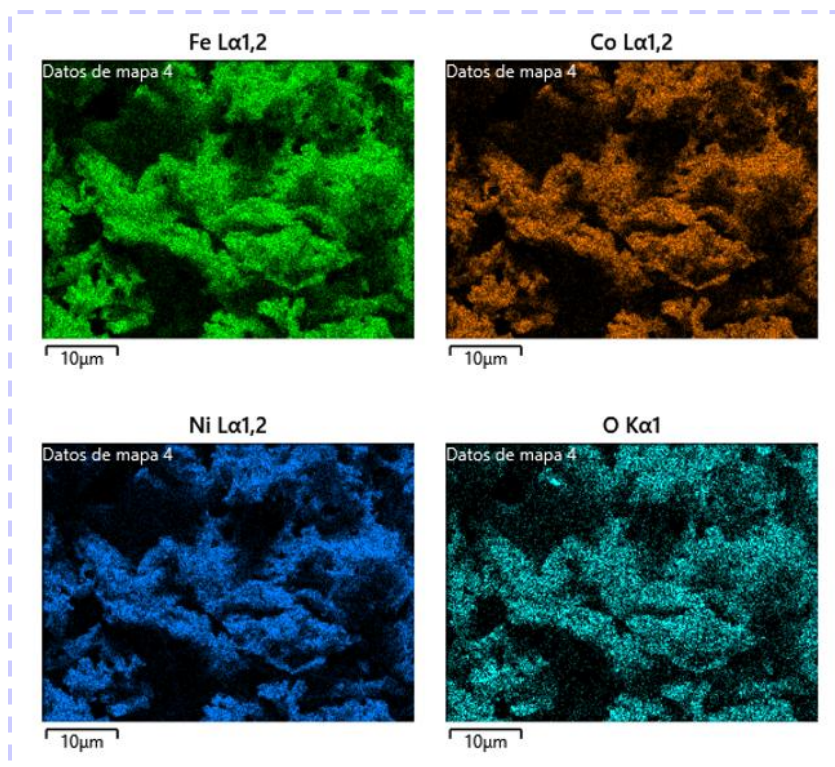
3. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$



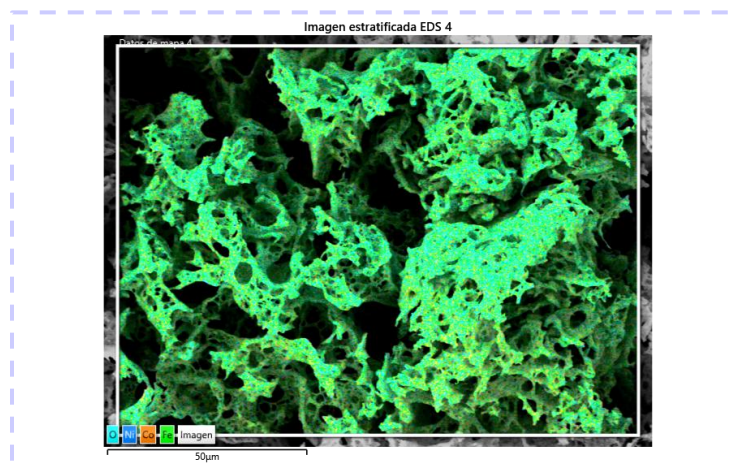
Anexo 4: Mapas elementales de las muestras Fe_2NiCo , FeNiCo_2 y Fe_2NiCo_2 .

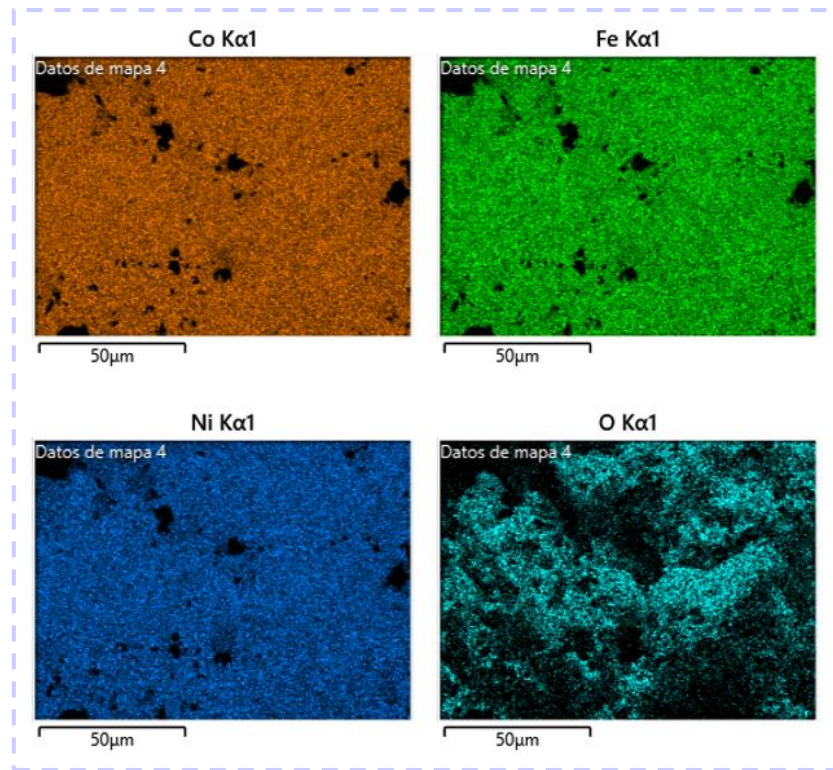
1. Muestra Fe_2NiCo



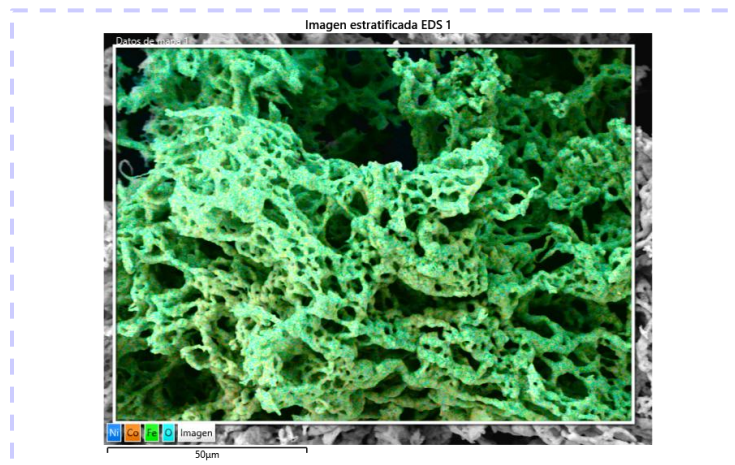


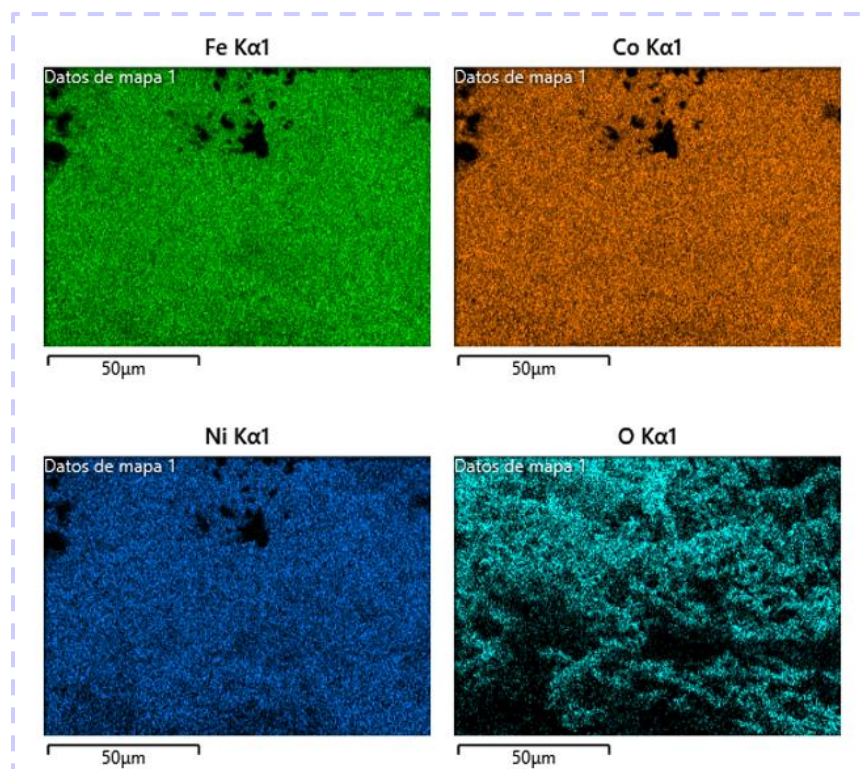
2. Muestra FeNiCo₂





3. Muestra Fe₂NiCo₂

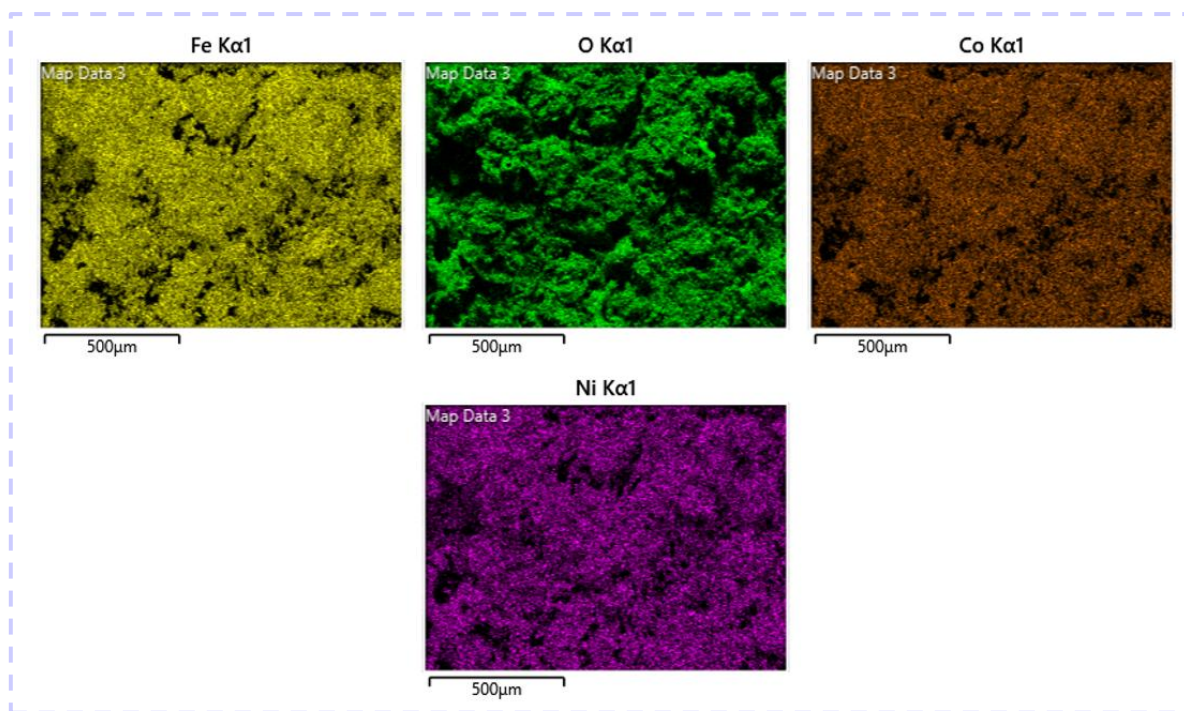




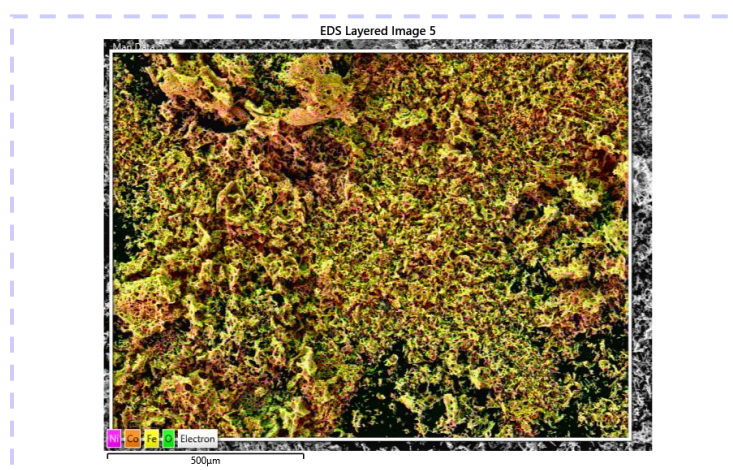
Anexo 5: Mapas elementales de las muestras $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$, $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$ y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$.

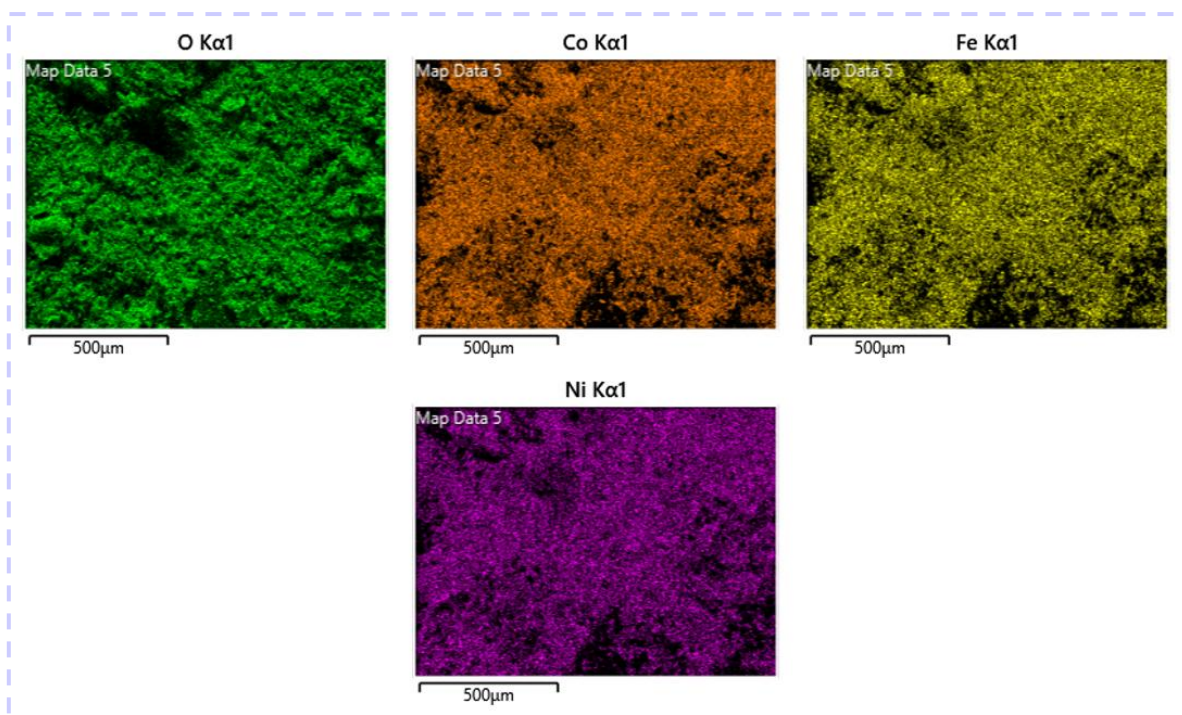
1. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCoO}_x$



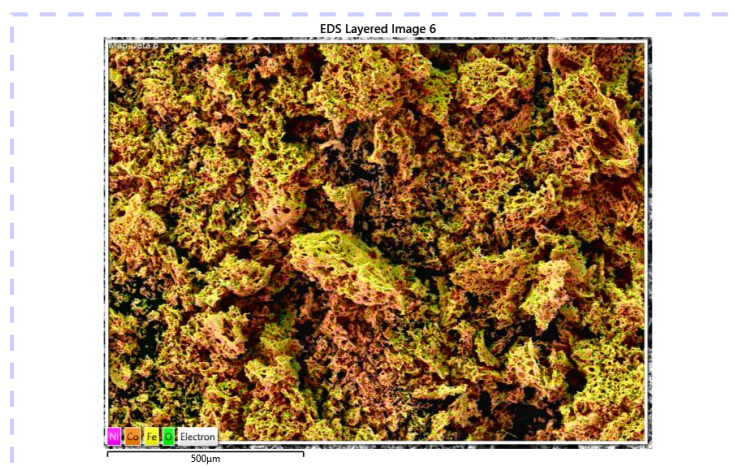


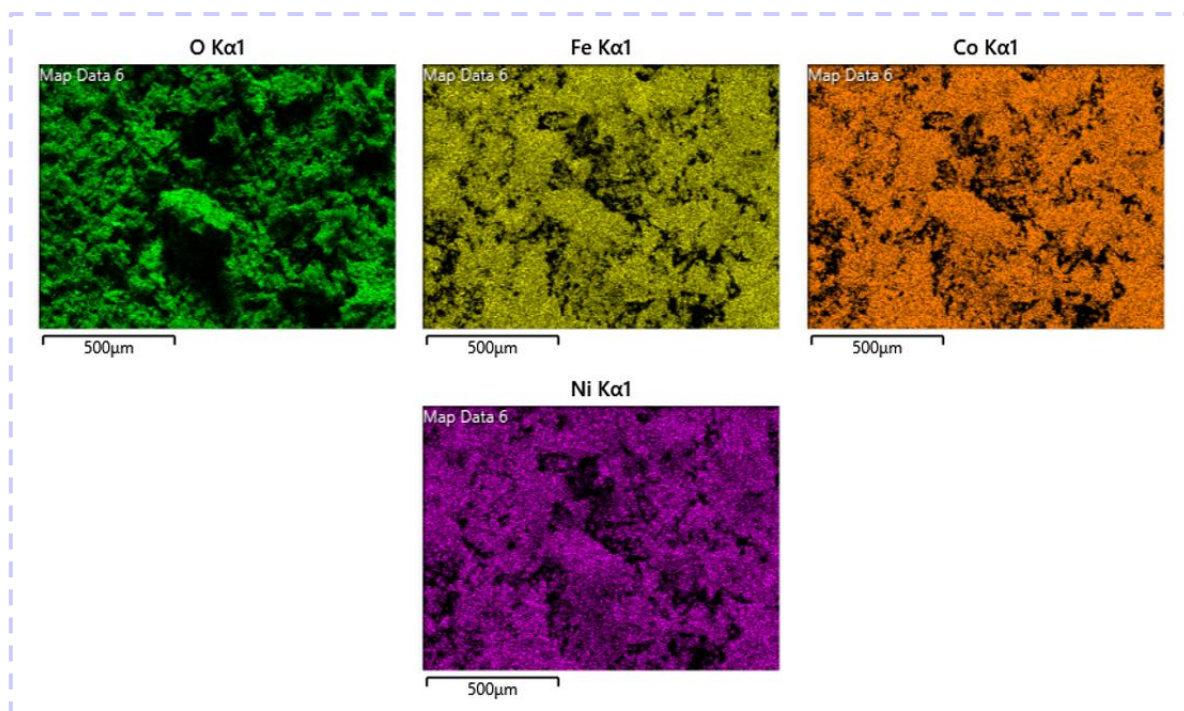
2. Muestra $\text{FeNiCo}_2\text{O}_x$





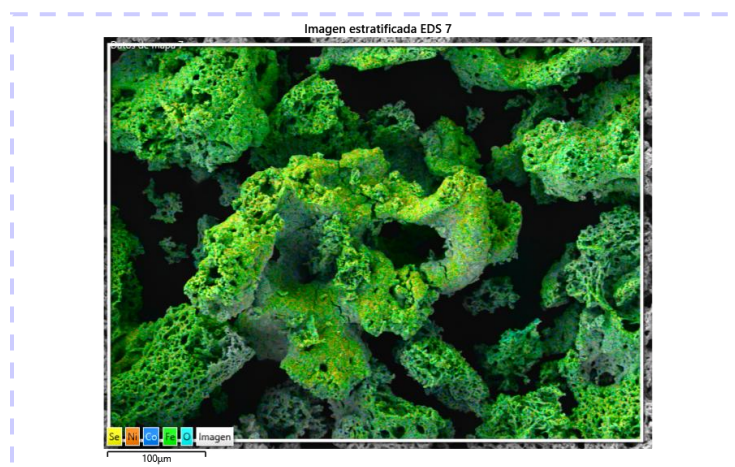
3. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{O}_x$

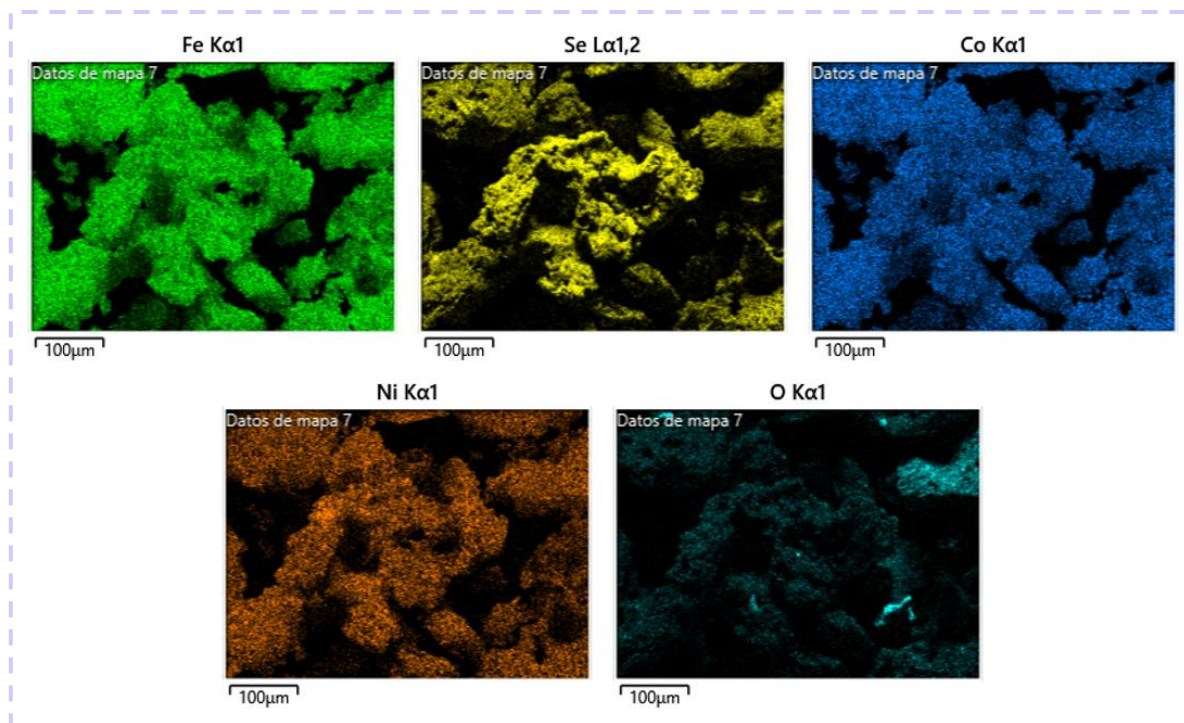




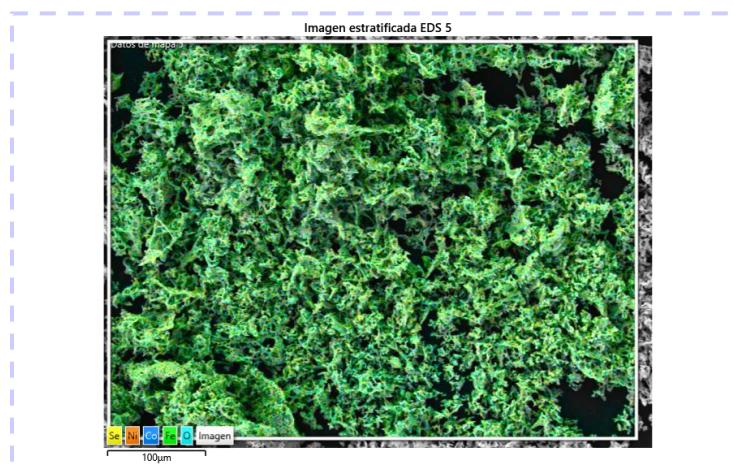
Anexo 6: Mapas elementales de las muestras Fe_2NiCoSe , FeNiCo_2Se y $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$.

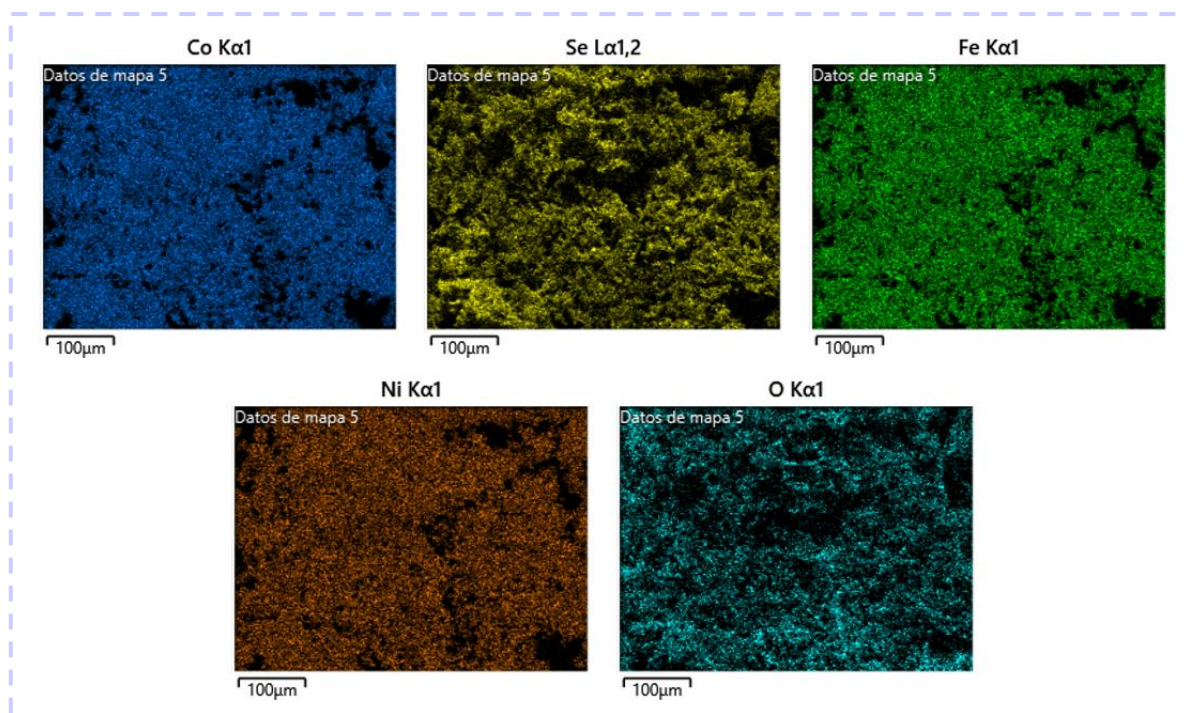
1. Muestra Fe_2NiCoSe :



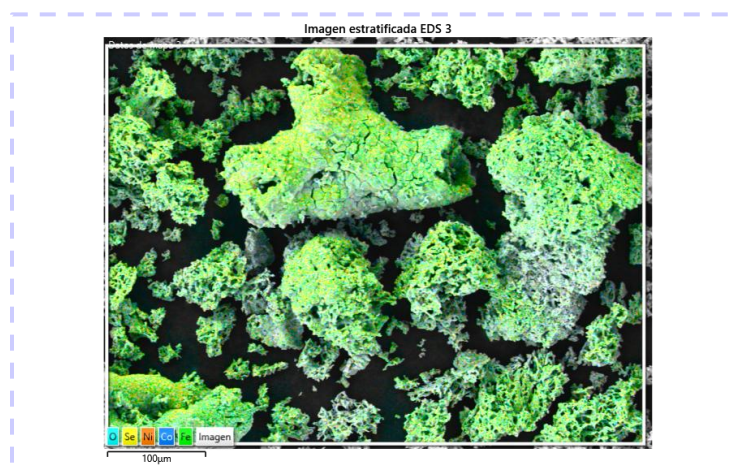


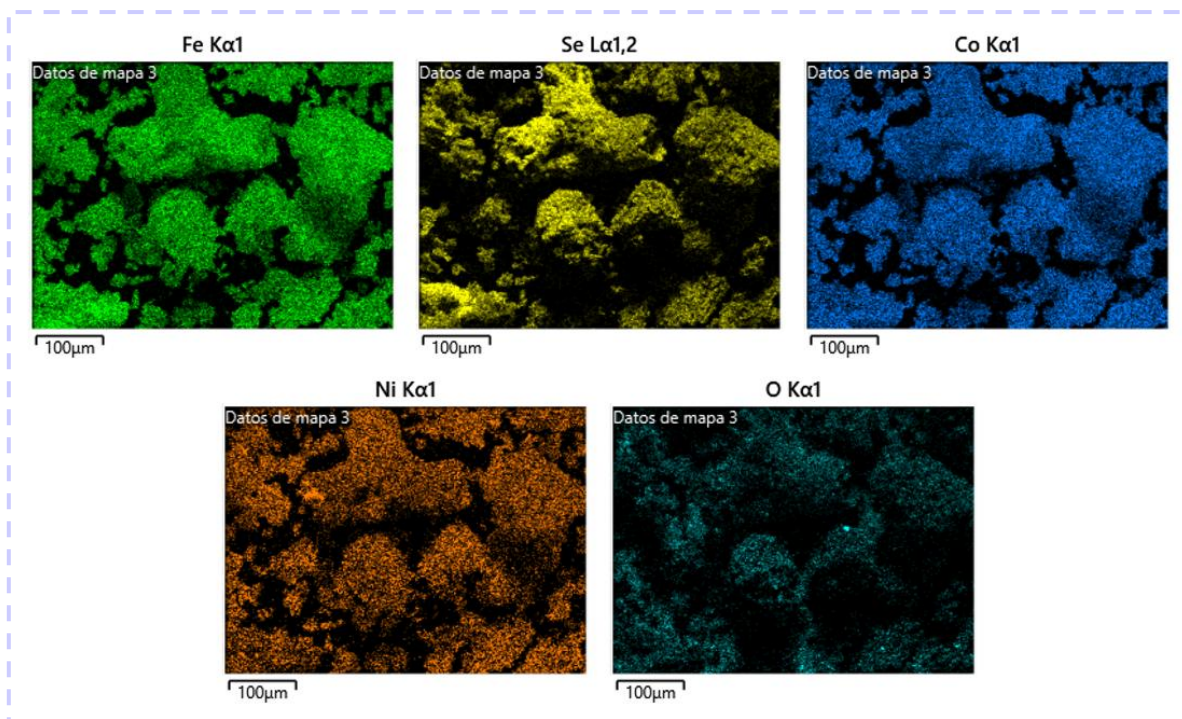
2. Muestra FeNiCo₂Se





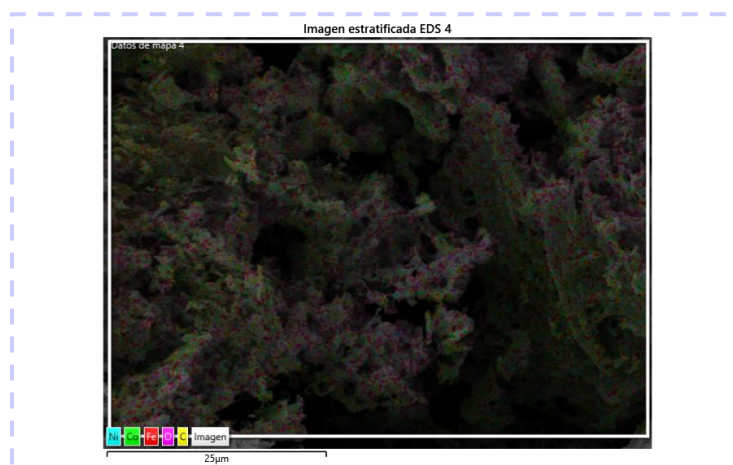
3. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2\text{Se}$

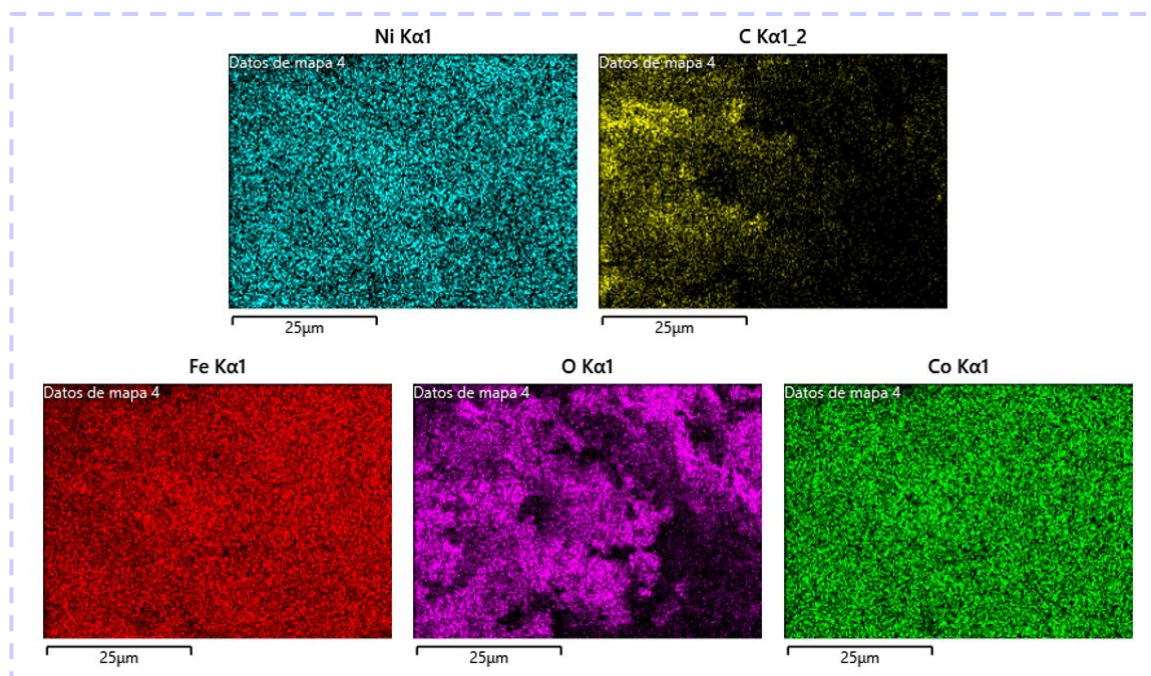




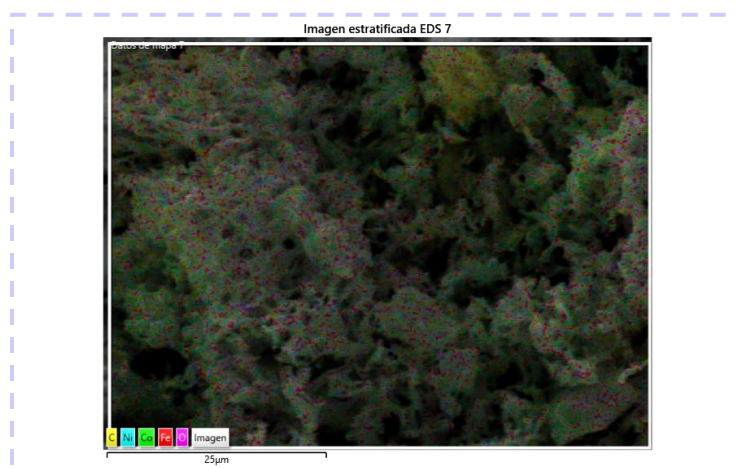
Anexo 7: Mapas elementales de las muestras Fe₂NiCo/N-rGO, FeNiCo₂/N-rGO y Fe₂NiCo₂/N-rGO.

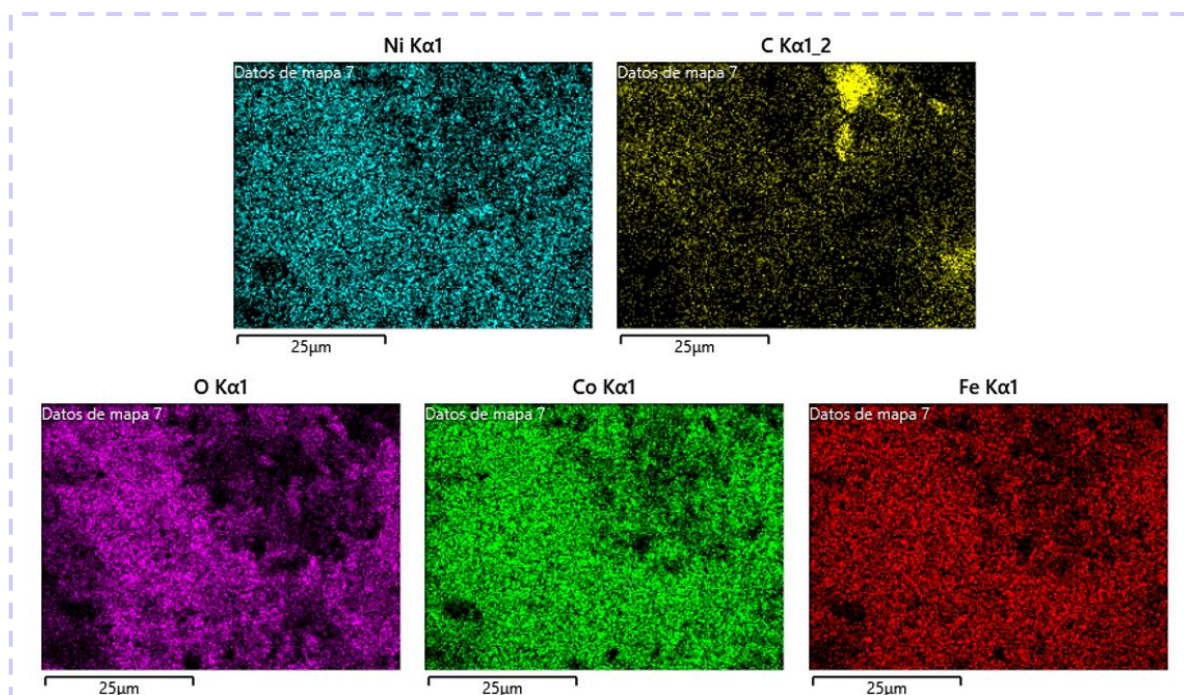
1. Muestra Fe₂NiCo/N-rGO



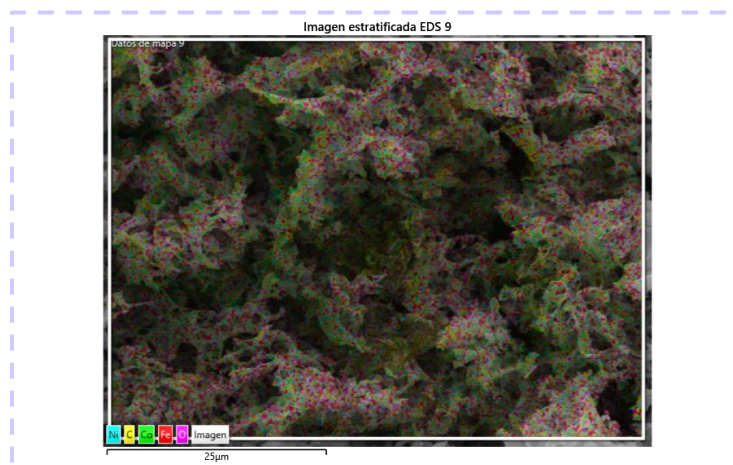


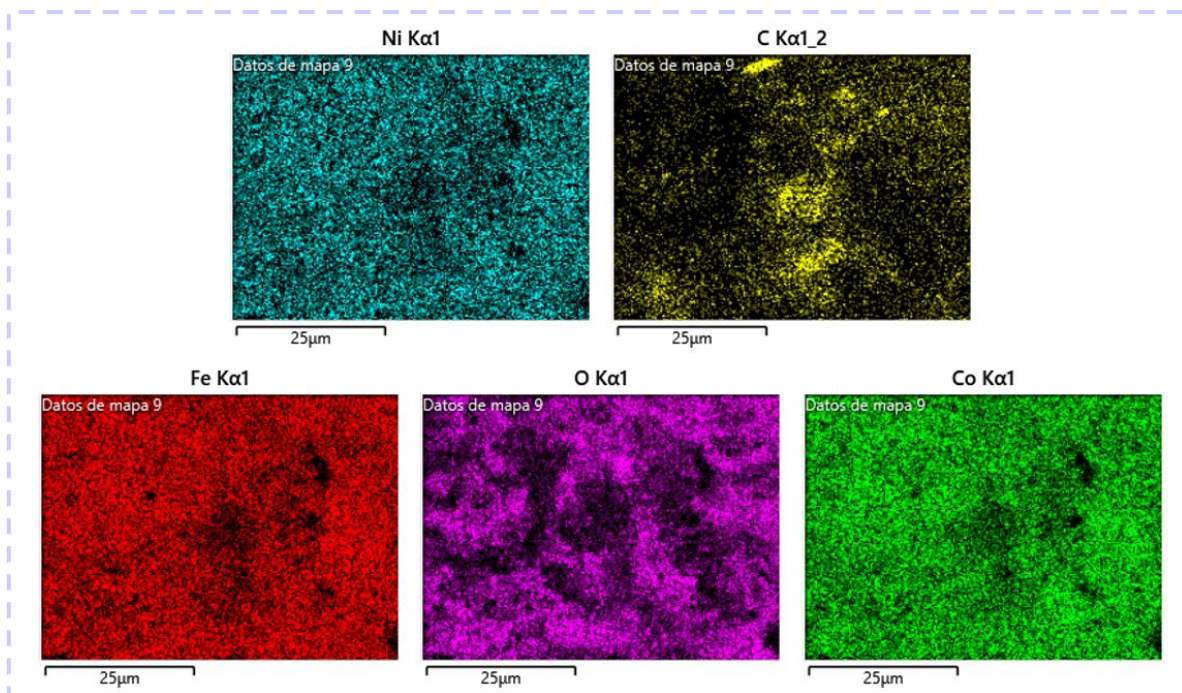
2. Muestra FeNiCo₂/N-rGO





3. Muestra $\text{Fe}_2\text{NiCo}_2/\text{N-rGO}$:





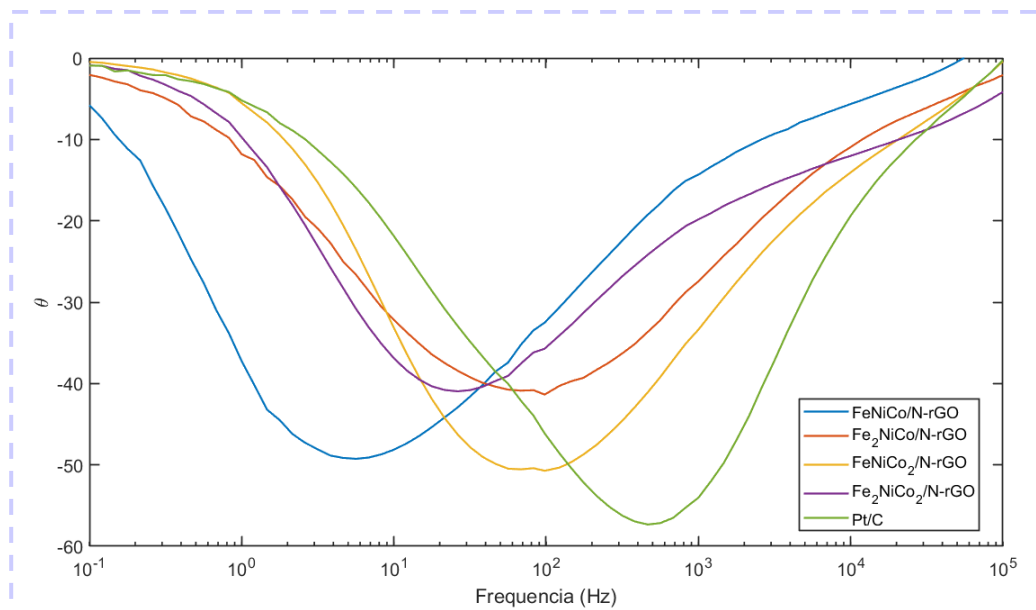
Anexo 8: Parámetros para el cálculo de las conductividades iónicas de NaOH y KOH según las ecuaciones 33 y 34.

w_{KOH} : fracción másica de KOH. Válido entre 0.15 y 0.45.

w_{NaOH} : fracción másica de NaOH. Válido entre 0.08 y 0.25.

Parámetro	Ecuación 34	Unidades	Ecuación 35	Unidades
K_1	27.9844803	$S \cdot m^{-1}$	-45.7	$S \cdot m^{-1}$
K_2	-0.924129482	$S \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	1.02	$S \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$
K_3	-0.0149660371	$S \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$	3200	$S \cdot m^{-1}$
K_4	-0.0905209551	$S \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	-2990	$S \cdot m^{-1}$
K_5	0.0114933252	$S \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$	784	$S \cdot m^{-1}$
K_6	0.1765	-	-	
K_7	6.96648518	$S \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	-	
K_8	-2898.15658	$S \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	-	

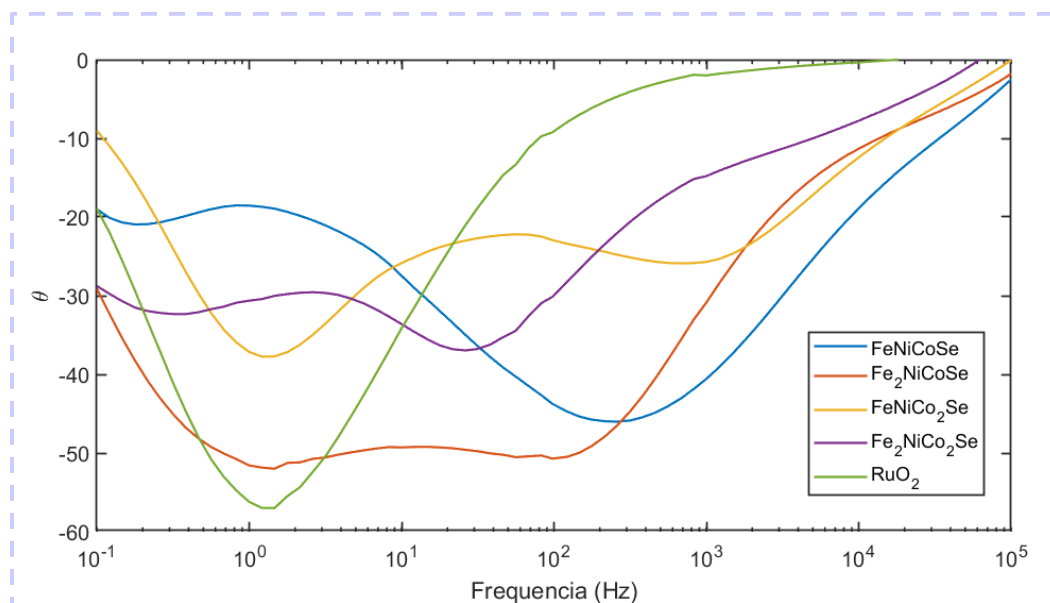
Anexo 9: Gráficas de Bode de los electrocatalizadores estudiados mediante EIS para HER.



Anexo 10: Tabla de constantes de tiempo (τ) frecuencias características asociadas a los procesos de baja frecuencia ($f_{0,1}$) y alta frecuencia ($f_{0,2}$) de los electrocatalizadores evaluados para la HER obtenidos mediante el modelo $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$.

Electrocatalizador	τ_1 (s)	$f_{0,1}$ (Hz)	τ_2 (s)	$f_{0,2}$ (Hz)	Separación (décadas)
FeNiCo/N-rGO	0.1775	0.897	0.0801	1.986	0.345
Fe ₂ NiCo/N-rGO	0.0262	6.080	0.0074	21.478	0.548
FeNiCo ₂ /N-rGO	0.0140	11.343	0.0022	72.900	0.808
Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO	0.0262	6.083	0.0011	138.820	1.358
Pt/C	0.0094	16.867	0.0011	139.280	0.916

Anexo 11: Gráficas de Bode de los electrocatalizadores estudiados mediante EIS para OER.



Anexo 12: Tabla de frecuencias características asociadas a los procesos de baja ($f_{0,1}$) y alta frecuencia ($f_{0,2}$) de los electrocatalizadores evaluados para la OER obtenidos mediante el modelo $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$.

Electrocatalizador	τ_1 (s)	$f_{0,1}$ (Hz)	τ_2 (s)	$f_{0,2}$ (Hz)	Separación (décadas)
FeNiCoSe	1.2243	0.129	0.0120	13.267	2.012
Fe ₂ NiCoSe	1.2885	0.124	0.0168	9.491	1.904
FeNiCo ₂ Se	0.3080	0.517	0.0014	116.350	2.352
Fe ₂ NiCo ₂ Se	2.3964	0.066	0.1052	1.514	1.361
RuO ₂	4.9052	0.032	0.5323	0.299	0.971

Anexo 13: Electrocatalizadores a base de Fe, Ni y Co encontrados en literatura para las reacciones de HER y OER.

Reacción	Electrocatalizador	Morfología	Electrolito	η	Pendiente de Tafel	C_{dl} / ECSA	R_{ct}	Ref.
HER	$Fe_{1.2}(CoNi)_{1.8}Se_6$	Nanopartículas	KOH 1 M	66 mV	$66 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$3.58 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	10.7Ω	[70]
	CoFeSe/NiCoSe/NF-H	Nanocubos huecos	KOH 1 M	82 mV	$116.6 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$82.07 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	6.4Ω	[61]
	Fe NCs NiO NS	Nanohojas 3D de NiO con nanoclústeres Fe (~3.1 nm)	KOH 1.0 M	62 mV	$111 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$5.9 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	$0.04 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	[67]
	Ni-Fe-Co	Nanoconos	KOH 1.0 M	91 mV	$86 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$44 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	1.6Ω @ -0.1 V vs RHE	[381]
	NiFeSe ₂ /NiCo ₂ O ₄ /NF	Nanopartículas de NiFeSe ₂ + nanoflakes de NiCo ₂ O ₄ sobre Ni foam	KOH 1.0 M	83 mV	$45 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$9.45 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	4.3Ω @ -0.15 V vs RHE	[68]
	Ni-N,P/CNFs	Single-atoms de Ni soportados en N,P/C en CNFs porosas	KOH 1M	84 mV	$126 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	-	5.9Ω	[367]
	NiCo ₂ O ₄ /C1	Flores similares a dientes de león	KOH 1M	378 mV	$110 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	-	-	[96]

	Co@NCNTs/NG-1	Nanopartículas de Co soportadas en CNTs y carbono gráfico dopado con N	KOH 1M	22 mV	126 mV·dec ⁻¹	-	13.1 Ω	[102]
	NiFe@NC/CCF-30	Nanopartículas esféricas de NiFe en matriz de carbono	KOH 1M	112 mV	49 mV·dec ⁻¹	2.738 mF·cm ⁻²	1.48 Ω	[103]
	Ni-BCN	Láminas de grafito con Ni NPs incrustadas	KOH 1M	172 mV	105 mV·dec ⁻¹	2.81 mF·cm ⁻²	-	[101]
	FeNiCo/N-rGO	Esponja	NaOH 1 M	342 mV	124.02 mV·dec ⁻¹	3.368 mF·cm ⁻²	23.799 Ω·cm ²	Este trabajo
	Fe ₂ NiCo/N-rGO			356 mV	98.95 mV·dec ⁻¹	0.525 mF·cm ⁻²	23.716 Ω·cm ²	
	Fe ₂ NiCo ₂ /N-rGO			359 mV	99.87 mV·dec ⁻¹	0.271 mF·cm ⁻²	20.199 Ω·cm ²	
OER	Ni ₃ Se ₂ @CoSe ₂ @FeSe	Nanohojas	KOH 1.0 M	176 mV	59.0 mV·dec ⁻¹	42.6 mF·cm ⁻²	0.54 Ω	[86]
	NiCoFe-Se/CFP	Nanocubos /Nanocajas	KOH 1.0 M	221 mV	38.6 mV·dec ⁻¹	0.612 mF·cm ⁻²	1.632 Ω	[128]
	Fe _{1.2} (CoNi) _{1.8} Se ₆	Nanopartículas	KOH 1.0 M	216 mV	49 mV·dec ⁻¹	3.58 mF·cm ⁻²	5.1 Ω	[70]
	CoFeSe/NiCoSe/NF-H	Nanocubos huecos	KOH 1.0 M	288 mV (@100 mAcm ⁻²)	35.1 mV·dec ⁻¹	88.17 mF·cm ⁻²	3.9 Ω	[61]
	Ni _{0.2} Fe _{0.8} Se-Se/NF	Nanoflores	KOH 1.0 M	100 mV	57.5 mV·dec ⁻¹	11.60 mF·cm ⁻²	1.3 Ω	[85]

	Ni-Fe-Co	Nanoconos	KOH 1.0 M	316 mV	43 mV·dec ⁻¹	-	-	[381]
	Ni-N,P/CNFs	Single-atoms de Ni soportados en N,P/C en CNFs porosas	KOH 1M	330 mV	65 mV·dec ⁻¹	13.0 mF·cm ⁻²	-	[367]
	NiCo ₂ O ₄ /C3	Flores similares a dientes de león	KOH 1M	423 mV	51 mV·dec ⁻¹	-	-	[96]
	Co@NCNTs/NG-1	Nanopartículas de Co soportadas en CNTs y carbono gráfico dopado con N	KOH 1M	318 mV	88 mV·dec ⁻¹	0.33 mF·cm ⁻²	1.23 Ω	[102]
	NiFe@NC/CCF-30	Nanopartículas esféricas de NiFe en matriz de carbono	KOH 1M	204 mV	41 mV·dec ⁻¹	2.738 mF·cm ⁻²	1.48 Ω	[103]
	FeNiCoSe	Esponja	NaOH 1 M	354 mV	53.42 mV·dec ⁻¹	0.496 mF·cm ⁻²	47.314 Ω·cm ²	Este trabajo
	FeNiCo ₂ Se			341 mV	54.97 mV·dec ⁻¹	0.354 mF·cm ⁻²	27.853 Ω·cm ²	
	Fe ₂ NiCo/N-rGO			340 mV	55.79 mV·dec ⁻¹	0.134 mF·cm ⁻²	-	