

Estructuras laminares bidimensionales a base de níquel soportadas sobre acero inoxidable como materiales de electrodo para catalizar la reacción de evolución de oxígeno

Mayra Alejandra Jaimes Pinzón

Trabajo de Grado para Optar el Título de Magister en Ingeniería de Materiales

Director

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Dr. en Ciencias Químicas

Codirectora

Verónica García Rojas

Dra. en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Maestría en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

*A mi madre; el motor de mi vida,
A mi tía Olga, a mis primos Ale y Nico
A mis abuelos por su compañía,
y especialmente a Eli y Cami, por apoyarme y creer en mí siempre.*

“La ciencia será siempre una búsqueda, jamás un descubrimiento real. Es un viaje, nunca una llegada”.

Karl Popper.

Agradecimientos

Agradezco a mi director, el *Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes*, por su orientación, consejos, paciencia y especialmente por sus enseñanzas como profesional y ser humano. Agradezco a la Dra. Verónica García Rojas, codirectora de esta investigación, por su colaboración, apoyo y consejos.

A mi alma máter, la *Universidad Industrial de Santander* por la oportunidad de estar nuevamente en mi segunda casa. Agradezco al *Grupo de Investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores-CIMBIOS*, al Laboratorio de *Electroquímica* del *Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencia-CMN* por acogerme para llevar a cabo este trabajo. También, a la profesora Elcy Córdoba y al *Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente-GIMBA* por permitirme utilizar el equipo de dip-coating.

Agradezco al profesor Pedro Delvasto y a la *Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales* por la realización de los análisis de espectrometría de emisión óptica. Agradezco a la Dra. Julia Prince por su buena disposición y tiempo para hacerme recomendaciones sobre la síntesis de los LDH. Quiero expresar especialmente mi agradecimiento a la *Decanatura de la Facultad de Ingeniería Físicoquímicas* por el apoyo otorgado para participar en el “XI Simposio Colombiano de Catálisis”, realizado en Popayán en septiembre de 2019. Mi especial gratitud a mis compañeras e investigadoras *Natalia y Erika* por su apoyo. Finalmente, expreso mi agradecimiento a mis compañeros *Floren, Laura, Alejandra, Kimberly, Sandra, Andrés, Cristian, Stiven, y Carlos T.*, por el ánimo en todas las etapas de esta investigación y por la amistad que me han brindado.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión porque gracias al financiamiento de la UIS a través del proyecto 1970 “Fabricación y caracterización de nanoestructuras: segunda parte” se contó con todo lo necesario para la realización de esta investigación.

Tabla de Contenido

Introducción	13
1. Antecedentes	14
1.1 Catálisis de la reacción de evolución de oxígeno en medio alcalino	15
1.2 Catalizadores de la reacción de evolución de oxígeno	16
1.2.1 Hidróxidos dobles laminares de níquel	18
1.3 Síntesis de hidróxidos dobles laminares por el método sol-gel	20
1.4 Fabricación de películas de materiales electrocatalizadores	22
1.5 Influencia del sustrato en el comportamiento catalítico	25
1.6 Acero inoxidable en el desarrollo de electrodos para la reacción de evolución de oxígeno	26
2. Objetivos	30
2.1 Objetivo General	30
2.2 Objetivos Específicos	30
3. Metodología experimental	31
3.1 Síntesis de hidróxidos dobles laminares	31
3.1.1 Soles	31
3.1.2 Geles	33
3.2 Preparación de los sustratos	33
3.3 Preparación de los electrodos de trabajo	33
3.4 Caracterización de los electrodos	34
3.5 Caracterización electroquímica de los materiales de electrodo	36
3.6 Actividad catalítica	38

3.7 Evaluación de la estabilidad de los catalizadores.....	38
4. Resultados y discusión.....	41
4.1 Caracterización de los materiales sintetizados por sol-gel	41
4.2 Actividad catalítica	44
4.3 Caracterización superficial de los LDH y su influencia en la actividad catalítica.....	47
4.4 Actividad catalítica de las películas sintetizadas de LDH sobre acero inoxidable	54
4.5 Estabilidad de los electrodos durante la reacción de evolución de oxígeno	58
5. Conclusiones	63
6. Recomendaciones.....	64
Referencias Bibliográficas	65
Apéndices.....	90

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología seguida en esta investigación.....	40
Figura 2. Difractogramas de rayos X por haz rasante de a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl. Los asteriscos (*) indican los picos correspondientes al sustrato de acero inoxidable. .	41
Figura 3. Imágenes de SEM de una película representativa de LDH CoNiAl: a) vista en planta, b) sección transversal y c) mapeo elemental de LDH.....	42
Figura 4. Fotografías digitales representativas de una película de LDH NiCoAl sobre acero obtenidas a) antes de la evaluación de adherencia, b,d) después de la evaluación. c) Fotografía de la cinta después de la evaluación. d) Imagen manipulada digitalmente para observar la película en color.	43
Figura 5. Curvas de voltamperometría lineal ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidas en una solución 1 M KOH libre de oxígeno para a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl y d) CoNiAl, y e) acero inoxidable. ...	44
Figura 6. Curvas de voltamperometría lineal ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una solución 1 M KOH libre de oxígeno para a,b) NiCoAl y c,d) CoNiAl soportado sobre a,c) Ti y b,d) inmovilizado sobre un PIGE. Comportamiento de los sustratos: e) titanio, f) PIGE y g) acero inoxidable.....	45
Figura 7. Espectros generales de XPS de los LDH soportados sobre acero inoxidable: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl y d) CoNiAl.	47
Figura 8. Espectros XPS de alta resolución de Fe 2p _{3/2} para las películas de los LDH MgNiAl, CoNiAl, NiCoAl y NiFeAl soportadas en acero como se indica en las leyendas de la figura.	48
Figura 9. Espectros XPS de alta resolución de a) Ni 2p _{3/2} y b) Co 2p _{3/2} para las películas MgNiAl, CoNiAl, NiCoAl y NiFeAl soportadas en acero como se indica en las leyendas de la figura.	52
Figura 10. Pendientes Tafel para: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl y e) acero inoxidable.....	54

Figura 11. i) Diagramas de Nyquist de las películas soportadas sobre acero evaluadas a un sobrepotencial de 323 mV en 1.0 M KOH: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl y e) acero inoxidable. Circuito equivalente de Randles usado para el ajuste de los datos experimentales del ii) acero y iii) LDH soportados sobre acero..... 55

Figura 12. Curvas de cronoamperometría para: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl y e) acero inoxidable; sobrepotencial: 323 mV; electrolito: 1 M KOH..... 57

Figura 13. Curvas cronopotenciométricas para: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl y e) acero inoxidable, obtenidas a 200 mA cm^{-2} durante 30 h en 1 M KOH. 58

Figura 14. Micrografías electrónicas de barrido representativas de una película de LDH NiCoAl soportada sobre acero: a) prístina, b) obtenida después de 30 h de electrólisis a 200 mA cm^{-2} ... 59

Figura 15. Comparación de la actividad catalítica para la OER de los electrodos a) antes y b) después de electrólisis a 200 mA cm^{-2} , junto con los respectivos ángulos de contacto estáticos representativos de las películas: i, ii) NiCoAl, iii, iv) CoNiAl..... 60

Figura 16. Figura de mérito de la OER para los hidróxidos dobles laminares y el sustrato, los cuales se indican en la figura. 61

Figura 17. Imagen representativa de la desviación estándar residual (parte superior) de los espectros de XPS ajustados (parte inferior)..... 90

Figura 18. Imagen del mapeo elemental del LDH NiCoAl..... 92

Figura 19. Espectros EDS de los geles CoNiAl y NiCoAl..... 92

Figura 20. Espectros XPS de alta resolución de O 1s para las películas de los LDH MgNiAl, CoNiAl, NiCoAl y NiFeAl soportadas en acero como se indica en las leyendas de la figura. 94

Lista de tablas

Tabla 1. Electrodo a base de hidróxidos dobles laminares y sus parámetros termodinámicos y cinéticos para la OER determinados en 1 M KOH.	19
Tabla 2. Propiedades texturales de LDH MgAl (geles)	21
Tabla 3. Principales técnicas de fabricación de películas a partir de sol-gel.	23
Tabla 4. Principales tipos de acero inoxidable empleados en la electrólisis alcalina del agua.....	27
Tabla 5. Etiquetas y fórmula nominal de los hidróxidos dobles laminares sintetizados.	32
Tabla 6. Proporciones de los reactivos utilizados en la síntesis de LDH de Ni.....	32
Tabla 7. Composición química del acero inoxidable utilizado como sustrato.	34
Tabla 8. Asignación de las energías de enlace en el intervalo de 700 a 730 eV para Fe 2p y transiciones Auger LMM para Ni y Co de los LDH soportados sobre acero inoxidable.	49
Tabla 9. Asignación de las energías de enlace en los espectros de alta resolución de Ni 2p de los LDH soportados sobre acero inoxidable.....	51
Tabla 10. Asignación de las energías de enlace en los espectros de alta resolución de Co 2p de los LDH soportados sobre acero inoxidable.....	53
Tabla 11. Actividad de los LDH de Ni sobre acero inoxidable para la reacción de evolución de oxígeno.....	55
Tabla 12. Ángulos de contacto de los electrodos de LDH de Ni soportados sobre acero inoxidable prístinos y evaluados en distintas condiciones.....	62
Tabla 13. Valores de residuales de XPS para los LDH de Ni soportados sobre acero inoxidable.	90
Tabla 14. Valores de FWHM de las contribuciones espectrales de XPS de Fe, Ni, Co y O para los LDH soportados sobre acero inoxidable.....	91

Tabla 15. Asignación de las energías de enlace para O 1s de los LDH soportados sobre acero inoxidable..... 93

Lista de apéndices

Apéndice A. Valores de los residuales de las señales ajustadas de XPS	90
Apéndice B. Valores de anchura a la altura media (FWHM) de los picos de XPS	91
Apéndice C. Composición de los geles CoNiAl y NiCoAl	92
Apéndice D. Ajuste de las señales de XPS de alta resolución para el O 1s.....	93

Resumen

TÍTULO: Estructuras laminares bidimensionales a base de níquel soportadas sobre acero inoxidable como materiales de electrodo para catalizar la reacción de evolución de oxígeno*

AUTOR: Jaimes Pinzón, Mayra Alejandra**

PALABRAS CLAVES: Hidróxido doble laminar, película de sol-gel, segregación de fase de hierro, oxihidróxido de hierro (III), electrocatalizador heteroestructurado.

DESCRIPCIÓN:

La energía es esencial para enfrentar los grandes desafíos y oportunidades mundiales para el desarrollo sostenible, así, existe gran interés por desarrollar materiales de ánodo basados en los metales de transición Ni, Co y Fe, para catalizar la reacción de evolución de oxígeno (OER). Lamentablemente, la mayoría de los métodos de síntesis producen una adherencia pobre al sustrato, además que, muchos de ellos no son evaluados durante el tiempo suficiente evitando saber si se desactivan durante la OER. Con el propósito de desarrollar electrocatalizadores que puedan ser usados en dispositivos de electrólisis alcalina de agua, se sintetizaron por el método sol-gel dip-coating películas de hidróxidos dobles laminares (LDH) $[\text{Mg}_{0.38}\text{Ni}_{0.37}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2]_n \cdot 0.25 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (MgNiAl), $[\text{Co}_{0.48}\text{Ni}_{0.27}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2]_n \cdot 0.25 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CoNiAl), $[\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2]_n \cdot 0.25 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (NiCoAl) y $[\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.12}\text{Al}_{0.13}(\text{OH})_2]_n \cdot 0.25 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (NiFeAl) soportados sobre acero inoxidable 304. Así, se obtuvieron películas finas, libres de grietas y adherentes. La comparación del comportamiento electroquímico de estas películas con otras soportadas sobre titanio, y con polvos (geles) de estos LDH inmovilizados en un electrodo de grafito impregnado con parafina mostró que, las películas soportados sobre acero tuvieron una mayor actividad catalítica en 1M KOH. Una caracterización superficial por XPS mostró que las películas fueron contaminadas con Fe proveniente de la capa pasiva del acero. Esto llevó a la formación de nanopartículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en MgNiAl, NiCoAl y NiFeAl, mientras que nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fueron formadas en las fronteras de grano de CoNiAl. Estas heteroestructuras aumentaron su actividad catalítica, disminuyendo el sobrepotencial para realizar la OER y aumentando la velocidad de transferencia de carga, verificada por medidas de polarización, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los electrocatalizadores NiCoAl y CoNiAl mostraron ser química y mecánicamente estables durante su operación en la OER durante 30 h, además de presentar la mayor actividad catalítica de los materiales de electrodo sintetizados; por tanto, podrían ser potencialmente usados en electrolizadores alcalinos.

* Proyecto de investigación de Maestría en Ingeniería de Materiales.

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.
Director: Profesor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Codirectora: Dra. Verónica García Rojas.

Abstract

TITLE: Bidimensional layered structures based on nickel supported on stainless steel as electrode material to catalyze the oxygen evolution reaction*

AUTHORS: Jaimes Pinzón, Mayra Alejandra**

KEYWORDS: Layered double hydroxide, sol-gel film, iron phase segregation, iron(III) oxide-hydroxide, heterostructured electrocatalyst.

DESCRIPTION:

Energy is essential to face the great global challenges and opportunities for sustainable development, thereby, there is great interest in developing anode materials based on transition metals Ni, Co and Fe to catalyze the oxygen evolution reaction (OER). Unfortunately, most synthesis methods produce poor adherence to substrates, and many of them are not evaluated over a long period of time (long-term stability test). Thus, it is still unknown which catalysts are deactivated during OER. To develop electrocatalysts that can be used in alkaline water electrolysis devices, the following sol-gel dip-coating films of layered double hydroxides (LDH) were synthesized $[\text{Mg}_{0.38}\text{Ni}_{0.37}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2]\text{A}^{n-}_{0.25}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ (MgNiAl), $[\text{Co}_{0.48}\text{Ni}_{0.27}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2]\text{A}^{n-}_{0.25}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ (CoNiAl), $[\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2]\text{A}^{n-}_{0.25}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ (NiCoAl) y $[\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.12}\text{Al}_{0.13}(\text{OH})_2]\text{A}^{n-}_{0.25}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ (NiFeAl). These films were supported on titanium (Ti) and 304 stainless steel (SS) for comparative purposes. Thin, crack-free and adherent films were obtained. The comparison of electrochemical behavior of LDH/SS films with LDH/Ti, and powders (gels) of these LDH immobilized on paraffin-impregnated graphite electrodes showed that the films supported on SS had a higher catalytic activity in 1 M KOH. A surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy showed that the films were contaminated with Fe from the passive layer of stainless steel. This led to the formation of α -FeOOH and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles in MgNiAl, NiCoAl and NiFeAl, while α - Fe_2O_3 nanoparticles were formed at grain boundaries of CoNiAl. These heterostructures increased the catalytic activity of LDHs, reducing the overpotential for OER and increasing the charge transfer rate. The NiCoAl and CoNiAl electrocatalysts were shown to be chemically and mechanically stable during the operation in OER for 30 h, and presented the highest activities of LDH supported on stainless steel. Therefore, they could potentially be used in alkaline electrolyzers.

* Project degree of Master in Engineering of Materials.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.
Adviser: Professor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Coadviser: Dra. Verónica García Rojas.

Introducción

La gran demanda de combustibles fósiles, su limitada disponibilidad, así como el preocupante aumento de las emisiones de CO₂, ha generado un gran interés por el desarrollo de procesos de combustión más eficientes y de energías limpias, entre las cuales se destaca la electrólisis del agua para la producción de hidrógeno y oxígeno (Pareek, Dom, Gupta, Chandran, Vivek, y Borse, 2020). En este proceso están involucradas la reacción de evolución de hidrógeno (HER) que se produce en el cátodo y la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés) que ocurre en el ánodo. A diferencia de la HER, la OER involucra varias etapas que involucran la formación de productos intermedios en oxígeno molecular (Sapountzi, Gracia, Weststrate, Fredriksson y Niemantsverdriet, 2017; Doyle y Lyons, 2016). Por tanto, las propiedades catalíticas del material de ánodo (sobrepotencial) impactan directamente en la potencia y el consumo energético del electrocatalizador, lo que se repercute en el valor económico del proceso.

Diversos materiales con bajos sobrepotenciales se han sintetizado para catalizar la OER, entre ellos los hidróxidos dobles laminares (LDH) a base de los metales de transición Ni, Co y Fe han mostrado que tienen bajos sobrepotenciales en medio alcalino (Sarfraz y Shakir, 2017; Anantharaj, Karthick y Kundu, 2017; Ma, Li, Huang, Pang, Chen, y Zhong, 2019); sin embargo, como los LDH han sido frecuentemente obtenidos en forma de polvos, la adherencia escasa con el sustrato es una de sus principales desventajas para su aplicación práctica. El proceso sol-gel dip-coating puede ser usado para generar electrodos recubriendo un sustrato conductor, por ejemplo, acero inoxidable; pero se ha reportado que este sustrato puede influir en el comportamiento catalítico de los materiales soportados (Gualdrón, Meléndez y González, 2018); por tanto, es de interés investigar su influencia en la actividad catalítica de electrodos de LDH a base de níquel.

1. Antecedentes

Para obtener energía asequible y no contaminante es fundamental superar los grandes desafíos del mundo actual como el cambio climático, y así conseguir las metas de los objetivos de desarrollo sostenible establecidos por la Organización de las Naciones Unidas (ONU, 2020). Una de las energías alternativas más atractivas es la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua, ya que es sencilla de operar, además de ser una tecnología económicamente viable y limpia (Brauns y Turek, 2020; Xu y Zhang, 2019; Staffell et al., 2019; Chi y Yu, 2018; Vesborg, Seger y Chorkendorff, 2015). En este proceso ocurre interfacialmente la fragmentación de la molécula del agua debido al paso de una corriente eléctrica entre dos electrodos (ánodo y cátodo), que están conectados a través de un circuito eléctrico externo. La electrólisis del agua en medio alcalino ha mostrado ser más conveniente que en medio ácido por la alta conductividad iónica del electrolito (KOH), así como la estabilidad química y la durabilidad de los materiales de electrodo (Formal, Bourée, Prévot y Sivula, 2015).

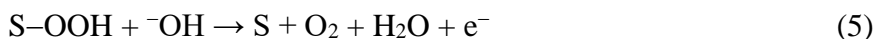
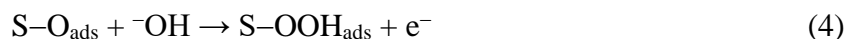
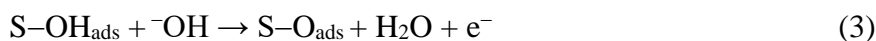
La selección del material de ánodo empleado para la electrólisis del agua es esencial para disminuir el requerimiento energético en un electrolizador (Tang, Wang, Zhu, Quan, y Zhang, 2016; Dresp, Luo, Schmack, Kühn, Gliech y Strasser, 2013), destacando que los metales preciosos como Ir y Ru comúnmente en forma de óxidos son excelentes para catalizar la OER, aunque su desventaja es su valor económico alto y poca estabilidad en medios alcalinos (Osgood, Devaguptapu, Xu, Cho y Wu, 2016). Por lo anterior, en los últimos años se ha intensificado la búsqueda y desarrollo de catalizadores de la OER basados en metales de transición que muestren alta estabilidad a largo plazo (Lu, Zhou, Zhou y Zeng, 2017; Sun, Yan, Liu, Xu, Cheng y Chen, 2019).

1.1 Catálisis de la reacción de evolución de oxígeno en medio alcalino

La reacción de evolución de oxígeno (ec. 1) es el proceso determinante en el consumo energético de los dispositivos que operan a partir de la electrólisis del agua, debido a que involucra varias etapas monoelectrónicas que llevan a la formación de distintos productos intermedios en la superficie del electrodo (Brouzgou, 2020; Kauffman et al., 2016).



El potencial condicional o formal es dependiente de la basicidad del electrolito de acuerdo con la ecuación de Nernst (Pourbaix, 1974): $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 + (RT/4F)\ln(p_{\text{O}_2}/a_{\text{OH}^-}^4)$. Uno de los mecanismos aceptados para la OER sobre óxidos metálicos involucra en primer lugar la adsorción de los iones hidróxido en los sitios activos catalíticamente (denominados como “S” en la ec. 2), posteriormente, se generan reacciones de transferencia de carga de dismutación de los grupos hidroxilo adsorbidos (ec. 3), lo que lleva a la formación de especies intermedias de oxihidróxido adsorbido (ec. 4), y finalmente se genera oxígeno molecular (ec. 5) (Bockris, 1956). Es importante mencionar que la ec. 4 involucra la mayor cantidad de energía de todas las etapas del proceso (Man et al., 2011; Lyons y Brandon, 2008).



1.2 Catalizadores de la reacción de evolución de oxígeno

Los ánodos dimensionalmente estables (DSA por sus siglas en inglés) son electrodos que consisten de una fina película de RuO₂ o de IrO₂ depositada en titanio (Newman y Smith, 1970), los cuales han mostrado ser altamente catalíticos para la OER en medio ácido (Hu, Zhang y Cao, 2004; Martelli, Ornelas y Faita, 1994; Ye, Li, Wang, Wang, T., Li, Wei, Li, Christensen, 2010). En medio alcalino estos óxidos de Ir y Ru son químicamente inestables, por lo que comúnmente se han combinado con óxidos de metales como el Ti, Zr, Ta y Nb con el fin de mejorar su estabilidad (Da Silva, Alves, Da Silva, P., Trasatti y Boodts, 1996; Benedetti y Riello, 1994; Terezo y Pereira, 2000), por lo que se requiere depositar una mayor cantidad de RuO₂ o IrO₂ que el usado en medio ácido para que no disminuya drásticamente la vida útil del electrodo (Ye et al., 2010); esto dificulta su uso en electrolizadores alcalinos debido a la baja abundancia de Ir y Ru en la corteza terrestre.

Actualmente, los esfuerzos para mejorar la eficiencia del proceso de electrólisis del agua están enfocados en el desarrollo de materiales de electrodo con bajos sobrepotenciales, que sean además estables física y químicamente (Fabbri, Haberer, Walter, Kötter y Schmidt, 2014). El sobrepotencial (η) (ec. 6) es la diferencia entre el potencial aplicado experimentalmente (E) y el potencial formal (E°).

$$\eta = E - E^\circ \quad (6)$$

Así, el sobrepotencial corresponde a la energía adicional con respecto a la esperada termodinámicamente para que la reacción ocurra, por tanto, un valor bajo de η indica que el material utilizado como ánodo en la electrólisis de agua tiene una actividad favorable hacia la OER y puede ser un potencial catalizador de esta reacción (Suen et al., 2017). Una clasificación de los catalizadores se ha establecido recientemente con base en el sobrepotencial obtenido a 10 mAcm⁻²,

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

así un catalizador se clasifica como ideal, excelente, bueno o satisfactorio si presenta valores de sobrepotencial en el intervalo de (200–300) mV, (300–400) mV, (400–500) mV y (500–600) mV, respectivamente, siempre y cuando mantengan estable su potencial luego de 10 h de electrólisis (Tahir et al., 2017).

El sobrepotencial está directamente relacionado con la pendiente Tafel de acuerdo con la ec. 7:

$$\eta = a + b \log(j) \quad (7)$$

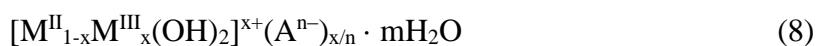
donde a es la densidad de corriente de intercambio, b es la pendiente Tafel y j es la densidad de corriente. La pendiente Tafel es un parámetro de cinética electroquímica que se obtiene experimentalmente a partir de una curva de polarización (voltamperometría), e indica el sobrepotencial cuando la corriente se ha incrementado 10 veces. Debido a que la OER involucra varias etapas monoelectrónicas, la pendiente de Tafel se relaciona comúnmente con el paso determinante de la velocidad. De esta manera, se suele relacionar un valor de pendiente Tafel cercano a 40 mV dec^{-1} con la formación de OOH_{ads} (ec. 4) (Louie y Bell, 2013), si el valor es de alrededor de 60 mV dec^{-1} , indica que el paso determinante de la velocidad involucra la desprotonación de OH adsorbido en O_{ads} (ec.3) y si la pendiente Tafel tiene valores mayores de 120 mV dec^{-1} se atribuye a la formación inicial de OH_{ads} (ec. 2) (Lyons y Doyle, 2012). Las pendientes Tafel para electrocatalizadores de la OER basados en níquel toman distintos valores, en el caso de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ha sido reportada una pendiente cercana a 40 mV dec^{-1} (Gao et al., 2014), mientras que en una espuma de níquel es de 130 mV dec^{-1} (Hu, Tian, Lin, y Wang, 2019).

Actualmente es necesario desarrollar materiales de electrodo basados en compuestos con metales de transición abundantes, principalmente Ni, Co, Fe y Mn, entre los que destacan los óxidos simples (Negahdar, Zeng, Palkovits, Broicher y Palkovits, 2019; Merrill y Dougherty,

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

2008), hidróxidos (Gong et al., 2013), oxihidróxidos (Dionigi y Strasser, 2016), espinelas (Kim et al., 2019), perovskitas (Suntivich, May, Gasteiger, Goodenough y Shao-Horn, 2011), y combinaciones entre estos elementos en distintos compuestos (Schalenbach, Zeradjanin, Kasian, Cherevko y Mayrhofer, 2018; Vij, Sultan, Harzandi, Meena y Tiwari, 2017). Esto último tiene un efecto benéfico para la reacción, como ocurre en el caso del Ni(OH)₂ donde la incorporación de Fe favorece su actividad catalítica significativamente (Zhou et al., 2018).

1.2.1 Hidróxidos dobles laminares de níquel. Estos compuestos presentan una estructura bidimensional tipo hidrotalcita, formada por láminas apiladas en la que cationes metálicos M^{II} (por ejemplo, Mg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) y M^{III} (por ejemplo, Al³⁺, Fe³⁺) son hexacoordinados a grupos hidróxido (OH⁻) formando poliedros octaédricos que comparten las aristas para formar láminas. Las láminas tienen una carga global positiva que es compensada por la carga negativa de los aniones y los dipolos de las moléculas de agua que se encuentran en el espacio interlaminar; así, la fórmula general para los LDH se expresa de acuerdo con la ec. 8



donde Aⁿ⁻ simboliza a los aniones alojados en el espacio interlaminar con carga n- (por ejemplo, CO₃²⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, SO₄²⁻, entre otros), y m es el número de moléculas de agua (Gonçalves, Martins, Angnes y Araki, 2020). La composición de los LDH puede variar, lo cual es una de las ventajas más importantes de estos compuestos, debido a que se pueden obtener materiales de electrodo con distintas características y propiedades. Los LDH basados en Ni presentan sobrepotenciales más bajos para llevar a cabo la OER con respecto a otros LDH basados en metales de transición como el Co, Fe y Mn, como se muestra en la tabla 1.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Tabla 1.

Electrodos a base de hidróxidos dobles laminares y sus parámetros termodinámicos y cinéticos para la OER determinados en 1 M KOH.

Catalizador	Sobrepotencial (a 10 mA cm ⁻²) / mV	Pendiente Tafel / mVdec ⁻¹	Sustrato	Referencia
NiFe	300	31	nanotubos de carbono	Gong et al., 2013
CoMn	324	43	carbón vítreo	Song et al., 2014
NiCo (nanoplacas)	367	40	papel de carbón	Liang et al., 2015
NiFe	230	42	óxido de grafeno	Zhang et al., 2016
NiFe con Co incorporado	265	47	carbón vítreo	Thenuwara et al., 2018
CoFe	300	83	espuma de níquel	Feng et al., 2017
NiCoFe	239	32	tela de fibra de carbono	Wang et. al., 2016
NiFe	210	30	espuma de níquel	Kuai et al., 2019
NiFeCo	210	73	espuma de níquel	Babar et al., 2019
FeCo _{0.5} Ni _{0.5}	248	38	cobre	Zhang et al., 2020

En la OER los cationes metálicos M^{II} y M^{III} del LDH están involucrados en las reacciones de adsorción y desorción de reactivos y productos intermedios. Los aniones intercalados pueden alterar la estructura electrónica de los cationes metálicos, haciendo que las capas de los LDH sean más activas para la OER (Zhou et al., 2018). En el proceso faradaico la carga positiva de la capa LDH aumenta debido a la oxidación cationes metálicos (ec. 9) que tienen sitios superficialmente activos y la carga se equilibra mediante la intercalación de iones OH⁻ (ec. 10); además, ocurre la pérdida de moléculas de agua del espacio interlaminar entre capas acompañado de una pérdida de protones de la red cristalina (ec. 11). La desintercalación del agua se opone a la atracción electrostática entre aniones y capas cargadas positivamente de LDH, lo cual conduce a la contracción del espacio interlaminar (Duquesne, et al., 2020; Kuai et al., 2019; Chen et al., 2019).

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe



Los LDH se han sintetizado comúnmente por coprecipitación a partir de sales metálicas y soluciones alcalinas, método que lleva a la formación de polvos que posteriormente son depositados sobre un sustrato conductor para su evaluación electroquímica (Nejati et al., 2019). Este método de síntesis no es adecuado para la fabricación de electrodos que puedan ser utilizados en un electrolizador debido a que su deposición sobre un sustrato no lleva a una buena adherencia entre el sustrato y el catalizador, que es un factor esencial para la durabilidad de los materiales de electrodo (Suen et al., 2017).

La estabilidad química de un LDH de $Ni_{1-x}Al_x$ ($x = 0.2$) en 1 M NaOH es mayor que para β -Ni(OH)₂ y β -Ni(OH)₂ dopado con cobalto (Kamath, Dixit, Indira, Shukla, Kumar y Munichandraiah, 1994). Por otra parte, los LDH NiAl son más estables en soluciones de KOH que los de NiV, lo cual se atribuye a una interacción electrostática más fuerte en las láminas debido al mayor radio iónico del Al³⁺ con respecto al V³⁺ (Caravaggio, Detellier y Wronski, 2001). Aquí es importante resaltar que Chen et al. (2019) han mostrado que un LDH de NiFe se disuelve durante la OER, por lo que en este trabajo se sintetizaron LDH con Al³⁺ con la finalidad aumentar la estabilidad de los electrodos durante su funcionamiento.

1.3 Síntesis de hidróxidos dobles laminares por el método sol-gel

En la síntesis sol-gel ocurren reacciones de hidrólisis y condensación simultáneamente a partir de metales tipo alcóxidos. En este método son fundamentales el control de parámetros como temperatura, pH, relación molar de los cationes metálicos, naturaleza del solvente, tiempo de

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

reacción y la reactividad de los precursores metálicos (Kumar y Kumbat, 2018; Wang y Bierwagen, 2009). El método sol-gel seguido en esta investigación para la obtención de LDH multimetálicos está basado en el procedimiento propuesto por Prince (2010), que utiliza como precursores alcóxidos metálicos que produce materiales homogéneos, que si son calcinados o tratados hidrotérmicamente lleva a la obtención de materiales con distintas características estructurales y texturales (tabla 2). En este trabajo se investigaron películas obtenidas por el método de inmersión sin ningún tratamiento térmico adicional, lo cual podría llevar a su deshidroxilación, debido a que la evaluación de las películas se realizó en contacto con una solución acuosa de hidróxido.

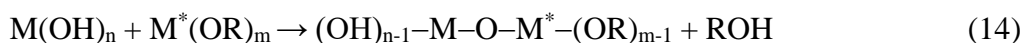
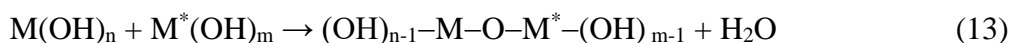
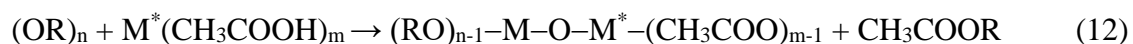
Tabla 2.

Propiedades texturales de LDH MgAl (geles)

Variación del LDH	Características	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volumen del poro (cm ³ g ⁻¹)
Sólido fresco (75 °C por 24 h)	Partículas en forma de plaquetas. Poros con geometría irregular y tiene una gran área específica.	289	0.812
Calcinado (500 °C)	Apilamiento desordenado de las partículas y distribución heterogénea de los poros.	254	1.148
Reconstruido (tratado hidrotérmicamente con agua)	Tamaño de poro más pequeños debido a la salida de aniones de compensación de carga y moléculas de agua. Distribución de los poros uniforme. Menor área específica.	251	0.298

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

El tri-sec-butóxido de aluminio ha sido empleado en la formación de LDH, ya que tiene una gran afinidad para la formación de oligómeros $[Al(OR)_m]_n$, donde R es un radical alquilo; así, cuando este compuesto es disuelto en un alcohol se genera la reacción de alcoholólisis y posteriormente con la adición de una solución ácida se cataliza las reacciones de hidrólisis. La incorporación de un agente complejante como el ácido acético, permite modificar las reacciones de hidrólisis y condensación que llevan finalmente a la polimerización (Prince et al., 2009). Los LDH multimetálicos se forman al adicionar un segundo y tercer metal (M y M^{*}) en un ambiente ácido agregando previamente el agente complejante (ec. 12 y 13), luego de la condensación controlada de los cationes metálicos se forman los metaloxanos (M-O-M^{*}) llevando a la formación del sol de LDH (ec. 14); si este es envejecido a temperatura ambiente, se forma un gel de LDH debido a la evaporación del solvente.



1.4 Fabricación de películas de materiales electrocatalizadores

La técnica de recubrimiento por inmersión o dip-coating se caracteriza por ser sencilla y proporcionar una excelente reproducibilidad (Schoeberl, Manolova y Freudenberg, 2015; Faustini, Louis, Albouy, Kuemmel y Grosso, 2010; Prince et al., 2009). En el método sol-gel dip-coating se sumerge un sustrato en un sol y luego de un tiempo de permanencia, este se humecta y se retira con la misma velocidad de inmersión, con lo cual se arrastran en la superficie del sustrato nanopartículas de los precursores debido a las fuerzas de adhesión y drenaje gravitacional.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Tabla 3.

Principales técnicas de fabricación de películas a partir de sol-gel.

Método	Ventajas	Desventajas	Referencia
Pechini	Versátil, de bajo valor económico, permite controlar la pureza del material y morfología, evita la segregación y la formación de varias fases derivado de la hidrólisis y condensación.	Proceso complejo, tiene muchas variables experimentales que afectan el producto final, y requiere calcinación.	Rodríguez, 2018; Gálvez-Barboza, 2018; Dimesso, 2016.
Doctor Blade	Bajo valor económico, permite amplia gama de espesores (20 µm hasta cientos de micras), homogeneidad y es posible llevarlo a nivel comercial.	Susceptible a defectos por la exposición del material a condiciones ambientales (suciedad, polvo, entre otros), defectos al pasar la cuchilla. Se puede producir desperdicio de material de recubrimiento y no es tan uniforme como dip-coating o spin-coating.	Roth, Søndergaard y Krebs, 2015; Aegerter y Mennig, 2004.
Electroforesis	Formación de películas delgadas y libre de grietas. Es posible controlar sus variables (pH, tiempo, densidad de corriente), además permite una alta reproducibilidad.	Bajo rendimiento, requiere tamaño de partícula nanométrico. El calor por el paso de la corriente eléctrica provoca variación en la migración de las partículas.	Ito, Sato, Adachi y Yoshikado, 2010; Fritsch y Krause, 2003.
Spin-coating	Recubre una cara del sustrato, permite recubrimientos homogéneos, se obtienen películas delgadas y pocas variables influyen en el proceso de deposición.	Requiere de un equipo adecuado para realizar el procedimiento (spin-coater). Limitación por la geometría y dimensiones del sustrato, es difícil de aplicar de forma industrial y desperdicia alrededor de 95-98% de material.	Faustini, 2010. Sahu, Parija, y Panigrahi, 2009.
Dip-coating	Sencillo, proporciona reproducibilidad, recubrimientos homogéneos, control del grosor de la película mediante las inmersiones sucesivas y permite recubrir geometrías complejas.	Recubre las dos caras del sustrato, requiere un equipo (dip-coater), el espesor de la película puede variar debido a factores como viscosidad del material, y velocidad de inmersión/extracción.	Gualdrón, et al., 2018; Aexcel, 2017; Figueira, Silva, Pereira, 2015; Faustini, 2010.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Posteriormente, ocurren reacciones de evaporación y condensación que lleva a la formación de una película (Brinker, Frye, Hurd y Ashley, 1991). Parámetros como el tamaño de las partículas coloidales de los precursores metálicos, la estructura, el pH del medio, las velocidades de evaporación y condensación, la velocidad de inmersión y retiro del material de sustrato, tienen influencia en el espesor y en la homogeneidad de las películas obtenidas (Faustini et al., 2010).

La obtención de películas delgadas con esta técnica tiene ventajas frente a otras técnicas de deposición (tabla 3) por su bajo valor económico, la posibilidad de recubrir geometrías diversas y complejas y utilizar bajas cantidades de sol para recubrir superficies (Livage 2004, p. 37–48). A partir de la técnica sol-gel dip-coating se han obtenido películas de LDH homogéneas sobre un sustrato de vidrio conductor, con gran adherencia, con partículas de tamaño coloidal y una variedad de espesores (Valente et al., 2014; Prince et al., 2009).

En el método sol-gel, la primera capa depositada suele tener una fuerte interacción con el sustrato, por tanto, una alta adherencia en comparación con el recubrimiento de una segunda o tercera capa (Kazemi, 2019). Aunque películas sol-gel soportadas sobre sustratos metálicos como el acero han mostrado una alta adherencia (Metroke, Parkhill, Knobbea, 2001; Vasconcelos, Nunes, Sabioni, Diniz da Costa, Vasconcelos, W., 2012), también se ha reportado una adherencia baja para películas de TiO₂ soportadas sobre acero inoxidable, la cual puede ser observado a simple vista y ha sido confirmada por observaciones microscópicas (Farfán, 2014).

Uno de los principales inconvenientes en los electrodos a base de óxidos es su baja conductividad, por lo que se ha demostrado que obtener películas delgadas del material catalítico disminuye la resistencia a la transferencia de carga en la OER (Stoerzinger et al., 2015); por tanto,

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

en esta investigación se obtuvieron películas delgadas de hidróxidos dobles laminares usando un sol de baja viscosidad (recién preparado) y recubriendo el sustrato con una sola capa.

1.5 Influencia del sustrato en el comportamiento catalítico

Diferentes sustratos conductores se han empleado para evaluar materiales catalíticos en la OER, se ha reportado que el sustrato influye en el comportamiento electroquímico de los materiales soportados, de tal manera que la conductividad del sustrato aumenta la actividad catalítica (Chakthranont et al., 2017; Wei, Liu, Deng, Hu y Zhong, 2019). En el campo de la fotocatalisis se ha mostrado que las características químicas de películas de TiO₂ preparadas por el método sol-gel dip-coating es influenciada por el tipo de sustrato, ocasionando una disminución de la actividad catalítica. Por un lado, el recocido de películas soportadas sobre vidrio ocasiona la difusión de iones Na⁺ and Si⁴⁺ produciendo cambios en el tamaño de partícula y una baja cristalinidad de la anatasa (Xie, Li, Liu, Yang y Zhao, 2016; Nam, Amemiya, Murabayashi e Itoh, 2004; Permpoon et al., 2005). Por otra parte, la inmersión en un sol de TiO₂ de los aceros AISI 304, 430 y 316Ti con diferentes pretratamientos superficiales, lleva a su contaminación con iones hierro en distintos grados (Sokolov, Ortel, Radnik y Kraehnert, 2009), lo que produce una disminución de las propiedades hidrofílicas de las películas (Permpoon et al., 2005), además, tanto en las películas prístinas como recocidas se forman nanopartículas de α -Fe₂O₃ y α -FeOOH que introducen fronteras de grano en las películas, lo que aumenta su resistividad (Gualdrón, Meléndez, González, Lartundo y Niño, 2018; Parada-Gamboa, Pedraza-Avella, Meléndez, 2017); así, cuantos más límites de grano se forman, menor es la separación de los pares de electrones-hueco fotogenerados y la foto oxidación cesa. Es importante resaltar que los óxidos de hierro(III) antes mencionados son buenos catalizadores de la OER (George, Zhang y Bieberle-Hütter, 2019;

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Inohara, Maruyama, Kakihara, Kurokawa y Nakayama, 2018; Luo, Jiang, Li, Shelvin, Han y otros, 2017). De hecho, estas últimas investigaciones son las que motivaron la realización de este trabajo, con el fin de determinar si el soportar soles de LDH sobre acero inoxidable lleva a la contaminación de las películas, y si es así, determinar cómo influye esta contaminación en la actividad catalítica de los electrocatalizadores.

1.6 Acero inoxidable en el desarrollo de electrodos para la reacción de evolución de oxígeno

El acero inoxidable tiene en su superficie elementos de transición como el Ni, Co y Fe en forma de óxidos que lo hacen activo para la OER. Además, es atractivo debido a su dureza, conductividad eléctrica, resistencia a elevadas temperaturas, resistencia a la corrosión, abundancia y economía (Schäfer y Chatenet, 2018; Yu, Li y Sun, 2016). En la tabla 4 se muestran distintos tipos de acero inoxidable que han sido empleados en la electrólisis alcalina del agua, así como sus características y funcionalidades. El acero inoxidable AISI 304 es el más asequible comercialmente, ha sido ampliamente empleado en la fabricación de electrodos y presenta una actividad catalítica aceptable para la OER (Shäfer et al., 2015; Gao et al, 2019; Anantharaj, 2017); sin embargo, en medios oxigenados y fuertemente alcalinos puede presentar corrosión lo que disminuye su durabilidad (Giron et al., 2018; Hamidah, Solehudin y Setiawan, 2016).

En aplicaciones prácticas es muy importante la relación actividad/estabilidad de los electrodos y esta no siempre es la adecuada, por lo que el mayor desafío para el empleo de catalizadores de la OER en electrolizadores alcalinos es su estabilidad (Spöri, Hong-Kwan, Bonakdarpourb, Wilkinson y Strasser, 2017), debido a que la desactivación de un catalizador se puede presentar a las pocas horas de funcionamiento o puede ocurrir un cambio en su composición/estructura durante la reacción (Li, Anderson, Chen, Pan y Chuang, 2017; Spöri et al., 2017).

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Tabla 4.

Principales tipos de acero inoxidable empleados en la electrólisis alcalina del agua.

Acero AISI	Características	Funcionalidad	Referencia
304 C ($\leq 0.07\%$) Si ($\leq 1.0\%$) Mn ($\leq 2.0\%$) Cr ($\leq 19.50\%$) Ni ($\leq 10.50\%$)	Es el acero inoxidable más comercial. Tiene buena resistencia mecánica y resistencia a la corrosión.	La modificación de su superficie en medio alcalino, forma una capa de óxidos de Ni y Fe que permite obtener un material catalítico para la OER. Ha mostrado ser el acero inoxidable más adecuado para emplearlo como cátodo en la electrólisis alcalina del agua.	Barauskienė, 2019. Shäfer, 2018; Julke, 2014. Gao, 2019; Anantharaj, 2017.
316 C ($\leq 0.07\%$) Si ($\leq 1.0\%$) Mn ($\leq 2.0\%$) Ni ($\leq 13.0\%$) Cr ($\leq 18.5\%$) Mo ($\leq 2.5\%$)	Mayor durabilidad en medio alcalino y mayor resistencia a la corrosión a alta temperatura que el AISI 304.	En medio alcalino se forma una película que se enriquece en especies de Cr (III) y Fe (III) con el tiempo y aumenta su conductividad.	Freire, 2010.
316L C ($\leq 0.03\%$) Si ($\leq 1.0\%$) Mn ($\leq 2.0\%$), Ni ($\leq 13.0\%$), Cr ($\leq 18.50\%$), Mo ($\leq 2.5\%$)	Tiene mayor resistencia a la corrosión que AISI 304 en medios oxigenados y clorurados. También se ha evaluado la malla de acero inoxidable simple 316L (SSM), presentando ventajas frente a AISI 316L.	Alta actividad para la OER después de tratamientos a bajo/alto potencial en medio alcalino. Eficiente para la OER. Sustrato adecuado para desarrollar electrodos activos y estables (bifuncionales). SSM 316L después de anodización es un catalizador de la OER con mejor desempeño que el 316L.	Moureaux, 2019. Yu, 2016. Zhang, 2019. Ekspong, 2019.
410 C (0.10%) Si (0.22%) Mn (0.49%), Ni (0.20%), Cr (12.20%)	De los aceros empleados en electrólisis, tiene la mayor resistencia a la corrosión y a alta temperatura.	Empleado como ánodo ha mostrado una alta producción de hidrógeno asociado a una mayor cantidad de Ni en su composición química.	Nassar, 2016.
430 C (0.08%) Si ($\leq 1.0\%$), Mn ($\leq 1.0\%$), Cr (16-18%)	Más económico que AISI 304 y 316 debido a su bajo contenido de Ni. Resistencia a la corrosión similar a AISI 304.	Ha sido empleado como sustrato para el soporte de materiales catalizadores de la reacción de evolución de hidrógeno.	García y Taroco, 2018. Amrouche, 2019.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Un aspecto fundamental para la estabilidad de los catalizadores es su adherencia con el sustrato en condiciones de operación por un tiempo prolongado (Niu, Asturias, Gich, Fernández y Roigg, 2016; Farfán, 2014). Para electrocatalizadores de la OER, las condiciones físicas y mecánicas de operación como la producción de burbujas durante la electrólisis, el potencial aplicado y la resistencia entre el catalizador y el sustrato podrían afectar la adherencia; de esta manera, es importante evaluar la estabilidad de los catalizadores a largo plazo (Spöri, 2017). Por ejemplo, en películas de TiB_2 soportadas sobre FTO el potencial aumentó significativamente en la primera hora de electrólisis, esto mostró indirectamente una pobre adherencia de la película catalítica que fue verificada por exámenes con el microscopio electrónico de barrido, observando que las películas presentaron delaminación luego de su evaluación en la OER (Kirshenbaum, Richter, Dasog, 2018). Así, para una película delgada de óxidos de Ni nanocristalinos formada sobre acero inoxidable, el indicador de una buena adherencia de una película de este tipo fue la estabilidad del potencial durante su evaluación durante varias horas de electrólisis (Moureaux, 2019).

La mayoría de los materiales que se han informado como buenos catalizadores de la OER han sido evaluados a densidades de corriente entre 10 mA cm^{-2} y 100 mA cm^{-2} (Wang, Luo, Zhang, Subramanian y Fransaer, 2020; Huang et al., 2019; Jiang et al., 2018), por lo que es necesario evaluarlos a densidades de corriente más altas (200 a 1000 mA cm^{-2}) que son comunes en la operación de los electrolizadores (Stolten y Krieg, 2010). La evaluación de la estabilidad por largo tiempo de un material catalizador de la OER es indispensable para que puedan ser propuestos como potenciales materiales de electrodo (Li et al., 2017; McCrory, Jung, Peters y Jaramillo, 2013).

Por lo anterior, la hipótesis planteada para dirigir esta investigación se enuncia a continuación:

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Las películas de LDH de níquel obtenidas por sol-gel y depositadas por la técnica de inmersión sobre acero inoxidable AISI 304 contendrán impurezas metálicas provenientes del sustrato que aumentarán su actividad catalítica, además de tener la suficiente estabilidad y adherencia que permita su posible aplicación en un electrolizador para catalizar la reacción de evolución de oxígeno.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Desarrollar un material de electrodo a base de hidróxidos dobles laminares de Ni que sea durable y que tenga una mayor actividad catalítica que el acero inoxidable para producir oxígeno, para su potencial implementación en un electrolizador alcalino que produzca una mezcla oxígeno-hidrógeno.

2.2 Objetivos Específicos

Obtener recubrimientos de hidróxidos dobles laminares MgNiAl, NiCoAl, CoNiAl y NiFeAl sobre acero inoxidable AISI 304 con buenas propiedades de adherencia y homogeneidad.

Seleccionar un material de electrodo idóneo a base de hidróxidos dobles laminares de Ni soportado sobre acero inoxidable AISI 304 con base en su adherencia, actividad catalítica, y estabilidad química en 1.0 M KOH.

3. Metodología experimental

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y el agua utilizada fue tipo I (18.2 MΩ cm).

3.1 Síntesis de hidróxidos dobles laminares

3.1.1 Soles. Se sintetizaron cuatro soles por el método sol-gel siguiendo el método descrito por Prince et al. (2009) para obtener los LDH. La composición y nomenclatura utilizada en este documento para nombrar los LDH se muestra en la tabla 5, los cationes metálicos aparecen ordenados de mayor a menor cantidad molar. Los soles fueron sintetizados a partir de los precursores metálicos: tri-sec-butóxido de aluminio ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$, ATB), metóxido de magnesio 7% p/p en metanol ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$), acetato de níquel tetrahidratado ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), acetato de cobalto tetrahidratado ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Se utilizó ácido nítrico 3.0 M (HNO_3) como catalizador de la hidrólisis y ácido acético (AA) como agente complejante. Los disolventes utilizados fueron etanol y metanol, este último fue usado para disolver el acetato de cobalto tetrahidratado. Las relaciones molares empleadas fueron $\text{ATB}:\text{EtOH} = 1:60$, $\text{ATB}:\text{HNO}_3 = 1:0.03$, $\text{ATB}:\text{AA} = 1:1$, $\text{M}^{\text{II}}:\text{M}^{\text{III}} = 3:1$. La cantidad de agua agregada se calculó considerando el agua de hidratación de los precursores metálicos y aquella usada para la preparación de la solución de ácido nítrico, tal y como se indica en la tabla 6.

El ATB se disolvió en etanol y esta solución se calentó en reflujo durante 1 h, seguido, se adicionó gota a gota 3.0 M HNO_3 y se mantuvo en reflujo durante 1 h. El sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregó ácido acético lentamente y se agitó durante 1 h. Posteriormente, el sistema se enfrió con hielo hasta 0 °C y con agitación constante se agregó gota a gota, primero

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

el catión M^{II} de mayor proporción, dejando en agitación durante 1 h, al cabo de la cual se agregó el último precursor metálico de manera similar y el sistema se dejó en agitación durante 18 h adicionales a temperatura ambiente. Al finalizar este tiempo, se agregó agua gota a gota en la proporción descrita más arriba dejando el sistema en agitación durante 1 h.

Tabla 5.

Etiquetas y fórmula nominal de los hidróxidos dobles laminares sintetizados.

Hidróxido doble laminar	Fórmula química
MgNiAl	$[Mg_{0.38}Ni_{0.37}Al_{0.25}(OH)_2]A^{n-} \cdot 0.25 \cdot mH_2O$
CoNiAl	$[Co_{0.48}Ni_{0.27}Al_{0.25}(OH)_2]A^{n-} \cdot 0.25 \cdot mH_2O$
NiCoAl	$[Ni_{0.61}Co_{0.14}Al_{0.25}(OH)_2]A^{n-} \cdot 0.25 \cdot mH_2O$
NiFeAl	$[Ni_{0.72}Fe_{0.12}Al_{0.13}(OH)_2]A^{n-} \cdot 0.25 \cdot mH_2O$

Tabla 6.

Proporciones de los reactivos utilizados en la síntesis de LDH de Ni.

Hidróxido doble laminar	Precusores	Relación molar acetato/aluminio	Relación molar agua/ATB ^a
MgNiAl	Mg(OCH ₃) ₂ Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	3.9	6.3
CoNiAl	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	3.2	16.3
NiCoAl	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ Co(CH ₃ CO ₂) ₂	7.0	12.5
NiFeAl	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ Fe(NO ₃) ₃	12.4	31.4

^a El precursor de aluminio en todos los compuestos fue el tri-sec-butóxido de aluminio.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

3.1.2 Geles. Los soles CoNiAl y NiCoAl obtenidos según la descripción anterior fueron secados a 75 °C durante 24 h para obtener geles, y con ellos se fabricaron pastillas de 10 mm de diámetro aplicando una presión de 2 ton durante 1 min, con una prensa hidráulica SPECAC.

3.2 Preparación de los sustratos

Se cortaron láminas de acero inoxidable de espesor 0.9 mm y láminas de titanio (99.96% de pureza) de espesor 0.25 mm, con dimensiones de 1.0 cm x 3.0 cm. Se realizó el desbaste a las láminas de SS 304 utilizando papel abrasivo de carburo de silicio P1200 (600 Grit) y lubricadas con agua. Las láminas de SS y de Ti se lavaron con detergente líquido neutro y se llevaron a un baño de ultrasonido de manera sucesiva en acetona, etanol y agua desionizada durante 10 min en cada solvente. La composición química del acero se determinó mediante espectrometría de emisión por arco y chispa en un equipo Bruker Q8 MAGELLAN, con flujo de argón coaxial (99.998% de pureza) y el software de análisis integrado Elemental Suite. Los resultados del análisis elemental realizado al acero inoxidable indican que los porcentajes en peso obtenidos para Fe, C, Ni, Cr, Mn corresponden a un acero inoxidable AISI 304 (SS 304), como se muestra en la tabla 7.

3.3 Preparación de los electrodos de trabajo

La técnica dip-coating fue seleccionada debido a su sencillez y facilidad para recubrir varios sustratos planos con una baja cantidad de sol. Las láminas metálicas limpias fueron sumergidas en cada uno de los soles a 6.0 cm min⁻¹ y se retiraron con la misma velocidad utilizando un dip-coater. Una vez realizado el proceso de inmersión, se dejaron secar las películas formadas a temperatura ambiente. Las láminas no fueron recocidas, ya que se ha informado que entre la temperatura ambiente y temperaturas menores a 250 °C ocurre un proceso de deshidroxilación de las láminas de los hidróxidos dobles laminares (Valente et al., 2012). Por otra parte, los geles CoNiAl y

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

NiCoAl fueron inmovilizados en un electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE, por sus siglas en inglés) (Scholz, Schröder, Gulaboski y Doménech, 2015; Meléndez et al., 2010), presionando un extremo del PIGE sobre las muestras soportadas sobre un vidrio de reloj.

Tabla 7.

Composición química del acero inoxidable utilizado como sustrato.

Elemento	Porcentaje en peso		Desviación estándar
	Norma AISI 304	Promedio de 3 determinaciones	
Carbón	0.07 máx.	0.039	3.6×10^{-03}
Silicio	0.75 máx.	0.573	2.0×10^{-01}
Manganeso	2.0 máx.	0.722	2.7×10^{-01}
Cromo	17–19.5	18.829	2.1×10^{-01}
Níquel	8.0–10.5	9.211	1.0×10^{-01}
Fósforo	0.045 máx.	0.031	7.8×10^{-01}
Azufre	0.030 máx.	0.006	8.9×10^{-01}
Molibdeno	-	0.039	8.5×10^{-04}
Aluminio	-	0.006	8.2×10^{-05}
Cobalto	-	0.080	1.2
Cobre	-	0.133	1.1
Magnesio	-	0.019	3.0×10^{-04}
Hierro	Balance	69.839	7.9×10^{-02}

3.4 Caracterización de los electrodos

Se determinó la estructura cristalina de los materiales sintetizados por difracción de rayos X por haz rasante (GIXRD) utilizando un difractómetro de polvos, Bruker D8 DISCOVER con geometría DaVinci, con un voltaje de 40 kV, corriente de 40 mA, ángulo de incidencia de 1.5

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

grados θ , tamaño de paso de muestreo de 0.02 grados 2θ , rango de 7° a 70° (2θ), tiempo de paso 3.6 s, detector de centelleo (0D) y radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

Los materiales soportados sobre acero se analizaron por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizando un equipo QUANTA FEG 650, con un voltaje de aceleración de 15 kV. Se realizaron análisis semi cuantitativos elementales de las películas soportadas en acero por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), usando un detector EDAX APOLO X, resolución de 126.1 eV ($\text{Mn K}\alpha$) y el software EDX Genesis. Para determinar el espesor de las películas, cada muestra se colocó perpendicularmente en la parte central de un recipiente de plástico y se agregó resina epóxica mezclada con endurecedor de curado rápido, dejando secar por 24 h. Cada muestra se desmontó del recipiente plástico y la sección transversal se desbastó con papel abrasivo de carburo de silicio P120, P320, P600 y P1000 de manera consecutiva, para posteriormente observar por FESEM el corte transversal de las láminas; además se realizó un mapeo elemental a las patillas preparadas con los geles CoNiAl y NiCoAl .

La química superficial de las películas depositadas sobre acero fue estudiada mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), usando una plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS construida por SPECS (Alemania), provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X $\text{Al K}\alpha$ (1486.7 keV) monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La presión en la cámara de análisis fue de aproximadamente 1×10^{-7} Pa. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 30 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a $58\mu\text{A}-2.5\text{eV}$. Al final de cada análisis se midió una vez más la región C1s para verificar la

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis. El ajuste de los picos de los espectros de alta resolución fue obtenido a través del software CASA-XPS, haciendo uso de una mezcla de las funciones Gaussiana-Lorentziana y usando Shirley como línea base. Los valores de desviación estándar residual fueron determinados con el fin de asegurar un ajuste adecuado (Apéndice A), mientras que los valores de anchura a la altura media de las contribuciones XPS de Fe, Ni, Co y O para los LDH se muestran en el Apéndice B. En todos los casos, la energía de enlace fue calibrada con respecto a la energía del C 1s a 284.8 eV.

La adherencia de las películas soportados sobre acero se evaluó cualitativamente con el método por cinta de acuerdo a la norma ASTM D 3359. En el área de la película a evaluar se le realizó con una cuchilla de acero inoxidable, una cuadrícula de 11 líneas verticales y 11 líneas horizontales con una distancia de 1 mm entre cada una de ellas. Cada muestra se sujetó con una prensa y sobre la superficie rayada se limpió suavemente con un cepillo y se adhirió una cinta adhesiva 3 M de 2 cm², la cual se retiró después de 3 min, de forma rápida y constante. Se observaron las cintas y las láminas bajo luz blanca con una lupa de 5x y una cámara Canon SX530 HS. Para diferenciar el recubrimiento del sustrato se usó el recurso digital de color i-contrast.

3.5 Caracterización electroquímica de los materiales de electrodo

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas en una celda convencional de tres electrodos con capacidad de 80 mL, en una solución 1.0 M KOH, utilizando un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N con el software Nova 1.11. El área geométrica expuesta de los electrodos de trabajo fue de 1 cm², que fueron cada una de las cuatro películas de LDH soportadas sobre SS 304 y Ti, así como los sustratos; además se usó un PIGE (diámetro: 5 mm) para inmovilizar las muestras particuladas (geles) de los LDH CoNiAl y NiCoAl. El electrodo de referencia empleado

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

fue Ag/AgCl 3.0 M KCl, el cual fue introducido en un capilar de Luggin con 3.0 M KCl y como contraelectrodo se usó una barra de grafito de alta pureza (99.9995%). A menos que se indique lo contrario, todos los potenciales informados en este trabajo fueron convertidos a la escala del electrodo de hidrógeno reversible (RHE); esta conversión se realizó de acuerdo con la ecuación de Nernst (ec. 15) (Pourbaix, 1974),

$$E_{(RHE)} = E_{Ag/AgCl} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} - 0.059pH \quad (15)$$

donde $E_{(RHE)}$ es el potencial convertido a RHE, $E_{(Ag/AgCl)}$ es el potencial medido experimentalmente frente a la referencia Ag/AgCl (3M KCl) y $E^{\circ}_{(Ag/AgCl)}$ es el potencial del electrodo Ag/AgCl (3M KCl) que versus el electrodo normal de hidrógeno es 0.207 V a 25 °C. El sobrepotencial se calculó teniendo en cuenta que $\eta = E - E^{\circ}$. Algunas de las soluciones utilizadas fueron desoxigenadas con N₂ durante 30 min como se especifica en el escrito. Con el propósito de caracterizar el comportamiento electroquímico para la OER, se realizaron mediciones de voltamperometría de barrido lineal en dirección positiva iniciando la perturbación a partir del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) hasta 0.08 V vs RHE a una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹.

La carga eléctrica involucrada en la OER se determinó a partir de los transitorios de corriente obtenidos al suministrar un sobrepotencial constante de 323 mV durante 4200 s. La carga eléctrica se relaciona con la intensidad de corriente y el tiempo, de acuerdo con la segunda ley de Faraday en la electrólisis (ec. 16),

$$I = Q/t \quad (16)$$

donde I es la intensidad de corriente eléctrica en amperios, Q es la carga eléctrica en coulombs y t es el tiempo en segundos.

3.6 Actividad catalítica

Los materiales sintetizados y soportados sobre acero fueron evaluados por voltamperometría de barrido lineal en dirección positiva a partir del OCP hasta 0.38 V vs RHE, con una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} , compensación de caída óhmica (iR), en una solución 1 M KOH con oxígeno disuelto. A partir de estas curvas de polarización se determinaron las pendientes Tafel con la finalidad de comparar del comportamiento catalítico para la OER de los materiales sintetizados.

Con el fin de determinar si el material de sustrato influyó en la actividad catalítica de los materiales sintetizados por el método sol-gel (Gualdrón et al., 2018), se prepararon electrodos de CoNiAl y NiCoAl soportados sobre láminas de titanio por dip-coating, así como geles de CoNiAl y NiCoAl inmovilizados sobre la superficie de un PIGE. Estos electrodos fueron evaluados por voltamperometría de barrido lineal en dirección hasta 0.08 V vs RHE, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} , en 1 M KOH.

Se realizaron mediciones por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para determinar la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), suministrando un sobrepotencial de 323 mV, con una variación de frecuencias de 100 KHz–0.1 Hz y aplicando una señal de potencial sinusoidal de 10 mV de amplitud. Los datos experimentales fueron ajustados a un circuito equivalente utilizando el módulo Zfit del software Biologic EC-Lab V.11.10.

3.7 Evaluación de la estabilidad de los catalizadores

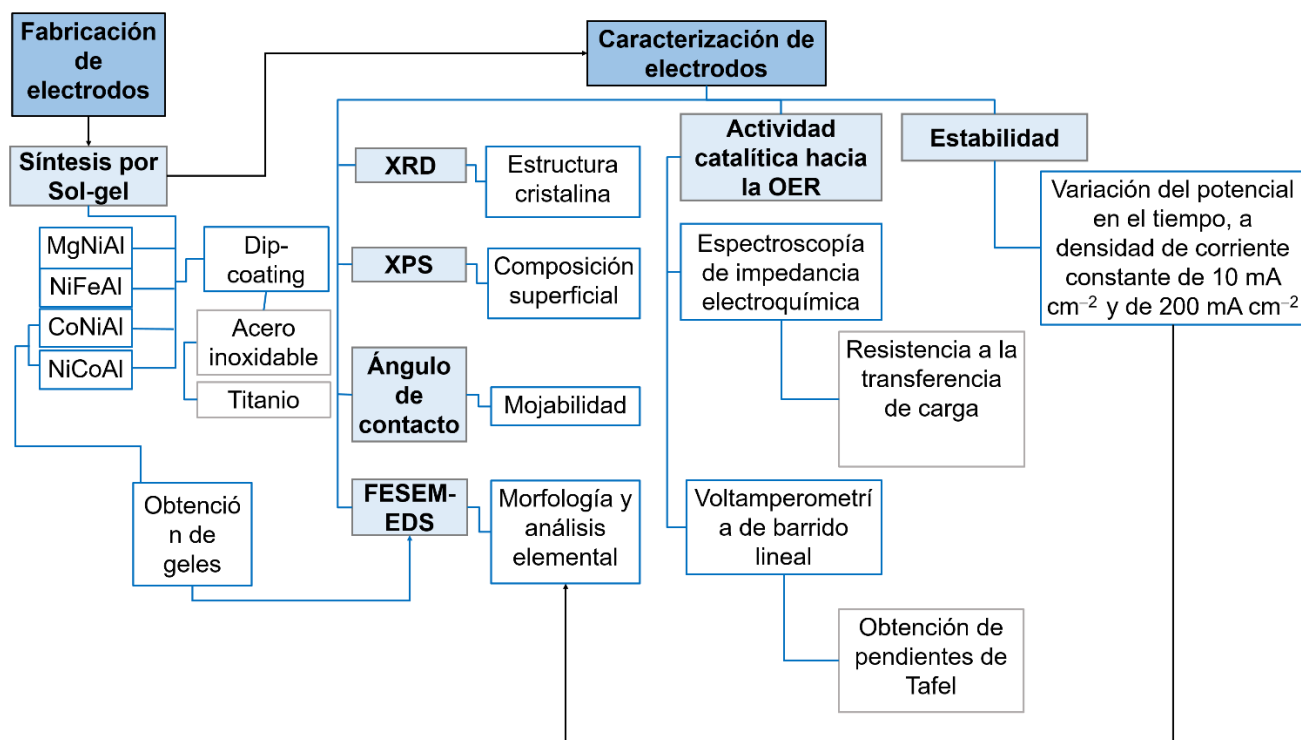
La estabilidad de los materiales por un periodo de tiempo largo fue evaluada utilizando electrodos estáticos de $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$, imponiendo una densidad de corriente constante de 10 mA cm^{-2} o de 200 mA cm^{-2} y midiendo el potencial como función del tiempo durante 30 h. Los electrodos que mostraron la mayor estabilidad a 200 mA cm^{-2} durante las primeras 30 h de evaluación, se lavaron

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

y se secaron a temperatura ambiente y fueron evaluados nuevamente a 200 mA cm^{-2} durante 30 h (estabilidad cíclica). Se observaron por FESEM los electrodos después de la evaluación a 200 mA cm^{-2} . Adicionalmente, se realizaron mediciones de ángulo de contacto a los electrodos antes y después de 30 h de electrólisis a 200 mA cm^{-2} , empleando un equipo DATAPHYSICS-OCA 15EC. Para esta evaluación, se ubicó la aguja a 10 mm de la superficie de las muestras y se depositó $1 \mu\text{L}$ de agua desionizada en cada medición; además, las muestras fueron lavadas y secadas con un flujo de nitrógeno (grado 5.0).

En la figura 1 se presenta un diagrama de la metodología experimental desarrollada en esta investigación.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe



OER: Reacción de Evolución de Oxígeno, **XRD:** Difracción de rayos-X, **XPS:** Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X, **FESEM:** Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, **EDS:** espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, (por sus siglas en inglés).

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología seguida en esta investigación.

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de los materiales sintetizados por sol-gel

En la figura 2 se muestran los difractogramas GIXRD de los LDH obtenidos por sol-gel y soportados sobre acero inoxidable, en los cuales se observan señales características de la estructura laminar de compuestos LDH tipo hidrotalcita (PDF 14-0191), a valores de 2θ de 11.3 y 22.6 correspondiente a los planos de difracción 003 y 006, respectivamente. Estos valores son similares a los informados por Zhao et al. (2019) para un LDH de NiCo y por Prince (2010) para LDH multimetálicos obtenidos por sol-gel.

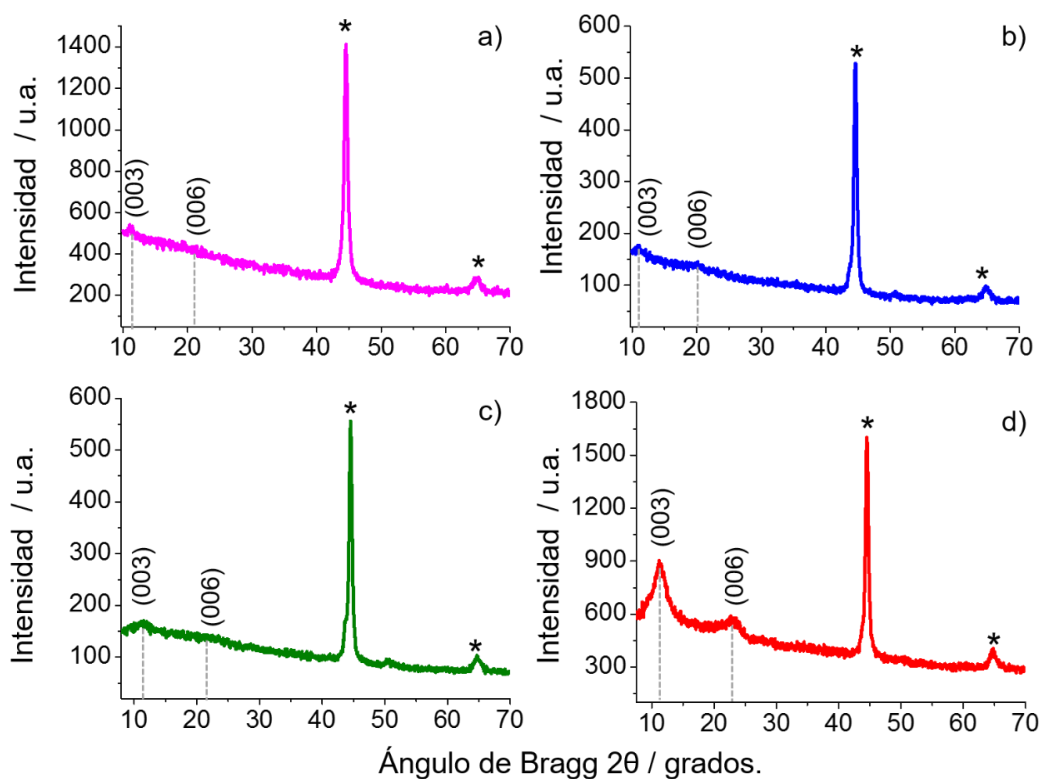


Figura 2. Difractogramas de rayos X por haz rasante de a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl. Los asteriscos (*) indican los picos correspondientes al sustrato de acero inoxidable.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Como se aprecia en la figura 2, los picos de difracción de los LDH son anchos y sus alturas máximas son mucho más bajas que las del sustrato, especialmente para MgNiAl y NiFeAl. Este ensanchamiento se observa comúnmente en películas de sol-gel (Gualdrón et al., 2018), debido a que están formadas de nanopartículas (Livage, 2004); así mismo, la baja definición de los picos de difracción también puede estar asociada a que las películas no fueron recocidas, por lo que su cristalinidad podría ser baja.

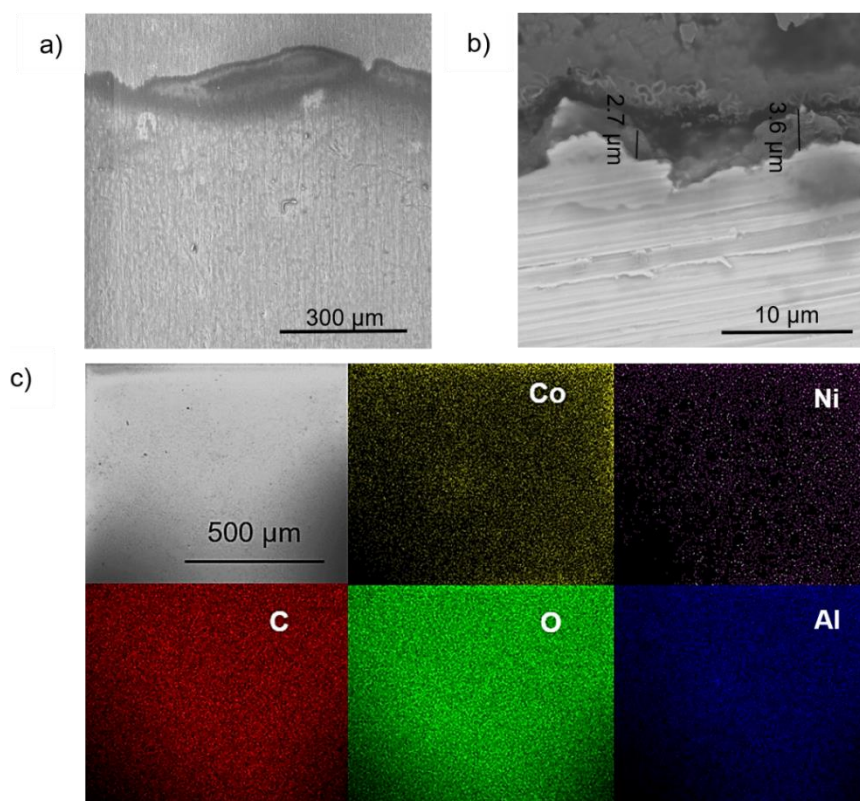


Figura 3. Imágenes de SEM de una película representativa de LDH CoNiAl: a) vista en planta, b) sección transversal y c) mapeo elemental de LDH.

En la parte superior de la figura 3a se presenta una micrografía representativa de SEM donde se aprecia el límite superior del recubrimiento del sustrato por la película del LDH. La película es tan delgada que se observan a través de ella, las líneas de lijado del sustrato. En la figura 3b se

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

aprecia un corte transversal en el que se observa que el espesor de la película es de alrededor de 3 μm . Es importante resaltar que las observaciones en el SEM de todas las películas de los LDH sintetizados mostraron estar libres de grietas. Por otra parte, en el mapeo elemental de la figura 3c y en el Apéndice C se muestra que los elementos Ni, Co y Al tienen una distribución homogénea en el compuesto. Los análisis químicos elementales antes mencionados se realizaron en pastillas elaboradas con los polvos de los LDH, ya que el acero inoxidable contiene elementos (tabla 7) similares que interfieren al momento de verificar la homogeneidad del material.

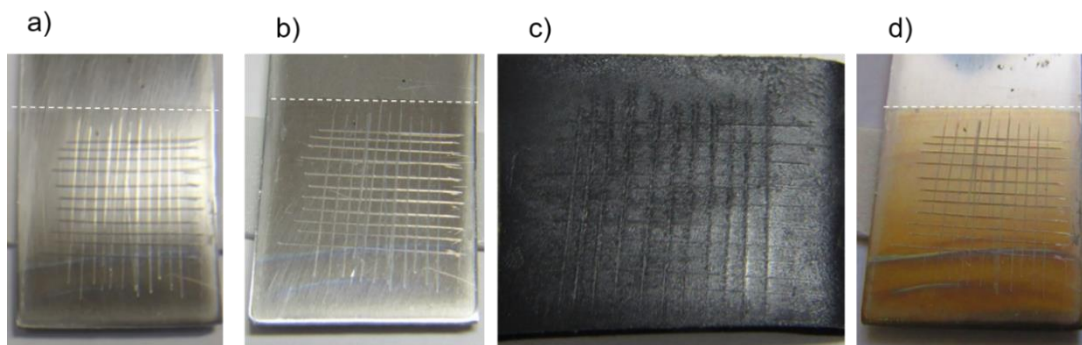


Figura 4. Fotografías digitales representativas de una película de LDH NiCoAl sobre acero obtenidas a) antes de la evaluación de adherencia, b,d) después de la evaluación. c) Fotografía de la cinta después de la evaluación. d) Imagen manipulada digitalmente para observar la película en color.

En la figura 4 se muestran fotografías representativas del rayado hecho a las películas de los LDH, que se realizó con la finalidad de reconocer cualitativamente la adherencia de las películas de LDH al sustrato de acero inoxidable. Después de haber retirado la cinta adhesiva no se observó cambio alguno con respecto a la película original (figura 4a,b), ni tampoco quedaron restos de película en la cinta adhesiva (figura 4c). Debido a que la película del LDH es translúcida, se realizó un contraste digital entre la película y el sustrato (figura 4d), lo que muestra que los cortes

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

permanecen completamente lisos y ninguno de los cuadrados de la red se removió. De esta manera, todos los resultados confirmaron que las películas de los LDH sintetizados son adherentes y más adelante se muestran mediciones indirectas que confirman estos resultados.

4.2 Actividad catalítica

Las propiedades catalíticas de las películas de LDH sol-gel fueron evaluadas por voltamperometría de barrido lineal en una solución acuosa 1.0 M KOH. La figura 5 muestra que las corrientes catalíticas de los LDH soportados sobre acero NiCoAl, CoNiAl y NiFeAl se desplazaron a potenciales menos positivos que el acero inoxidable, mientras que el comportamiento de MgNiAl es similar al del acero, aunque el potencial de inicio para la OER es ligeramente mayor en el LDH, lo cual muestra que MgNiAl tiene una actividad catalítica menor que el acero.

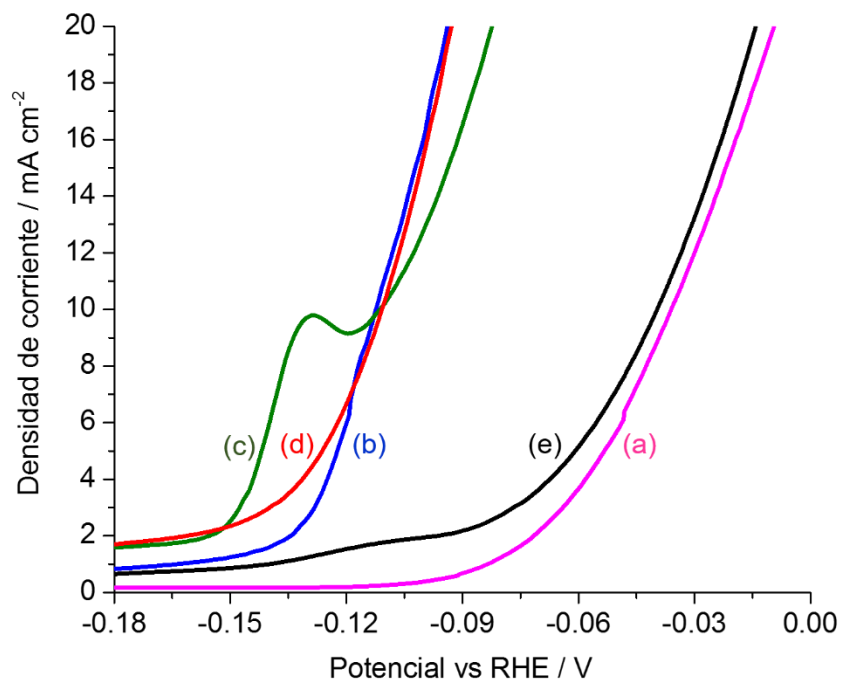


Figura 5. Curvas de voltamperometría lineal ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidas en una solución 1 M KOH libre de oxígeno para a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl y d) CoNiAl, y e) acero inoxidable.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Recientemente, se ha mostrado que la actividad fotocatalítica de películas de TiO_2 soportadas sobre acero disminuye cuando se usa el método sol-gel dip-coating, ya que la resistividad de la película aumenta para los electrones fotogenerados por el mayor número de fronteras de grano formadas debido a la contaminación en la película con el Fe proveniente del sustrato (Gualdrón et al., 2018). Con el propósito de investigar si los soles de los LDH son lo suficientemente corrosivos para disolver la capa pasiva del acero durante el proceso de dip-coating, e influenciar la actividad catalítica de las películas obtenidas, por un lado, se recubrieron láminas de Ti con NiCoAl y CoNiAl por el método sol-gel dip-coating, y por el otro, se inmovilizaron las partículas en polvo (geles) obtenidas de los correspondientes soles sobre la superficie de un PIGE.

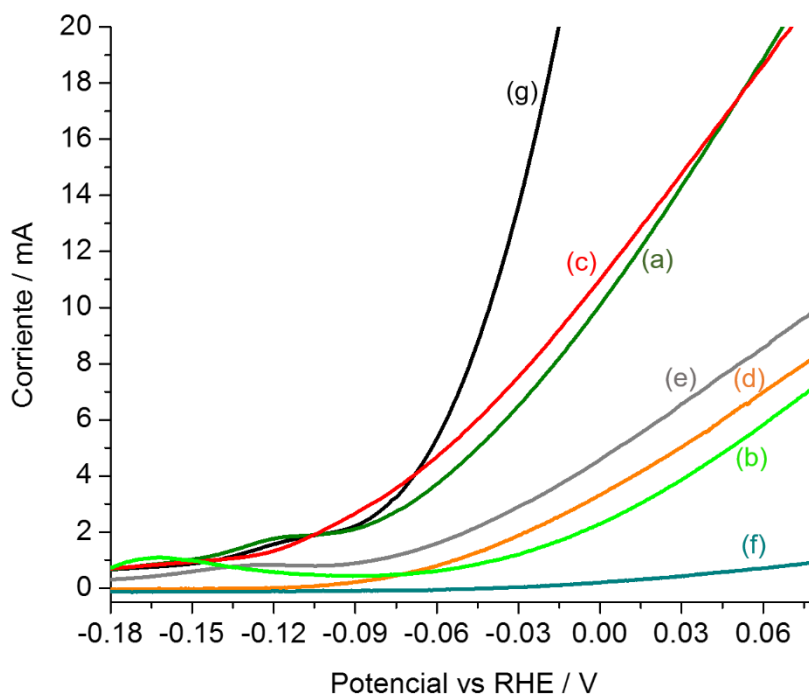


Figura 6. Curvas de voltamperometría lineal ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una solución 1 M KOH libre de oxígeno para a,b) NiCoAl y c,d) CoNiAl soportado sobre a,c) Ti y b,d) inmovilizado sobre un PIGE. Comportamiento de los sustratos: e) titanio, f) PIGE y g) acero inoxidable.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

En la figura 6 se observa que, las pendientes de las curvas voltamperométricas de NiCoAl y CoNiAl soportadas sobre Ti son menores que las de los mismos LDH soportados sobre acero (figura 5), lo cual indica que la velocidad de reacción del electrodo es mayor para las películas soportada sobre acero; además, el sobrepotencial para la OER es menor en este último caso. Es importante mencionar que la resistividad del titanio ($5.54 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$) es ligeramente menor y del mismo orden que la del acero inoxidable ($7.20 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$) (MatWeb, 2020), por lo que si hubiera una influencia de la conductividad del sustrato en la transferencia de carga (Wei et al., 2019), los LDH soportados sobre Ti deberían tener una mayor actividad electrocatalítica que los soportados sobre acero y ocurre lo contrario. El espesor de la capa de óxidos que recubre a estos sustratos podría influir en la actividad electrocatalítica, aunque hasta donde se sabe esto no ha sido estudiado; por tanto, se inmovilizaron los geles particulados de NiCoAl y CoNiAl sobre la superficie de un PIGE para evitar la influencia de un sustrato con una capa pasiva. En la figura 6 se observa que, a pesar que podría haber un ligero aumento de los potenciales de inicio de la OER para los geles inmovilizados en el PIGE con respecto a las películas soportadas sobre Ti, posiblemente debido a que sobre el PIGE la OER es inhibida (figura 6f) o a que la diferente cantidad evaluada (en el PIGE la cantidad de LDH inmovilizado puede ser menor) parece mostrar un distinto potencial de inicio, los sobrepotenciales siguen siendo menores y las corrientes catalíticas son mayores para las películas soportadas sobre acero inoxidable (figura 5). Estas diferencias sugieren que ocurrió una posible contaminación de las películas soportadas sobre acero, por tanto, se realizó una caracterización superficial para confirmar esta hipótesis.

4.3 Caracterización superficial de los LDH y su influencia en la actividad catalítica

En la figura 7 se muestran los espectros generales de XPS que confirman la presencia de los elementos Ni, Co, Al, Mg, Fe, C y O de los que están formados los LDH (tabla 5); además, en estos espectros se determinó que las películas MgNiAl, NiCoAl, CoNiAl contienen Fe, aunque este elemento no fue agregado intencionalmente durante la síntesis en estos LDH, lo que muestra que el Fe de la capa pasiva del acero fue disuelto por cada sol, y confirma los resultados obtenidos por Sokolov et al. (2009) y Gualdrón et al. (2018) para películas de sol-gel de TiO₂ soportados sobre acero.

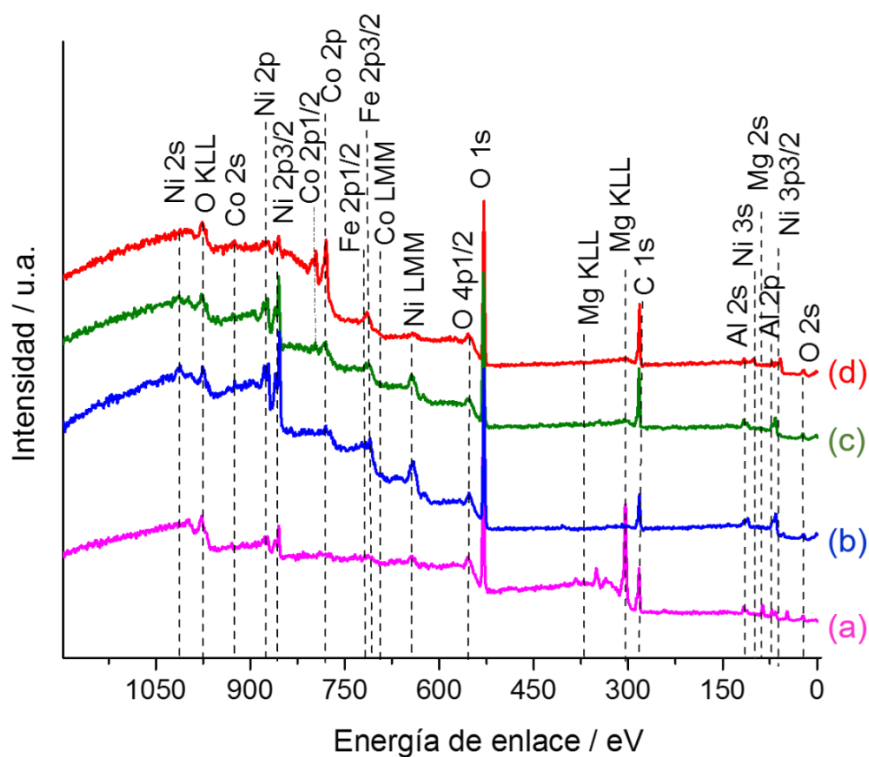


Figura 7. Espectros generales de XPS de los LDH soportados sobre acero inoxidable: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl y d) CoNiAl.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

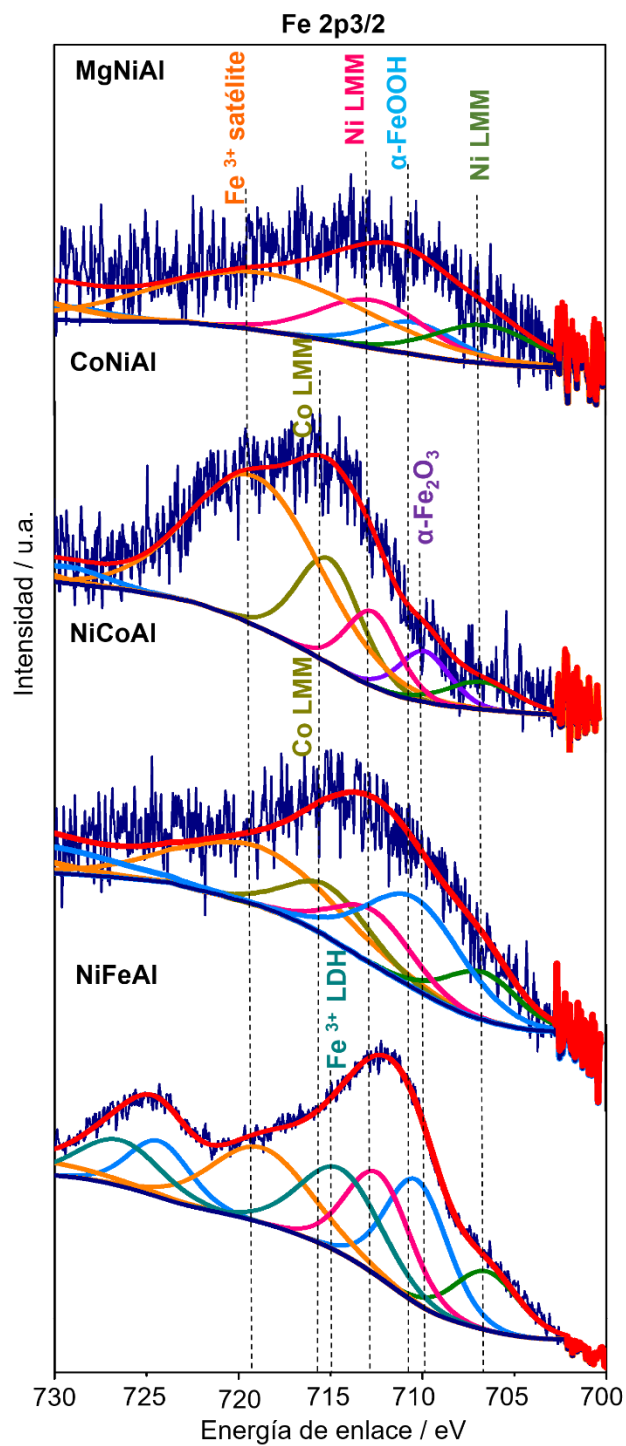


Figura 8. Espectros XPS de alta resolución de Fe 2p_{3/2} para las películas de los LDH MgNiAl, CoNiAl, NiCoAl y NiFeAl soportadas en acero como se indica en las leyendas de la figura.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Los espectros de alta resolución de la región Fe 2p para MgNiAl, CoNiAl, NiCoAl y NiFeAl fueron descompuestos en sus contribuciones como se muestra en la figura 8. Debido a que las contribuciones de Fe 2p_{3/2} de las especies de Fe(III) pueden superponerse con las de Fe 2p_{1/2} a energías de enlace mayores que 720 eV (Biesinger et al., 2011), se analizaron las contribuciones de Fe 2p_{3/2} y la asignación de estos picos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8.

Asignación de las energías de enlace en el intervalo de 700 a 730 eV para Fe 2p y transiciones Auger LMM para Ni y Co de los LDH soportados sobre acero inoxidable.

Especie	Energía de enlace / eV				Energía de enlace (eV) informada en la literatura	
	MgNiAl	CoNiAl	NiCoAl	NiFeAl		
α -Fe ₂ O ₃	-	709.8	-	-	709.8	Grosvenor et al., 2004; Saleem et al., 2012.
α -FeOOH	710.4		710.4	710.3	710.2 710.7	Grosvenor et al., 2004; Mansour & Brizzolara, 1996.
Ni LMM	706.6	706.6	706.6	706.6	706.6	Legrand et al. 1997.
Ni LMM	712.6	712.6	712.6	712.5	712.6	Legrand et al. 1997. Aksela, 1970.
Co LMM	-	715.0	715.0		715.0	Ma et al. 2011; Aksela, 1970.
Fe ³⁺ LDH	-	-	-	714.4	714.4 713.7	Gao et al. 2013; Lu et al., 2014.
Fe ³⁺ Satélite	718.9	719.0	719.0	718.8	719.0 719.2	Sharan et al.2015; Baltrusaitis et al., 2007.

Las contribuciones a 706.6, 712.6 y 715.0 eV corresponden a las señales de los electrones Auger de alta energía (LMM) de Ni y Co (Legrand *et al.*, 1997), mientras que la señal alrededor de 719.0 eV que corresponde al satélite del Fe³⁺ (Sharan *et al.*, 2015). La contribución característica de Fe³⁺ en los LDH se observó en 714.4 eV para NiFeAl como ha sido informado por Gao et al. (2013). En el caso de CoNiAl, aparece una contribución adicional en 709.8 eV que se atribuye a α -Fe₂O₃, mientras que se presenta una señal alrededor de 710.4 eV para los demás LDH (MgNiAl, NiCoAl

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

y NiFeAl), que se asocia a la presencia de α -FeOOH (Grosvernor et al., 2004). Estos resultados son consistentes con aquellos obtenidos por Parada-Gamboa et al. (2017) y Gualdrón et al. (2018), que muestran que sobre una película de sol-gel soportada sobre acero inoxidable ocurre la formación de nanopartículas menores que 10 nm de las fases alfa de hematita (α -Fe₂O₃) y goethita (α -FeOOH), lo que sugiere la formación de nanopartículas en los materiales aquí estudiados, aunque sale de los alcances de este trabajo medir el tamaño de las partículas de hierro determinadas.

Los resultados aquí obtenidos, además de confirmar los resultados informados en la literatura (Gualdrón et al., 2018), muestran que los soles tienen la capacidad de disolver los óxidos metálicos, como se ha demostrado para otros solventes diferentes al agua y con propiedades complejantes, como es el caso de los disolventes eutécticos profundos (Abbott, Capper, Davies, McKenzie, y Obi, 2006). La formación de nanopartículas podría ser también posible en las películas aquí estudiadas, debido a que las impurezas tienden a segregarse en los límites del grano de la matriz del material, como ha sido demostrado cuando se agrega Fe³⁺ a soles de TiO₂ (Santos et al., 2012), y que es similar al procedimiento obtenido aquí, solo que el Fe³⁺ fue agregado a partir de la disolución de los óxidos u oxihidróxidos de hierro(III) de la capa pasiva del acero (Yuan et al., 2008).

El oxihidróxido de hierro FeOOH es un electrocatalizador activo y rentable para la OER, debido a su alta actividad en medios alcalinos, bajo costo, abundancia natural y respeto al medio ambiente (Kauffman, 2019; Hu, J. et. al, 2019; Luo et al., 2017), mientras que el NiOOH (George et al., 2019) aumenta su actividad hacia la OER cuando se combina con Fe₂O₃, y por otra parte, se ha informado que en los bordes de nanoestructuras Fe₂O₃/Au la actividad catalítica para la OER

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

aumenta (Kauffman et al., 2019). Lo anterior justifica por qué las películas soportadas sobre acero tienen mayor actividad catalítica que las soportadas sobre Ti y un PIGE, la presencia de las fases alfa de FeOOH y Fe₂O₃ permite, por un lado, obtener un catalizador altamente activo posiblemente de tamaño nanométrico y, por el otro, hay un efecto sinérgico del CoNiAl con la hematita, respectivamente. La presencia de hierro(III) pudo ocasionar alguna modificación adicional en los LDH, por lo que a se presentan los espectros de alta resolución de Ni y Co (figura 9).

La asignación de cada una de las contribuciones producto de la descomposición de los espectros de alta resolución Ni 2p_{3/2} y Co 2p_{3/2} se muestra en las tablas 9 y 10, los cuales están de acuerdo con los informados en la literatura. Además, los resultados anteriores para el Fe, Ni y Co fueron confirmados con el ajuste realizado a las señales de XPS de alta resolución para el O 1s que se muestran en el Apéndice D.

Tabla 9.

Asignación de las energías de enlace en los espectros de alta resolución de Ni 2p de los LDH soportados sobre acero inoxidable.

Especie	Energía de enlace / eV				Energía de enlace (eV) informada en la literatura	
	MgNiAl	CoNiAl	NiCoAl	NiFeAl		
Ni ²⁺ LDH					856.3	Zhou et al., 2015;
	856.3	856.3	856.4	856.4	856.2	Chen, J. et al., 2018;
					856.5	Yang et al., 2019.
Ni ²⁺ Ni(OH) ₂	856.9	-	856.9	857.0	856.9	Davidson et al., 1996.
Ni ²⁺ satélite					862.5	Davidson et al., 1996;
	862.7	862.5	862.4	862.3	862.3	Zhou et al., 2015;
					862.4	Gao, et al., 2019.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

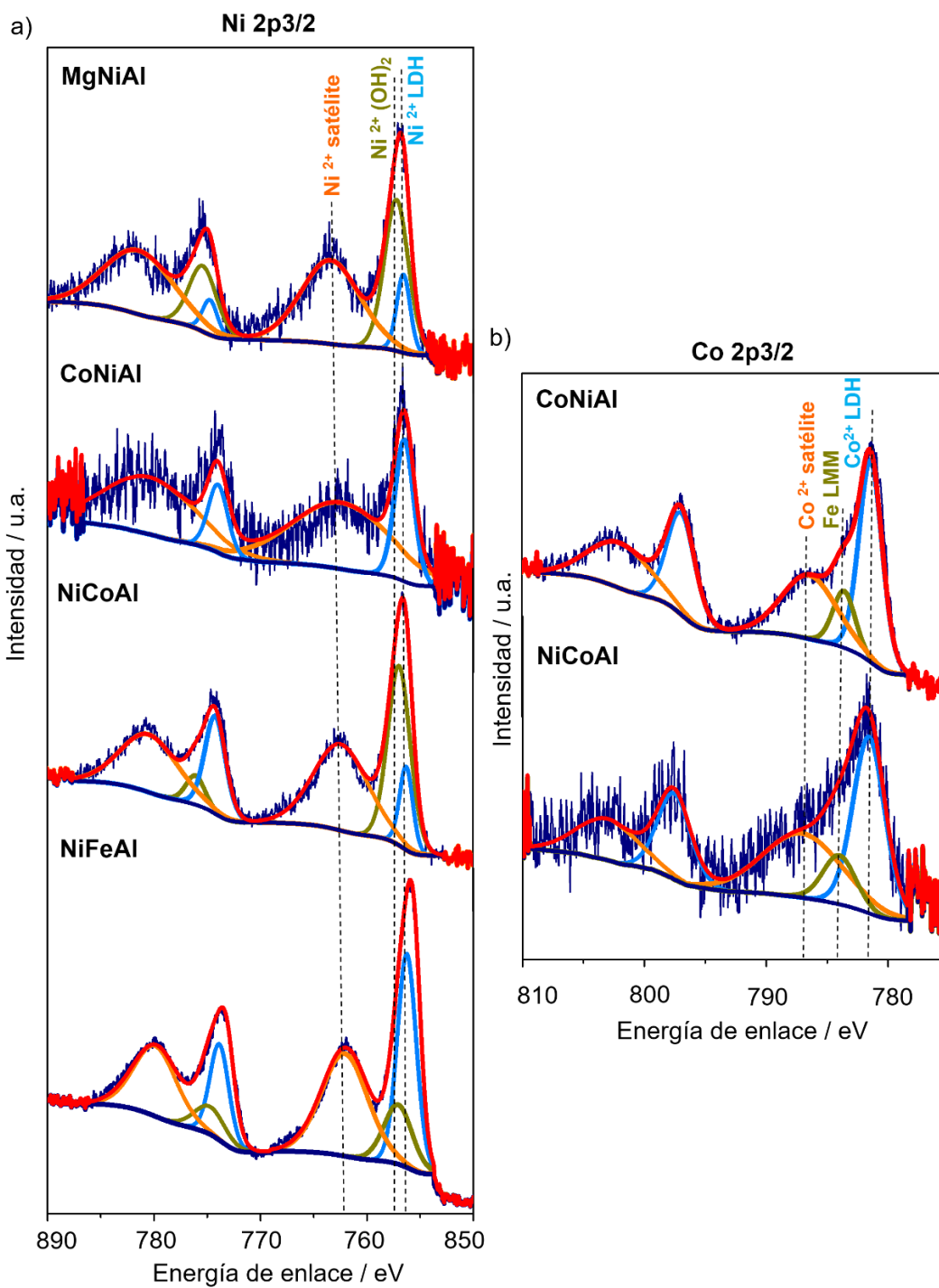


Figura 9. Espectros XPS de alta resolución de a) Ni 2p3/2 y b) Co 2p3/2 para las películas MgNiAl, CoNiAl, NiCoAl y NiFeAl soportadas en acero como se indica en las leyendas de la figura.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Tabla 10.

Asignación de las energías de enlace en los espectros de alta resolución de Co 2p de los LDH soportados sobre acero inoxidable.

Especie	Energía de enlace / eV				Referencia	Literatura
	MgNiAl	CoNiAl	NiCoAl	NiFeAl		
Co ²⁺ LDH	-	781.4	781.2	-	781.4 780.8	Jia et al., 2019; Yang et al., 2019.
Fe LMM	-	784.0	783.8	-	784.0 784.0	Kosova et al., 2007; Burke et al., 2015.
Co ²⁺ satélite	-	802.7	802.6	-	802.8 802.9	Tabakovic et al., 2006; Yang et al., 2019.

Los espectros XPS de alta resolución de Ni 2p_{3/2} y Co 2p_{3/2} (figura 9) mostraron cada uno una contribución alrededor de 856.3 y 781.4 eV, ambos asociados a su respectivo catión metálico divalente, Ni²⁺ (Zhou et al., 2015) y Co²⁺ (Jia et al., 2019), característicos de los LDH; su presencia es confirmada por la aparición de las señales observadas alrededor de 862.5 y 802.8 eV correspondientes a los satélites de cada catión; además, se observa la presencia de un pico Auger Fe LMM cercano a 784.0 eV en el espectro Co 2p_{3/2} para CoNiAl y NiCoAl. Con excepción del CoNiAl, se observó para los demás LDH la aparición de un pico adicional atribuido a Ni²⁺ del Ni(OH)₂ (Davidson et al., 1996). Es importante mencionar que este último compuesto es un conocido catalizador de la OER (Du et al., 2018). Así, puede concluirse que en los LDH MgNiAl, NiCoAl y NiFeAl su actividad catalítica aumentada está asociada a la presencia de los oxihidróxidos de Ni y Fe NiOOH y FeOOH, mientras que en el caso de CoNiAl se debe a la presencia de Fe₂O₃.

4.4 Actividad catalítica de las películas sintetizadas de LDH sobre acero inoxidable

En la figura 10 se muestran las curvas Tafel para los LDH, las cuales fueron obtenidas a partir de curvas de voltamperometría lineal, así se observó que las pendientes incrementan en el siguiente orden $\text{MgNiAl} > \text{SS} > \text{NiFeAl} > \text{CoNiAl} > \text{NiCoAl}$, lo que indica que el sobrepotencial disminuye en el mismo sentido, mientras que la corriente catalítica aumenta en el orden inverso (tabla 11). Los valores de pendiente Tafel cercanos a 60 mV dec^{-1} indican que el paso determinante de la velocidad está limitado por la desprotonación de OH_{ads} y la formación de O_{ads} (ec. 3). Con el fin de evaluar el comportamiento catalítico de los LDH hacia la OER se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica, a partir de estas mediciones se obtuvieron los diagramas de Nyquist que se muestran en la figura 11i.

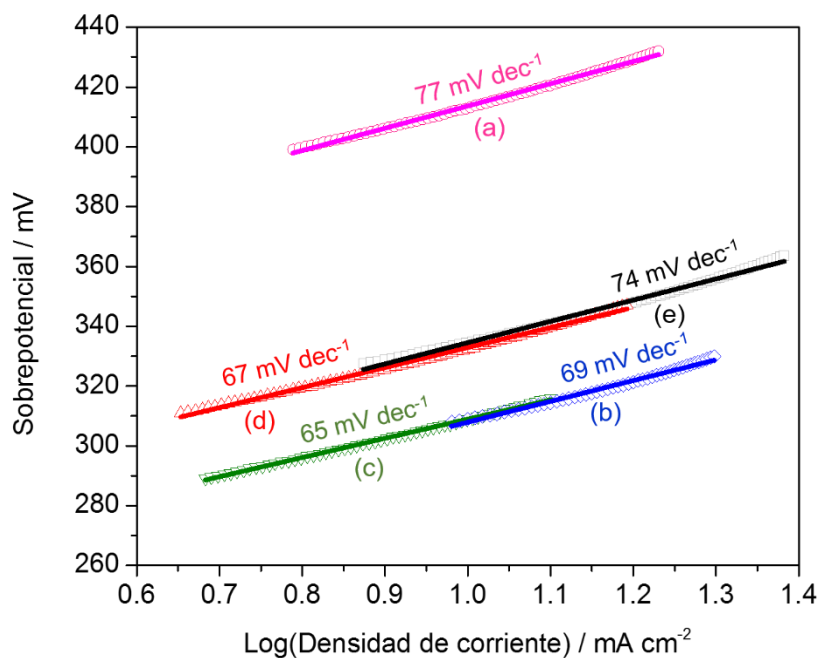


Figura 10. Pendientes Tafel para: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl y e) acero inoxidable.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Tabla 11.

Actividad de los LDH de Ni sobre acero inoxidable para la reacción de evolución de oxígeno.

Electrodo	Sobrepotencial (η) mV 10 mA cm ⁻²	Tafel (mV dec ⁻¹)
MgNiAl	415	77
CoNiAl	337	67
NiCoAl	312	65
NiFeAl	324	69
SS 304	340	74

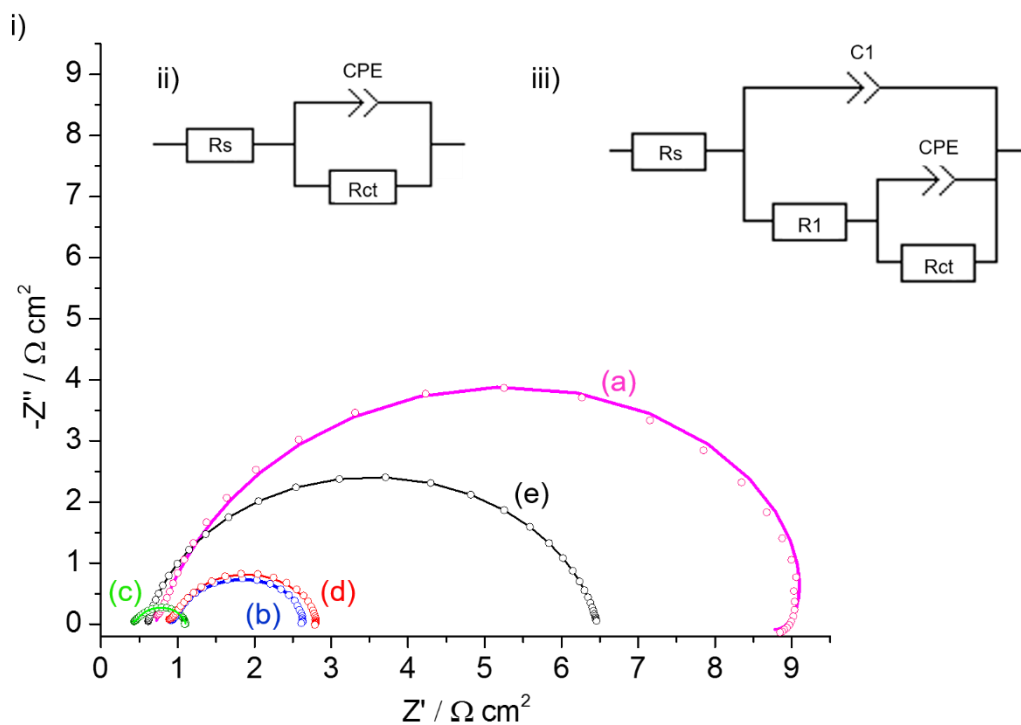


Figura 11. i) Diagramas de Nyquist de las películas soportadas sobre acero evaluadas a un sobrepotencial de 323 mV en 1.0 M KOH: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl y e) acero inoxidable. Circuito equivalente de Randles usado para el ajuste de los datos experimentales del ii) acero y iii) LDH soportados sobre acero.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Se obtuvo un parámetro cuantitativo sobre la velocidad de transferencia de carga, a partir de los ajustes realizados con los circuitos equivalentes de Randles mostrados en la figura 11ii y 11iii (Man, C., Dong, C., Cui, Z., Xiao, K., Yu, Q. y Li, X., 2018), donde R_s representa la resistencia a la solución, CPE es el elemento de fase constante que se asocia comúnmente con la rugosidad de la superficie del electrodo, R_{ct} corresponde a la resistencia a la transferencia de carga en la interface electrodo/electrolito, C_1 es el elemento de fase constante o capacitancia asociada con la interface película/solución y R_1 la resistencia de difusión debido a la superficie de la película. Se determinó la R_{ct} de acuerdo con los semicírculos en la zona de alta frecuencia. Debido a que un valor pequeño de R_{ct} indica una transferencia de carga rápida (Wei et al., 2019), se obtuvo que esta aumentó en el siguiente orden LDH (R_{ct}/Ω): NiCoAl (0.58) < CoNiAl (1.76) ~ NiFeAl (1.60) < SS 304 (5.86) < MgNiAl (8.76). Estos últimos tres valores son menores que el informado por Qian, L., Chen, W., Liu, M., Jia, Q. y Xiao, D. (2016) para un LDH Co-Ni dopado con S soportado sobre acero inoxidable (evaluado en 1 M KOH), para el que se obtuvo una R_{ct} de 6.80 Ω . Además de la influencia del FeOOH disperso en NiCoAl y NiFeAl, estos tienen la mayor cantidad de Ni de los cuatro materiales sintetizados (tabla 5), lo que podría influir en su mayor actividad catalítica, ya que esta aumenta para los elementos Ni, Co y Fe en el siguiente orden Fe < Co < Ni (Bandal, Reddy, Chaugule y Kim, 2018). Así, la presencia de Mg^{2+} y Al^{3+} debe disminuir la actividad catalítica de los LDH al ser cationes no electroactivos para la OER.

Con el fin de correlacionar la actividad catalítica con las medidas de impedancia, se suministró un sobrepotencial de 323 mV a los electrodos y, una vez obtenida la respuesta, se integraron las curvas de corriente mostradas en la figura 12. La carga eléctrica (Q) aumentó en el siguiente orden LDH(Q/mC): MgNiAl (6.5) < SS 304 (8.0) < NiFeAl (39.9) ~ CoNiAl (46.5) < NiCoAl (99.6). En

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

general el orden en que aumenta la carga asociado a la OER sigue un orden similar al de la velocidad de transferencia de carga; sin embargo, para NiFeAl y CoNiAl que presentan valores cercanos el orden es inverso. En las condiciones de medición, NiFeAl y CoNiAl muestran menor estabilidad en los valores de la corriente, lo que explica el orden inverso obtenido. Debido a que en los electrolizadores se suministra una densidad de corriente en lugar de un potencial, a continuación, se presentan los resultados de la estabilidad de los electrodos a 200 mAcm^{-2} .

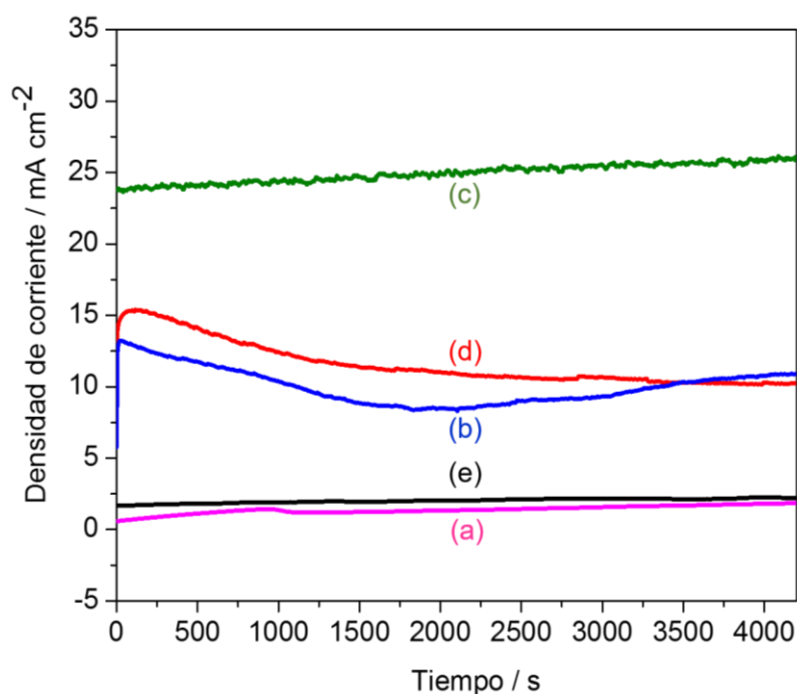


Figura 12. Curvas de cronoamperometría para: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl y e) acero inoxidable; sobrepotencial: 323 mV; electrolito: 1 M KOH.

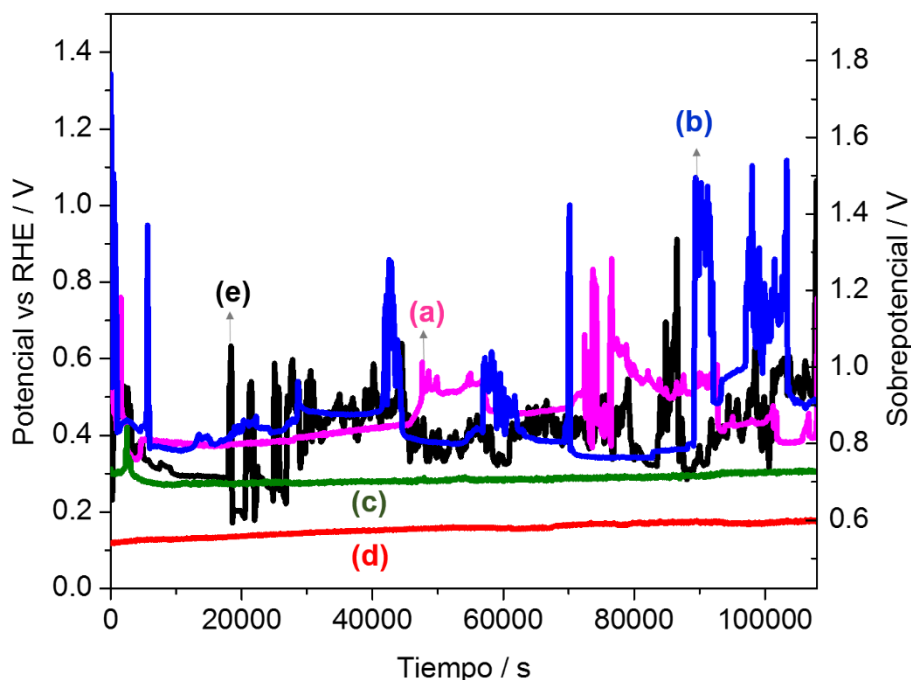


Figura 13. Curvas cronopotenciométricas para: a) MgNiAl, b) NiFeAl, c) NiCoAl, d) CoNiAl y e) acero inoxidable, obtenidas a 200 mA cm^{-2} durante 30 h en 1 M KOH.

4.5 Estabilidad de los electrodos durante la reacción de evolución de oxígeno

En la figura 13 se muestran las curvas de cronopotenciometría obtenidas para los LDH y para el acero a 200 mAcm^{-2} . Los materiales más estables en las 30 h de medición fueron NiCoAl y CoNiAl, obteniendo con este último el sobrepotencial más bajo. Este resultado es consistente con el comportamiento catalítico que mostraron los LDH a densidades de corriente superiores a 150 mAcm^{-2} . Por otra parte, los electrodos NiFeAl, MgNiAl y acero mostraron los potenciales más altos y, además, presentaron oscilaciones en el potencial durante su evaluación; sin embargo, está más allá de los alcances de este trabajo explicar ese fenómeno. Con el objetivo de determinar si hubo algún cambio en los LDH después de su evaluación a largo plazo, se realizaron caracterizaciones por SEM, voltamperometría y medidas de ángulo de contacto.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

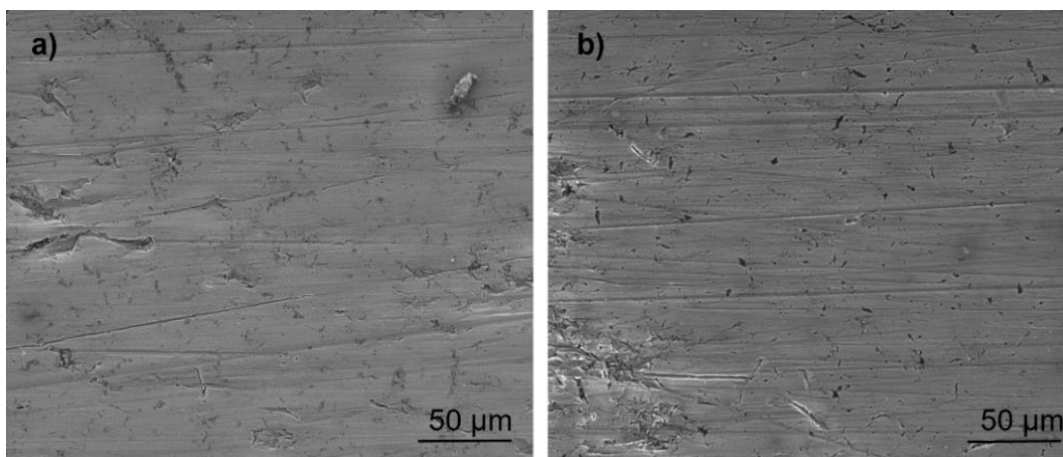


Figura 14. Micrográficas electrónicas de barrido representativas de una película de LDH NiCoAl soportada sobre acero: a) prístina, b) obtenida después de 30 h de electrólisis a 200 mA cm^{-2} .

En la figura 14 se muestra una imagen representativa de SEM de una película de LDH prístina y después de 30 h de electrólisis a 200 mA cm^{-2} . Los electrodos después de su puesta en operación durante la OER no mostraron desprendimiento alguno, y su aspecto fue similar al del electrodo prístino, lo que confirma la gran adherencia de las películas; sin embargo, dado la sensibilidad de la técnica no es posible saber si ocurrió algún cambio más sutil, por lo que se evaluó el comportamiento electroquímico de la interface LDH-electrolito.

A partir de los voltamperogramas mostrados en la figura 15 se determinó que el sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} disminuyó 3.8% para NiCoAl y 5.0% para el LDH CoNiAl. Los sobrepotenciales alcanzados a 200 mA cm^{-2} para los electrodos evaluados durante su funcionamiento mostraron una disminución de 1.5% y de 1.0% para NiCoAl y CoNiAl usados, respectivamente. Estas diferencias parecen no ser significativas, por lo que el comportamiento de los electrocatalizadores puede asumirse como estable.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

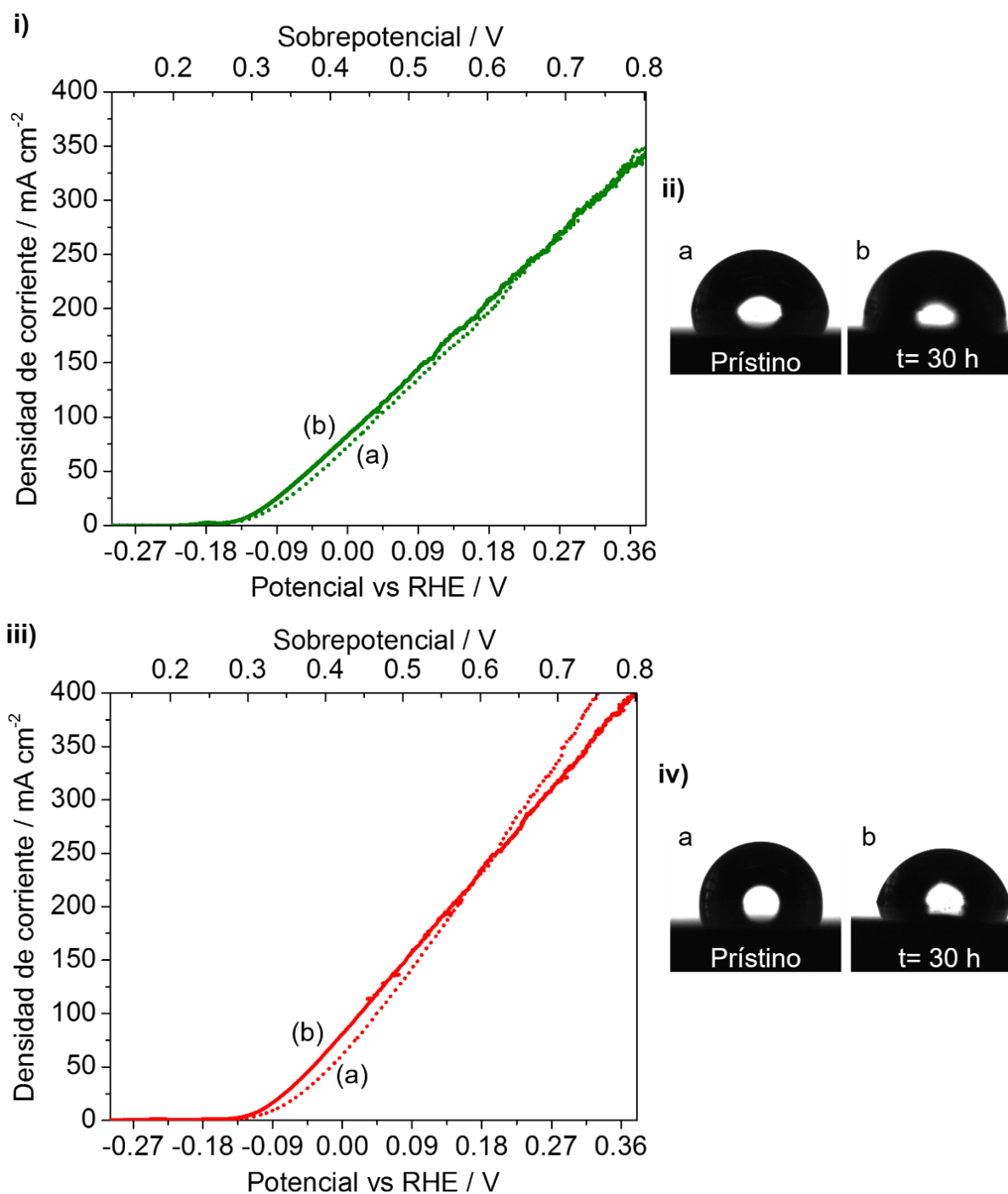


Figura 15. Comparación de la actividad catalítica para la OER de los electrodos a) antes y b) después de electrólisis a 200 mA cm^{-2} , junto con los respectivos ángulos de contacto estáticos representativos de las películas: i, ii) NiCoAl, iii, iv) CoNiAl.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Finalmente, teniendo en cuenta el criterio de clasificación de Tahir et al. (2017), en la figura 16 se muestra el sobrepotencial de los materiales aquí estudiados cuando inicia la reacción y después de 30 h de operación; de acuerdo con esta figura de mérito de la OER, el acero inoxidable y los LDH MgNiAl y NiFeAl son catalizadores satisfactorios, mientras que los catalizadores NiCoAl y CoNiAl son excelentes. Además, en la tabla 12 se muestra que con excepción de NiCoAl, el ángulo de contacto de los LDH disminuye después de su operación a largo plazo, lo que es favorable para llevar a cabo la OER debido a que la primera etapa consiste en la adsorción de los iones hidróxido (ec. 2).

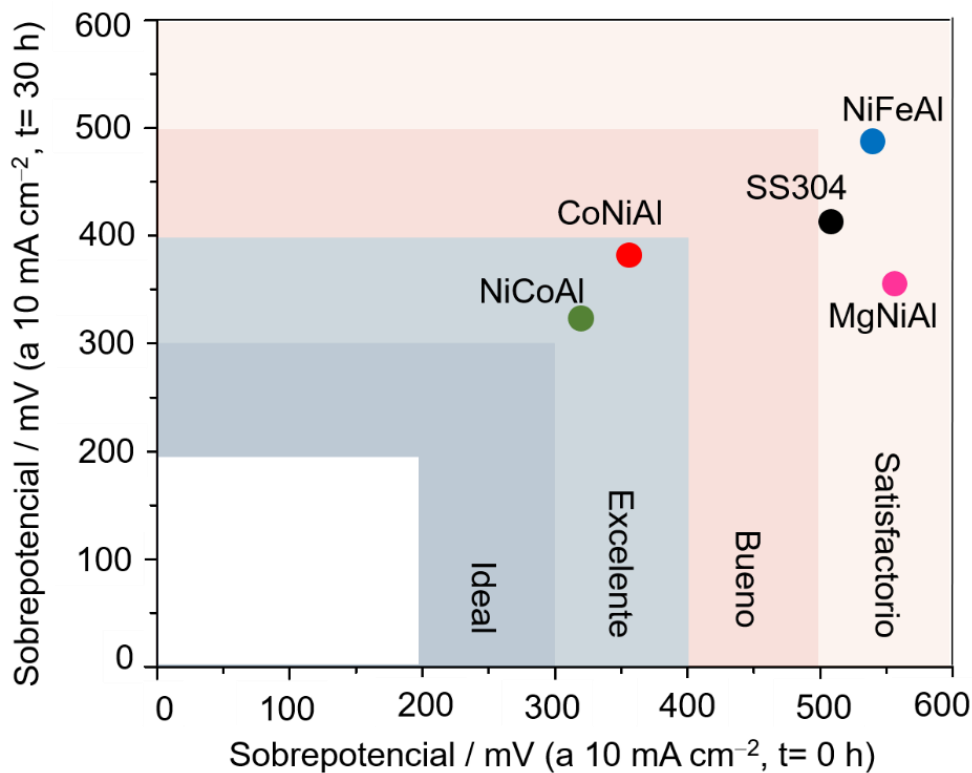


Figura 16. Figura de mérito de la OER para los hidróxidos dobles laminares y el sustrato, los cuales se indican en la figura.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Tabla 12.

Ángulos de contacto de los electrodos de LDH de Ni soportados sobre acero inoxidable prístinos y evaluados en distintas condiciones.

LDH	Electrodo prístino	Después de 30 h de electrólisis a	
		10 mA cm ⁻²	200 mA cm ⁻²
MgNiAl	106.7 ± 4.5	66.6 ± 5.8	64.9 ± 3.7
CoNiAl	107.5 ± 1.6	72.2 ± 2.2	70.2 ± 5.0
NiCoAl	93.5 ± 1.9	94.8 ± 2.4	94.4 ± 1.3
NiFeAl	96.1 ± 1.8	84.0 ± 2.8	95.2 ± 0.6

5. Conclusiones

Con el objetivo de obtener materiales de electrodo para catalizar la reacción de evolución de oxígeno, se sintetizaron hidróxidos dobles laminares multimetálicos NiCoAl, CoNiAl, MgNiAl y NiFeAl por el método sol-gel, los cuales fueron soportados sobre acero inoxidable por la técnica dip-coating, obteniendo así películas delgadas, adherentes y libres de grietas; además, con fines comparativos se depositaron los materiales antes mencionados sobre titanio.

Todas las películas de LDH soportadas sobre acero inoxidable mostraron contaminación superficial con hierro, lo cual influyó en la actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno, por un lado, debido a la presencia de FeOOH y NiOOH en los LDH NiCoAl, NiFeAl y MgNiAl y por el otro, a la incorporación de Fe₂O₃ en LDH CoNiAl. Además, la incorporación incidental de hierro pudo llevar a la formación de nanopartículas de la fase alfa de las especies FeOOH y Fe₂O₃. Los electrocatalizadores de LDH basados en Ni y Co con la incorporación de partículas de goethita o hematita aumentan su actividad catalítica. Estos hallazgos son útiles para desarrollar electrocatalizadores a base de LDH más activos para la OER a través del control de su composición.

Con base en las mediciones realizadas en 1 M KOH a una densidad de corriente de 200 mAcm⁻², el electrodo LDH CoNiAl tiene las características adecuadas para ser un potencial catalizador de la reacción de evolución de oxígeno que pueda ser empleado en un electrolizador alcalino. Lo anterior es importante para el desarrollo de catalizadores heteroestructurados basados en LDH y α -Fe₂O₃ soportados sobre acero inoxidable, con la perspectiva de preparar catalizadores basados en LDH Ni-Co con alta actividad catalítica.

6. Recomendaciones

Con la finalidad de determinar el comportamiento de los LDH CoNiAl y NiCoAl propuestos en este trabajo en condiciones de operación de un electrolizador alcalino (4-6 M KOH, 80-100 °C), se sugiere evaluar la estabilidad y durabilidad de estos materiales a densidades de corriente superiores a 200 mAcm^{-2} .

Por otra parte, se recomienda estudiar la influencia del tiempo de envejecimiento de los soles CoNiAl y NiCoAl, que implica variar el grosor de la película, en la actividad catalítica para la OER.

Realizar una comparación de la actividad catalítica de los electrocatalizadores de LDH NiCoAl y CoNiAl con electrodos dimensionalmente estables (DSA) como RuO_2 o IrO_2 .

Con el fin de aumentar la rugosidad de la superficie de los electrodos y con ello el área superficial, se recomienda realizar un desbaste grueso al sustrato de acero inoxidable o un proceso de arenado (sandblasting).

Considerando que en el futuro muchos dispositivos compactos de electrólisis de agua podrían funcionar con energía solar, sería de gran interés realizar estudios de estos LDH en el campo de la fotoelectrocatalisis.

Referencias Bibliográficas

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J. y Obi, S. U. (2006). Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(4), 1280–1282. <https://doi.org/10.1021/je060038c>
- Aexcel Corporation Blogs. (2017). What are the advantages of dip coating? Recuperado de: <https://www.aexcelcorp.com/blog/industrial-coatings/what-are-the-advantages-of-dip-coating>
- Aegerter, M. A. y Mennig, M. (2004). Doctor Blade. En A., Berni, M., Mennig, y H., Schmidt (Ed.), *Sol-Gel technologies for glass producers and users*. (pp89–92), Nueva York, Estados Unidos: Springer. https://10.1007/978-0-387-88953-5_10
- Aksela, S., Pessa, M. y Karras, M. (1970). High resolution LMM Auger spectra of low energy from solid surfaces. *Zeitschrift Für Physik*, 237, 381–387. <https://doi.org/10.1007/BF01407635>
- Amrouche, A., Messaoud, F., Boutarek-Zaourar, N., David, P., Mossang, E., Mansour, S.,...y Trari, M. (2019). Electrochemical performance of catalyst couples M/stainless steel 430 (M: Ni, Co, and Cu) for the hydrogen production in KOH electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 2961-2968. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04395-2>
- Anantharaj, S., Karthick, K. y Kundu, S. (2017). Evolution of layered double hydroxides (LDH) as high performance water oxidation electrocatalysts: a review with insights on structure, activity and mechanism. *Materials Today Energy*, 6, 1–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtener.2017.07.016>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Anantharaj, S., Venkatesh, M., Salunke, A. S., Simha, T. V., Prabu, V. y Kundu, S. (2017). High-performance oxygen evolution anode from stainless steel via controlled surface oxidation and Cr removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 10072–10083. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02090>
- Norma ASTM D 3359-08, 2017, Standard test methods for measuring adhesion by tape test.
- Babar, P., Lokhande, A., Karade, V., Pawar, B., Gang, M., Pawar, S. y Hyeok, J. (2019). Bifunctional 2D electrocatalysts of transition metal hydroxide nanosheet arrays for water splitting and urea electrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 10035–10043. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01260>
- Baltrusaitis, J., Cwiertnyab, D. y Grassian, V. (2007). Adsorption of sulfur dioxide on hematite and goethite particle surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 5542–5554. <https://doi.org/10.1039/b709167b>
- Bandal, H., Reddy, K. K., Chaugule, A. y Kim, H. (2018). Iron-based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction; change in perspective from activity promoter to active catalyst. *Journal of Power Sources*, 395, 106–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.047>
- Barauskienė, I. y Valatka, E. (2019). Layered nickel-cobalt oxide coatings on stainless steel as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Electrocatalysis*, 10, 63–71. <https://doi.org/10.1007/s12678-018-0495-x>
- Benedetti and P. Riello. (1994). Physicochemical properties of thermally prepared Ti-supported IrO₂ + ZrO₂ electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 376, 195–202.
- Biesinger, M., Payne, B., Grosvernord, A., Lau, L., Gerson, A. y Smart, R. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides:

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257, 2717–2730.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- Bockris, J. (1956). Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reaction: anodic evolution of oxygen. *The Journal Chemical Physics*, 24(4), 817–827.
<http://jcp.aip.org/resource/1/JCPSA6/v24/i4>
- Brauns, J. y Turek, T. (2020). Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. *Processes*, 8(2), 248. <https://doi.org/10.3390/pr8020248>
- Brinker C., Frye, G., Hurd, A. y Ashley C. (1991). Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, 201, 97–108. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90158-T](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90158-T)
- Brouzgou, A. (202). Oxygen evolution reaction. En Inamuddin, R. Boddula, A. M. Asiri. (Ed.), *Methods for electrocatalysis: advanced materials and allied applications*. (pp. 149–170), Cham, Suiza: Springer.
- Burke, M., Lisa J. Enman, L., Batchellor, A., Zou, S. y Boettcher, S. (2015). Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (oxy)hydroxides: activity trends and design principles. *Chemistry of Materials*, 27(22), 7549–7558.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03148>
- Caravaggio, G. Detellier, C. y Wronski, Z. (2001). Synthesis, stability and electrochemical properties of NiAl and NiV layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 912–921. <https://doi.org/10.1039/b004542j>
- Casalongue, H., Kaya, S., Viswanathan, V., Miller, D., Friebel, D., Hansen, H., Nørskov, J., Nilsson, A. y Ogasawara, H. (2013). Direct observation of the oxygenated species during

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- oxygen reduction on a platinum fuel cell cathode. *Nature Communications*, 4, 2817.
<https://doi.org/10.1038/ncomms3817>
- Chakthranont, P., Kibsgaard, J., Gallo, A., Park, J., Mitani, M., Sokaras, D., Thomas Kroll, T., Sinclair, R., Mogensen, M. B. y Jaramillo, T. (2017). Effects of gold substrates on the intrinsic and extrinsic activity of high-loading nickel-based oxyhydroxide oxygen evolution catalysts. *ACS Catalysis*, 7, 5399–5409. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01070>
- Chen, R., Hung, S., Zhou, D., Gao, J., Yang, C., Tao, H., Yang, H., Zhang, L., Xiong, Q., Chen, H. y Liu, B. (2019). Layered structure causes bulk NiFe layered double hydroxide unstable in alkaline oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 31(41), 1903909. <https://doi.org/10.1002/adma.201903909>
- Chen, J., Zheng, F., Zhang, S. Fisher, A., Zhou, Y., Wang, Z., Li, Y., Xu, B. y Li, Sun. (2018). Interfacial interaction between FeOOH and Ni–Fe LDH to modulate the local electronic structure for enhanced OER electrocatalysis. *ACS Catalysis*, 8(12), 11342–11351. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03489>
- Chi, J. y Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, 39, 390–394. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8)
- Da Silva, Alves, Da Silva, P., Trasatti y Boodts, (1996). Electrochemical impedance, SEM, EDX and voltammetric study of oxygen evolution on Ir + Ti + Pt ternary-oxide electrodes in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 41(7/8), 1279–1285.
- Davidson, A., Tempere, J. y Che, M. (1996). Spectroscopic studies of nickel(II) and nickel(III) species generated upon thermal treatments of nickel/ceria-supported materials. *The Journal of Physical Chemistry A*, 100, 4919–4929. <https://doi.org/10.1021/jp952268w>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Dimesso L. (2016). Pechini Processes: An alternate approach of the sol–gel method, preparation, properties, and applications. En: L., Klein, M., Aparicio, A., Jitianu. (eds), *Handbook of sol-gel science and technology*. (pp. 1-22) Cham, suiza: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_123-1
- Dionigi, F. y Strasser, P. (2016). NiFe–based (oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non–acidic electrolytes. *Advance Energy Materials*, 6(23), 1600621. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600621>
- Doyle, R. L. y Lyons, M. E. G. (2016). The oxygen evolution reaction: mechanistic concepts and catalyst design. En S. Giménez y J. Bisquet (Ed.), *Photoelectrochemical Solar Fuel Production*. (pp. 41–104). Cham, Suiza: Springer.
- Dresp, S., Luo, F., Schmack, R., Kühn, S., Gliech, M. y Strasser, P. (2016). An efficient bifunctional two–component catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution in reversible fuel cells, electrolyzers and rechargeable air electrodes. *Energy & Environmental Science*, 9, 2020–2024. <https://doi.org/10.1039/C6EE01046F>
- Du, X., Yang, Z., Li, Y., Gong, Y. y Zhao, M. (2018). Controlled synthesis of Ni(OH)₂/Ni₃S₂ hybrid nanosheet arrays as highly active and stable electrocatalysts for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 6938–6946. <https://doi.org/10.1039/C8TA01387J>
- Dupin, J., Gonbeau, D., Vinatier, P. y Levasseur, A. (2000). Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 1319–1324. <https://doi.org/10.1039/A908800H>
- Duquesne, E., Betelu, S., Bazin, C., Seron, A., Ignatiadis, I., Perrot, H., ... Debiemme-Chouvy, C. (2020). Insights into redox reactions and ionic transfers in Ni/Fe layered double hydroxide in

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- potassium hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 124(5), 3037-3049.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09699>
- Ekspong, J., Wågberg, T. (2019). Stainless steel as a bi-functional electrocatalyst-a top-down approach. *Materials*, 12(13), 2128. <https://doi.org/10.3390/ma12132128>.
- Fabbri, E., Haberer, A., Waltar, K., Kötzer, J. y Schmidt, T. (2014). Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catalysis Science & Technology*, 4, 3800–3821. <https://doi.org/10.1039/C4CY00669K>
- Farfán, E. (2014). Estudio del proceso de síntesis de fotoánodos de TiO₂-N con actividad fotocatalítica bajo luz visible para su empleo en el proceso de remoción fotoelectrolítica de mercurio y cianuro (Trabajo de Maestría). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Faustini, M., Louis, B., Albouy, P., Kuemmel, M. y Grosso, D. (2010). Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7637–7645. <https://doi.org/10.1021/jp9114755>
- Feng, L., Li, A., Li, Y., Liu, J., Wang, L., Huang, L., Wang, Y. y Ge, X. (2017). A highly active CoFe layered double hydroxide for water splitting. *ChemPlusChem*, 82(3), 483–488.
<http://dx.doi.org/10.1002/cplu.201700005>
- Figueira, B., Silva, C. y Pereira, E. (2015) Influence of experimental parameters using the dip-coating method on the barrier performance of hybrid sol-gel coatings in strong alkaline environments. *Coatings*, 5, 124-141. <https://doi.org/10.3390/coatings5020124>
- Formal, F., Bourée, W., Prévot, M. y Sivula, K. (2015). Challenges towards economic fuel generation from renewable electricity: The need for efficient electro-catalysis. *Chimia*, 69(12), 789–798. <https://doi.org/10.2533/chimia.2015.789>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Freire, L., Carmezima, M. J., Ferreira, M.G.S. y Montemora, M. F. (2010). The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: a combined electrochemical and analytical study. *Electrochimica Acta*, 55, 6174–6181. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.026>
- Fritsch, R. y Krause, I. (2003). *Electrophoresis*. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, 2055–2062. <https://doi.org/10.1016/b0-12-227055-x/01409-7>
- Fu, L., Yu, H., Zhang, C., Shao, Z. y Yi, B. (2014). Cobalt phosphate group modified hematite nanorod array as photoanode for efficient solar water splitting. *Electrochimica Acta*, 136, 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.094>
- Gálvez-Barboza, S., García-Cerda, L. A. y González, L. A. (2018). Effect of Ce doping on the structure and optical properties of HfO₂ films by the Pechini-type sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 88(2), 371–378. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4829-1>
- Gao, Y., Xiong, T., Li, Y., Huang, Y., Li, Y. y Balogun, M. (2019). A simple and scalable approach to remarkably boost the overall water splitting activity of stainless steel electrocatalysts. *ACS Omega*, 4(14), 16130–16138. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02315>
- Gao, M., Sheng, W., Zhuang, Z., Fang, Q., Gu, S., Jiang, J. y Yan, Y. (2014). Efficient water oxidation using nanostructured α -nickel-hydroxide as an electrocatalyst. *Journal of the American Chemistry Society*, 136, 7077–7084. <https://doi.org/10.1021/ja502128j>
- Gao, W., Zhao, Y., Liu, J., Huang, Q., He, S., Li, C., Zhao, J. y Wei, M. (2013). Catalytic conversion of syngas to mixed alcohols over CuFe-based catalysts derived from layered double hydroxides. *Catalysis Science & Technology*, 3, 1324. <https://doi.org/10.1039/C3CY00025G>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Garcia, E. y Taroco, H.A. (2018). Water electrolysis anode based on 430 stainless steel coated with cobalt recycled from li-ion batteries. *Recycling*, 3, 42. <https://doi.org/10.3390/recycling3030042>
- George, K., Zhang, X. y Bieberle-Hütter, A. (2019). Why does NiOOH cocatalyst increase the oxygen evolution activity of α -Fe₂O₃? *The Journal of Chemical Physics*, 150, 041729. <https://doi.org/10.1063/1.5063771>
- Giron, R., Chen, X., Callagon, E., Gussev, M., Leonard, K. y Sant, G. (2018). Revealing how alkali cations affect the surface reactivity of stainless steel in alkaline aqueous environments. *ACS Omega*, 3, 14680–14688. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02227>
- Gonçalves, J., Martins, P., Angnes, L. y Araki, K., (2020). Recent advances in ternary layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *New Journal of Chemistry*, 7, 5069–5089. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00021C>
- Gong, M., Li, Y., Wang, H., Liang, Y., Wu, J., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., Wei, F. y Dai, H. (2013). An advanced Ni–Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(23), 8452–8455. <https://doi.org/10.1021/ja4027715>
- Grosvenor, A. P., Kobe, B.A., Biesinger, M. C. y McIntyre, N. S. (2004). Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surfacer and Interface Analysis*, 36, 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
- Gualdrón, A., Meléndez, A., González, I., Lartundo, L. y Niño, M. (2018). Effect of metal substrate on photo(electro)catalytic activity of B-doped graphene modified TiO₂ thin films: role of iron

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- oxide nanoparticles at grain boundaries of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 297–306. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08059>
- Hamidah, I., Solehudin, A. y Setiawan, A. (2016). Effect of variation of kalium hydroxide solution concentration and temperature to the corrosion resistance of AISI 304, AISI 316, and copper alloys in water electrolysis apparatus. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11, 972–977.
- Hu, X., Tian, X., Lin, Y.-W. y Wang, Z. (2019). Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media. *RSC Advances*, 9, 31563–31571. <https://doi.org/10.1039/C9RA07258F>
- Hu, J., Li, S., Chu, J., Niu, S., Wang, J., Du, Zhonghua Li, Xijiang Han, Li, Z., Han, X. y Xu, P. (2019). Understanding the phase-induced electrocatalytic oxygen evolution reaction activity on FeOOH nanostructures. *ACS Catalysis*, 9, 10705–10711. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03876>
- Hu, M., Gao, X., Lei, L. y Sung, Y. (2009). Behavior of a layered double hydroxide under high current density charge and discharge cycles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(17), 7448–7455. <https://doi.org/10.1021/jp808715z>
- Hu, J. M., Zhang, J. Q. y Cao, C. N. (2004). Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA® type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 791 – 797. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.09.007>
- Huang, K., Dong, R., Wang, C., Li, W., Hongxia, S. y Geng, B. (2019). Fe–Ni layered double hydroxide arrays with homogeneous heterostructure as efficient electrocatalysts for overall

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- water splitting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 15073–15079. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03731>
- Inohara, D., Maruyama, H., Kakihara, Y., Kurokawa, H. y Nakayama. (2018). Cobalt-doped goethite-type iron oxyhydroxide (α -FeOOH) for highly efficient oxygen evolution catalysis. *ACS Omega*, 3, 7840–7845. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01206>
- Ito, K., Sato, Y., Adachi, M. y Yoshikado, S. (2010). Preparation of thin films of TiO₂-nanoparticles using electrophoresis deposition method. *Key Engineering Materials*, 421-422, 173-176. <https://10.4028/www.scientific.net/KEM.421-422.173>
- Jia, D., Jiang, D., Zheng, Y., Tan, H., Cao, X., Liu, F., Yue, L., Sun, Y. y Liu, J. (2019). Electrochemical synthesis of NiCo layered double hydroxide nanosheets decorated on moderately oxidized graphene film for energy storage. *Nanoscale*, 11, 2812–2822. <https://doi.org/10.1039/C8NR08869A>
- Jiang, J., Sun, F., Zhou, S., Hu, W. y Zhang, H. (2018). Atomic-level insight into super-efficient electrocatalytic oxygen evolution on iron and vanadium co-doped nickel (oxy)hydroxide. *Nature Communications*, 9, 2885. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05341-y>
- Julke, F., Rodríguez-Yáñez, J. y Saborío-González, M. (2014). Evaluación de diferentes aceros para la evolución de hidrógeno en KOH. *Revista Tecnología En Marcha*, 27(2), 14-21. <https://doi.org/10.18845/tm.v27i2.1803>
- Jung, S., McCrory C., Ferrer, I., Peters, J. y Jaramillo. T. (2016). Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 3068–3076. <https://doi.org/10.1039/c5ta07586f>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Kamath, P.V., Dixit, M., Indira, L., Shukla, A.K., Kumar, V.G. y Munichandraiah, N. (1994).

Stabilized α -Ni(OH)₂ as electrode material for alkaline secondary cells. *Journal of The Electrochemical Society*, *141*, 2956–2959. <https://doi.org/10.1149/1.2059264>

Kauffman, D., Alfonso, D., Tafen, N., Lekse, J., Wang, C., Deng, X., Lee, J., Jang, H., Lee, J.,

Kumar, S. y Matranga, C. (2016). Electrocatalytic oxygen evolution with an atomically precise nickel catalyst. *ACS Catalysis*, *6*, 1225–1234. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02633>

Kauffman, D. R. Deng, X., Sorescu, D. C., Nguyen-Phan, T. D., Wang, C., Marin, C. M., Stavitski,

E., Waluyo, I y Hunt, A. (2019). Edge-enhanced oxygen evolution reactivity at ultrathin, au-supported Fe₂O₃ electrocatalysts. *ACS Catal.* *9*, 5375–5382. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01093>

Kazemi H., Allahyari, S., Rahemi, N. y Tasbihi, M. (2019). Surface properties, adherence, and

photocatalytic activity of sol-gel dip-coated TiO₂–ZnO films on glass plates. *Comptes Rendus Chimie*, *22*, 393–405. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.05.007>

Kim, S., Yu, A., Lee, Y., Kim, H., Kim, Y., Lee, N., Lee, C., Lee, Y. y Kim, M. (2019). Single

phase of spinel Co₂RhO₄ nanotubes with remarkably enhanced catalytic performance for oxygen evolution reaction. *Nanoescala*, *11*, 9287–9295. <https://doi.org/10.1039/C9NR02197C>

Kirshenbaum, M. J., Richter, M. H., Dasog, M. (2018). Electrochemical water oxidation in acidic

solution using titanium diboride (TiB₂) catalyst. *ChemCatChem*, *11*, 3877 – 3881. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201801736>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Kosova, N., Devyatkina, E. y Kaichev, V. (2007). Mixed layered Ni–Mn–Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition. *Journal of Power Sources*, 174, 735–740. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.109>
- Kuai, C., Zhang, Y., Wu, D., Sokaras, D., Mu, L., Spence, S., Nordlund, D., Lin, F. y Du, X.W. (2019). Fully Oxidized Ni–Fe layered double hydroxide with 100% exposed active sites for catalyzing oxygen evolution reaction. *ACS Catalysis*, 9, 6027–6032. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01935>
- Kumar, N. y Kumbat, S., (2018). *Concise concepts of nanoscience and nanomaterials*. Jodhpur, India: Scientific Publishers, pp.122–124.
- Legrand, D., Bancroft, G. y Nesbitt, H. (1997). Surface characterization of pentlandite, (Fe,Ni)₉S₈, by X-ray photoelectron spectroscopy. *The International Journal of Mineral Processing*, 51, 217–28. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00015-X)
- Li, G., Anderson, L., Chen, Y., Pan, M. y Chuang, P. (2017). New insights into evaluating catalyst activity and stability of oxygen evolution reactions in alkaline media. *Sustainable Energy Fuels*, 2, 237–251. <https://doi.org/10.1039/C7SE00337D>
- Liang, H., Meng, F., Cabán, M., Li, L., Forticaux, A., Xiu, L., Wang, Z. y Jin, S. (2015). Hydrothermal continuous flow synthesis and exfoliation of NiCo layered double hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nano Letters*. 15(2), 1421–1427. <https://doi.org/10.1021/nl504872s>
- Livage, J. (2004). Basic principles of sol-gel chemistry. En: M. Aegerter y M. Mennig (Ed.), *Sol-gel technologies for glass producers and users*. (pp. 3-15). Estados Unidos, Nueva York: Springer.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Louie, M. y Bell, A. (2013). An investigation of thin-film Ni–Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(33), 12329–12337. <https://doi.org/10.1021/ja405351s>
- Lu, F., Zhou, M., Zhou, Y. y Zeng, X. (2017). First-row transition metal based catalysts for the oxygen evolution reaction under alkaline conditions: basic principles and recent advances. *Small*, *13*, 1701931. <https://doi.org/10.1002/smll.201701931>
- Lu, Z., Xu, W., Zhu, W., Yang, Q., Lei, X., Liu, J., Li, Y., Sun, X. y Duan, X. (2014). Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high efficiency oxygen evolution reaction. *Chemical Communications*, *50*, 6479. <https://doi.org/10.1039/c4cc01625d>
- Luo, W., Jiang, C., Li, Y., Shevlin, S. A., Han, X., Qiu, K., Cheng, Y., Guo, Z., Huang, W y Tang, J. (2017). Highly crystallized α -FeOOH for a stable and efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(5), 2021–2028. <https://doi.org/10.1039/c6ta08719a>
- Lyons, M. E. G. y Brandon, M. P. (2008). The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in alkaline solution. Part III–Iron. *International Journal of Electrochemical Science*, *3*(12), 1463–1503.
- Lyons M. y Doyle, R. (2012). Oxygen evolution at oxidised iron electrodes: a tale of two slopes. *International Journal of Electrochemical Science*, *7*, 9488–9501.
- Ma, Q., Li, B., Huang, F., Pang, Q., Chen, Y. y Zhong, J. (2019). Incorporating iron in nickel cobalt layered double hydroxide nanosheet arrays as efficient oxygen evolution electrocatalyst. *Electrochimica Acta*, *317*, 684–693. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.019>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Ma, R., Liang, J., Takada, K. y Sasaki, T. (2011). Topochemical synthesis of Co–Fe layered double hydroxides at varied Fe/Co ratios: unique intercalation of triiodide and its profound effect. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 613–620
- Man, C., Dong, C., Cui, Z., Xiao, K., Yu, Q. y Li, X. (2018). Characterization of the outer layer nanostructure in the electrochemical response of stainless steel in aqueous sodium hydroxide. *Analytical Letters*, 51(9), 1384–1399. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1378228>
- Man, I., Su, H., Vallejo, F., Hansen, H., Martínez, J., Inoglu, N., Kitchin, J., Jaramillo, T., Nørskov, J. y Rossmeisl, J. (2011). Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, 3(7), 1159–1165. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>
- Mansour, A. y Brizzolara, R. (1996). Characterization of the surface of α -FeOOH powder by XPS. *Surface Science Spectra*, 4, 357-364. <https://doi.org/10.1116/1.1247825>
- Martelli, G. N., Ornelas, R. y Faita, G. (1994). Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities. *Electrochimica Acta*, 39(11,12), 1551–1558.
- MatWeb LLC. Base de datos de propiedades de materiales. Recuperado de: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?MatGUID=abc4415b0f8b490387e3c922237098da>
- <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=66a15d609a3f4c829cb6ad08f0dafc01>
- McCrory, C., Jung, S., Ferrer, I., Chatman, Shawn, Peters, J. y Jaramillo, T. (2015). Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 4347–4357. <https://doi.org/10.1021/ja510442p>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- McCrary, C., Jung, S., Peters, J. y Jaramillo, T. (2013). Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, *135*, 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>
- Mehmood, R., Tariq, N., Zaheer, M.; Bibi, F. y Iqbal, Z. (2018). One-pot synthesis of graphene-cobalt hydroxide composite nanosheets (Co/G NSs) for electrocatalytic water oxidation. *Scientific Reports*, *8*, 13772. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32177-9>
- Meléndez, A. M., Arroyo, R. y González, I. (2010). On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects. *ChemPhysChem*, *11*, 2879–2886. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000187>
- Merrill, D. y Dougherty, R. (2008). Metal oxide catalysts for the evolution of O₂ from H₂O. *The Journal of Physical Chemistry C*, *112*, 3655–3666. <https://doi.org/10.1021/jp710675m>
- Metroke, T. Parkhill, R. y Knobbea, E. (2001). Passivation of metal alloys using sol–gel-derived materials a review. *Progress in Organic Coatings*, *41*, 233–238.
- Moureaux, F., Stevens, P., Toussaint, G. y Chatenet, M. (2019). Timely–activated 316L stainless steel: a low cost, durable and active electrode for oxygen evolution reaction in concentrated alkaline environments. *Applied Catalysis B: Environmental*, *258*, 117963. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117963>
- Moureaux, F., Stevens, P., Toussaint, G., Chatenet, M. (2013) Development of an oxygen-evolution electrode from 316L stainless steel: application to the oxygen evolution reaction in aqueous lithium–air batteries. *Journal of Power Sources*, *229*, 123–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.133>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Nam, H.-J., Amemiya, T., Murabayashi, M., Itoh, K. (2004). Photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ thin films on various kinds of glass substrates: the effects of Na⁺ and primary particle size. *The Journal of Physical Chemistry B*, *108*, 8254–8259.
- Nassar, E. y Nassar, A. (2016). Corrosion behaviour of some conventional stainless steels at different temperatures in the electrolyzing process. *Energy Procedia*, *93*, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.156>
- Negahdar, L, Zeng, F., Palkovits, S., Broicher, C. y Palkovits, R. (2019). Mechanistic aspects of the electrocatalytic oxygen evolution reaction over Ni-Co oxides. *ChemElectroChem*, *6*, 5588–5595. <https://doi.org/10.1002/celec.201901265>
- Nejati, K., Davari, S., Akbari, A., Asadpour-Zidnali, K. y Rezvani, Z. (2019). A highly active oxygen evolution electrocatalyst: Ni-Fe-layered double hydroxide intercalated with the molybdate and vanadate anions kamellia. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*, 14842–14852. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.045>
- Newman, R. J. y Smith, F. J. (1970). Platinum metals from nuclear fission an evaluation of their possible use by industry. *Platinum Metals Review*, *14*(3), 88–92.
- Niu, P., Asturias, L., Gich, M., Fernández, C. y Roigg, A. (2016). Electrochemically active thin carbon films with enhanced adhesion to silicon substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*, 31092–31099. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07347>
- Osgood, H., Devaguptapu, S., Xu, H., Cho, J. y Wu, G. (2016). Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media. *Nano Today*, *11*(5), 601–625. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2016.09.001>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

ONU (2020). Sustainable development goals. 2015 time for global action for people and planet.

Recuperado de: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/en/>

Parada–Gamboa, N. J., Pedraza-Avella, J. A. y Meléndez, A. M. (2017). Effect of substrate surface treatment on electrochemically assisted photocatalytic activity of N-S co-doped TiO₂ films.

Journal of Physics: Conf. Series, 786, 012045. [https://doi.org/10.1088/1742-](https://doi.org/10.1088/1742-6596/786/1/012045)

6596/786/1/012045

Pareek, A., Dom, R., Gupta, J., Chandran, J., Vivek, A y Borse, P. (2020). Insights into renewable hydrogen energy: recent advances and prospects. *materials science for energy technologies*, 3,

319–327. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.12.002>

Permpoon, S. Fallet, M., Berthomé, G., Baroux, B., Joud, J. C. y Langlet, M. (2005). Photo-induced hydrophilicity of TiO₂ films deposited on stainless steel via sol-gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35, 127–136. <https://doi.org/10.1007/s10971-005-1385-2>

Pourbaix, M. J. N. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions (2a ed.).

Houston, Texas: NACE.

Prince J. (2010). *Síntesis de hidróxidos dobles laminares por el método sol-gel y estudio de sus propiedades fisicoquímica* (Tesis doctoral). Universidad Autónoma Metropolitana, México. D. F.

Prince J., Montoya, A., Ferrat, G. y Valente, J. (2009). Proposed general sol-gel method to prepare multimetallic layered double hydroxides: synthesis, characterization, and envisaged application. *Chemistry of Materials*, 21(24), 5826–5835. <https://doi.org/10.1021/cm902741c>

Qian, L., Chen, W., Liu, M., Jia, Q. y Xiao, D. (2016). One-step electrodeposition of S-doped cobalt–nickel layered double hydroxides on conductive substrates and their electrocatalytic

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- activity in alkaline media. *ChemElectroChem*, 3, 950–958.
<http://dx.doi.org/10.1002/celc.201600022>
- Rodríguez, F. A., Rivero, E. P. y González, I. (2018). Adapted pechini method to prepare DSA type electrodes of RuO₂-ZrO₂ doped with Sb₂O₅ over titanium plates. *MethodsX*, 5, 613-1617.
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.11.020>
- Roth, B., Søndergaard, R. y Krebs, F. (2015). Roll-to-roll printing and coating techniques for manufacturing large-area flexible organic electronics. En S. Logothetidis (Ed.), *Handbook of Flexible Organic Electronics, Materials, Manufacturing and Applications*. (pp. 171–197), Ciudad, País: Elsevier. <https://10.1016/b978-1-78242-035-4.00007-5>
- Sahu, N., Parija, B. y Panigrahi, S. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: a review. *Indian Journal of Physics*, 83 (4), 493–502.
- Saleem, M., Al-Kuhaili, M., Durrani, S. y Bakhtiari, I. (2012). Characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ thin films grown by reactive evaporation and oxidation of iron. *Physica Scripta*, 85, 055802–055811. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/85/05/055802>
- Santos, R. S., Faria, G. A., Giles, C., Leite, C. A. P., Barbosa, H. S., Arruda, M. A. Z. y Longo, C. (2012). Iron insertion and hematite segregation on Fe-doped TiO₂ nanoparticles obtained from sol-gel and hydrothermal methods. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 5555–5561.
<https://doi.org/10.1021/am301444k>
- Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Weststrate, C. J., Fredriksson, H. O. A. y Niemantsverdriet, J. W. (2017). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 1–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Sarfraz, M. y Shakir, I. (2017). Recent advances in layered double hydroxides as electrode materials for high-performance electrochemical energy storage devices. *Journal of Energy Storage*, *13*, 103–122. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.06.011>
- Schäfer, H. y Chatenet, M. (2018). Steel: the resurrection of a forgotten water splitting catalyst. *ACS Energy Letters*, *3*, 574–591. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00024>
- Schalenbach, M., Zeradjanin, A., Kasian, O., Cherevko, S. y Mayrhofer, K. (2018). A perspective on low-temperature water electrolysis – challenges in alkaline and acidic technology. *International Journal of Electrochemical Science*, *13*(2), 1173–1226. <https://doi.org/10.20964/2018.02.26>
- Schoeberl, C., Manolova, M. y Freudenberger, R. (2015). Sol-gel-deposited cobalt and nickel oxide as an oxygen evolution catalyst in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, *40*(35), 11773–11778. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.046>
- Scholz, F., Schröder, U., Gulaboski, R. y Doménech, A. (2015). Immobilized particles. En F. Scholz (Ed.), *Electrochemistry of immobilized particles and droplets* (pp. 19, 81–181). Nueva York: Springer.
- Sharan, C., Khandelwal, P. y Poddar, P. (2015). The mechanistic insight into the biomilling of goethite (α -FeO(OH)) nanorods using the yeast *saccharomyces cerevisiae*. *RSC Advances*, *5*, 91785–91794. <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra16951h>
- Sokolov, S., Ortel, E., Radnik, J. y Kraehnert, R. (2009). Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO₂ mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates. *Thin Solid Films*, *518*(1), 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.009>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Song, F. y Hu, X. (2014). Ultrathin cobalt-manganese layered double hydroxide is an efficient oxygen evolution catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 136(47), 16481–16484. <https://doi.org/0.1021/ja5096733>
- Spöri, C., Hong Kwan, J., Bonakdarpourb, A., Wilkinson, D. y Strasser, P. (2017). The stability challenges of oxygen evolving electrocatalysts: towards a common fundamental understanding and mitigation of catalyst degradation. *Angewandte Chemie*, 56(22), 5994–6021. <https://doi.org/10.1002/anie.201608601>
- Staffell, I., Scamman, D., Abad, A., Balcombe, P., Dodds, P., Ekins, P., Shahd, N. y Warda, K. (2019). The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science*, 12, 463. <https://doi.org/10.1039/c8ee01157e>
- Stoerzinger, K., Choi, W. S., Jeon, H., Lee, N. y Shao-Horn, Y. (2015). Role of strain and conductivity in oxygen electrocatalysis on LaCoO₃ thin films. *The Journal Physical Chemistry Letters*, 6, 487–492. <https://doi.org/10.1021/jz502692a>
- Stolten, D. y Krieg, D. (2010). *Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications*. Alemania, Weinheim: Wiley-VCH, pp. 243–267.
- Suen, N. T., Hung, S. F., Quan, Q. H., Zhang, N., Xu, Y. J. y Chen, H. M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 337–365. <https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>
- Sun, H., Yan, Z., Liu, F., Xu, W., Cheng, F. y Chen, J. (2019). Self-supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution. *Advanced Materials*, 32(3), 1806326. <https://doi.org/10.1002/adma.201806326>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Suntivich J., May, K., Gasteiger, H., Goodenough, J. y Shao-Horn, Y. (2011). A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science*, 334, 1383–1385. <https://doi.org/10.1126/science.1212858>
- Tabakovic, I., Riemer, S., Tabakovic, K., Sun, M. y Kief, M. (2006). Mechanism of saccharin transformation to metal sulfides and effect of inclusions on corrosion susceptibility of electroplated CoFe magnetic films. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(8), C586–C593. <https://doi.org/10.1149/1.2207821>
- Tahir, M., Pan, F., Idreesd, F., Zhanga, X., Wang, L., Zou, J. J. y Wang, Z. (2017). Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review. *Nano Energy*, 37, 136–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>
- Tang, C, Wang, H., Zhu, X., Quan, B. y Zhang, Q. (2016). Advances in hybrid electrocatalysts for oxygen evolution reactions: rational integration of NiFe layered double hydroxides and nanocarbon. *Particle & Particle System Characterization*, 33(8), 473–486. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201600004>
- Terezo, A. J. y Pereira, E.C. (2000). Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO₂-Nb₂O₅ electrodes. *Electrochimica Acta*, 45, 4351–4358.
- Thenuwara, A., Attanayake, N., Yu, J., Perdew, J., Elzinga, E., Yan, Q. y Strongin, D. (2018). Cobalt intercalated layered nife double hydroxides for the oxygen evolution reaction. *The Journal Physical Chemistry B*, 122, 847–854. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b06935>
- Valente, J., Salinas, E. Prince, J., González, I., Acevedo, P. y del Ángel, P. (2014). Synthesis and morphological modification of semiconducting Mg(Zn)Al(Ga)-LDH/ITO thin films.

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Materials Chemistry and Physics*, *147*, 339–348.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.05.009>
- Valente, J., Rodríguez-Gattornob, M., Ortaa-Valle, E. y Garcia-Torres, E. (2012). Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics*, *133*, 621– 629. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.026>
- Vasconcelos, D., Nunes, E. Sabioni, A., Diniz da Costa, J. y Vasconcelos, W. (2012). Structural characterization and corrosion behavior of stainless steel coated with sol-gel titania. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *21*, 411–417. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-9919-y>
- Vesborg, P., Seger, B. y Chorkendorff, I. (2015). Recent development in hydrogen evolution reaction catalysts and their practical implementation. *Journal Physical Chemistry Letters*, *6*(6), 951–957. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00306>
- Vij, V., Sultan, S. Harzandi, A, Meena, A. y Tiwari, J. (2017). Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions. *ACS Catalysis*, *7*(10), 7196–7225. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>
- Wang, K., Luo, J., Zhang, X., Subramanian, P. y Fransaer, J. (2020). In-situ formation of Ni (oxy)hydroxide on Ni foam as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*, 8490–8496.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.043>
- Wang, A. L., Xu, H. y Li, G. R.(2016). NiCoFe layered double hydroxides with porous structures as high-performance electrocatalysts for overall water splitting. *ACS Energy Letters*, *1*(2), 445–453. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00219>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Wang, D. y Bierwagen, G. (2009). Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
- Wei, H., Liu, J., Deng, Y., Hu, W. y Zhong, C. (2019). Studies on the effect of the substrate on the electrocatalytic performance of electrodeposited NiFe hydroxides for oxygen evolution reaction. *International Journal of Electrochemical Science*, 14, 4173–4184. <https://doi.org/10.20964/2019.05.45>
- Xie, H., Li, N., Liu, B., Yang, J. y Zhao, X. (2016). Role of sodium ion on TiO₂ photocatalyst: influencing crystallographic properties or serving as the recombination center of charge carriers? *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(19), 10390–10399. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01730>
- Xu, Y. y Zhang, B. (2019). Recent advances in electrochemical hydrogen production from water assisted by alternative oxidation reactions. *ChemElectroChem*, 6(13), 3214–3226. <https://doi.org/10.1002/celec.201900675>
- Xu, X., Song, F.; y Hu, X. (2016). A nickel iron diselenide-derived efficient oxygen-evolution catalyst. *Nature Communications*, 7, 12324. <https://doi.org/10.1038/ncomms12324>
- Yang, R., Zhou, Y., Xing, Y., Li, D., Jiang, D., Chen, M., Shi, W. y Yuan, S. (2019). Synergistic coupling of CoFe-LDH arrays with NiFe-LDH nanosheet for highly efficient overall water splitting in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 253, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.054>
- Ye, F., Li, J., Wang, X., Wang, T., Li, S., Wei, H., Li, Q. y Christensen, E. (2010). Electrocatalytic properties of Ti/Pt–IrO₂ anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis. *International*

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

- Journal Of Hydrogen Energy*, 35, 8049–8055. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.094>
- Yu, F., Li, F. y Sun, L. (2016). Stainless steel as an efficient electrocatalyst for water oxidation in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(10), 5230–5233. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.108>
- Yuan S. J., Xu F. J., Pehkonen S. O., Ting Y. P., Kang E. T. y Neoha K. G. (2008). Biocorrosion behavior of titanium oxide/butoxide-coated stainless steel. *Journal of The Electrochemical society*, 155(5), C196–C210. <https://doi.org/10.1149/1.2885073>
- Zhang, W., Yu, H., Li, T., Hu, Q.T., Gong, Y., Zhang, D.Y., Liu, Y., Fu, Q.T., Zhu, H.Y., Yan, X. y Gu, Z.G. (2020). Hierarchical trimetallic layered double hydroxide nanosheets derived from 2D metal-organic frameworks for enhanced oxygen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118532. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118532>
- Zhang, H., de Souza e Silva, J. M., Lu, X., de Oliveira, C. S., Cui, B., Li, X...y Wehrspohn, R. B. (2019). Novel stable 3D stainless steel-based electrodes for efficient water splitting. *Advanced Materials Interfaces*, 6(18), 1900774. <https://doi.org/10.1002/admi.201900774>
- Zhang, G., Li, Y., Zhou, Y. y Yang, F. (2016). NiFe layered double hydroxide-derived NiO-NiFe₂O₄/reduced graphene oxide architectures for enhanced electrocatalysis of alkaline water splitting. *ChemElectroChem*, 3, 1937-1936. <https://doi.org/10.1002/celec.201600301>
- Zhao, N., Fan, H., Zhang, M., Wang, C., Ren, X., Peng, H., Li, H., Jiang, X. y Cao, X. (2019) Preparation of partially-cladding NiCo-LDH/Mn₃O₄ composite by electrodeposition route and its excellent supercapacitor performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 796, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.023>

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

Zhou, Q., Chen, Y., Zhao, G., Lin, Y., Yu, Z., Xu, X., Wang, X., Liu, H., Sun W. y Dou, S. X.

(2018). Active site enriched iron doped nickel/cobalt hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution reaction. *ACS Catalysis*, 8(6), 5382–5390. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01332>

Zhou, D., Cai, Z., Bi, Y., Tian, W., Luo, M., Zhang, Q., Xie, Q., Wang, J., ... y Sun, X. (2018).

Effects of redox-active interlayer anions on the oxygen evolution reactivity of NiFe-layered double hydroxide nanosheets. *Nano Research*, 11, 1358–1368. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2596-0>.

Zhou, L. Huang, X, Chen, H., Jin, P., Li, G. y Zou. X. (2015). High surface area flower-like Ni-

Fe layered double hydroxide for electrocatalytic water oxidation reaction. *Dalton Transactions*, 44, 11592-11600. <https://doi.org/10.1039/C5DT01474C>

Apéndices

Apéndice A. Valores de los residuales de las señales ajustadas de XPS

La desviación estándar del residual de los datos espectrales de XPS se muestran en la tabla 13. El ruido en los canales de datos está de acuerdo con las estadísticas de Poisson. Los valores fueron cercanos a la unidad lo que indica que el ajuste a los datos de XPS fue bueno (figura 17).

Tabla 13.

Valores de residuales de XPS para los LDH de Ni soportados sobre acero inoxidable.

LDH	Residual		
	Co 2p	Ni 2p	Fe 2p
MgNiAl		0.94	0.89
CoNiAl	0.91	0.85	0.88
NiCoAl	0.81	0.90	0.90
NiFeAl		0.98	0.88

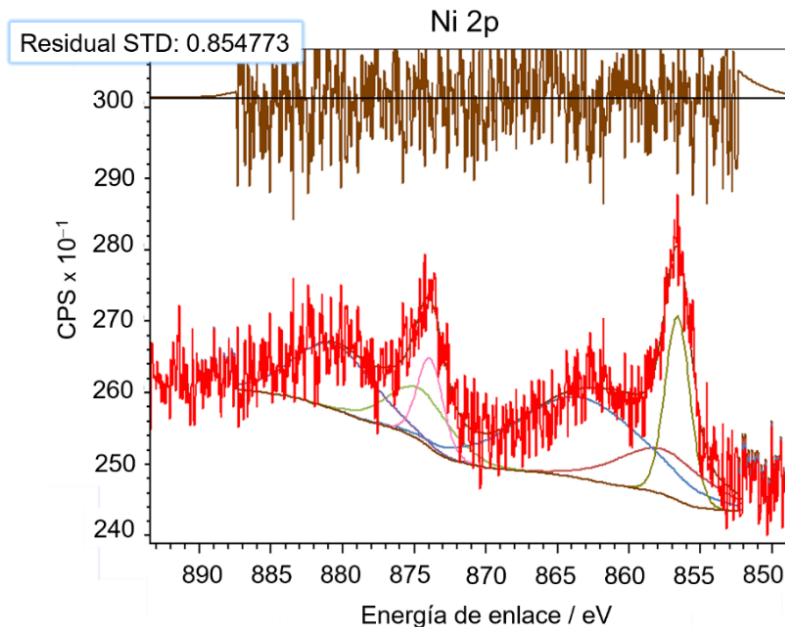


Figura 17. Imagen representativa de la desviación estándar residual (parte superior) de los espectros de XPS ajustados (parte inferior).

Apéndice B. Valores de anchura a la altura media (FWHM) de los picos de XPS

Los valores de FWHM de los datos espectrales XPS de los metales de transición y el oxígeno se muestran en la tabla 14.

Tabla 14.

Valores de FWHM de las contribuciones espectrales de XPS de Fe, Ni, Co y O para los LDH soportados sobre acero inoxidable.

Elemento	Especie	FWHM / eV			
		MgNiAl	CoNiAl	NiCoAl	NiFeAl
Fe 2p _{3/2}	α -Fe ₂ O ₃	-	3.5	-	-
	α -FeOOH	3.8	-	4.1	3.8
	Fe ³⁺ LDH	-	-	-	4.0
Ni 2p _{3/2}	Ni ²⁺ LDH	2.3	2.5	2.3	2.5
	Ni ²⁺ Ni(OH) ₂	2.7	-	2.7	2.6
Co 2p _{3/2}	Co ²⁺ LDH	-	2.8	2.9	-
O 1s	α -Fe ₂ O ₃	-	1.9	-	-
	α -FeOOH	2.0	-	2.0	2.0
	Ni-OH, Fe-OH, Co-OH	2.1	2.1	2.1	2.1
	H ₂ O-OH	2.2	2.2	2.2	2.2

Apéndice C. Composición de los geles CoNiAl y NiCoAl

En la figura 18 se muestra el mapeo elemental del LDH NiCoAl en el que se muestra la presencia de Ni, Co, Al, además de los elementos O y C asociados con los aniones presentes en el espacio interlamilar de este compuesto. En la figura 19 se muestra la determinación elemental realizada por EDS a los LDH CoNiAl y NiCoAl, en la cual se destaca una mayor cantidad de Ni para este último compuesto.

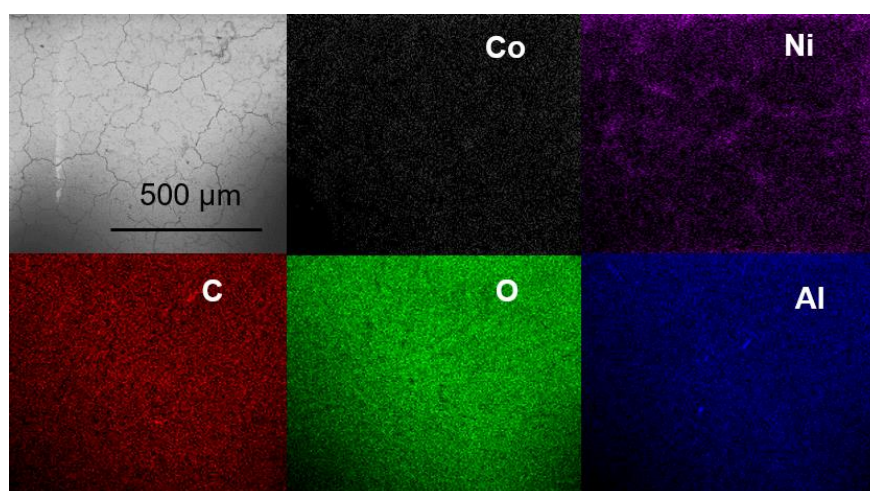


Figura 18. Imagen del mapeo elemental del LDH NiCoAl.

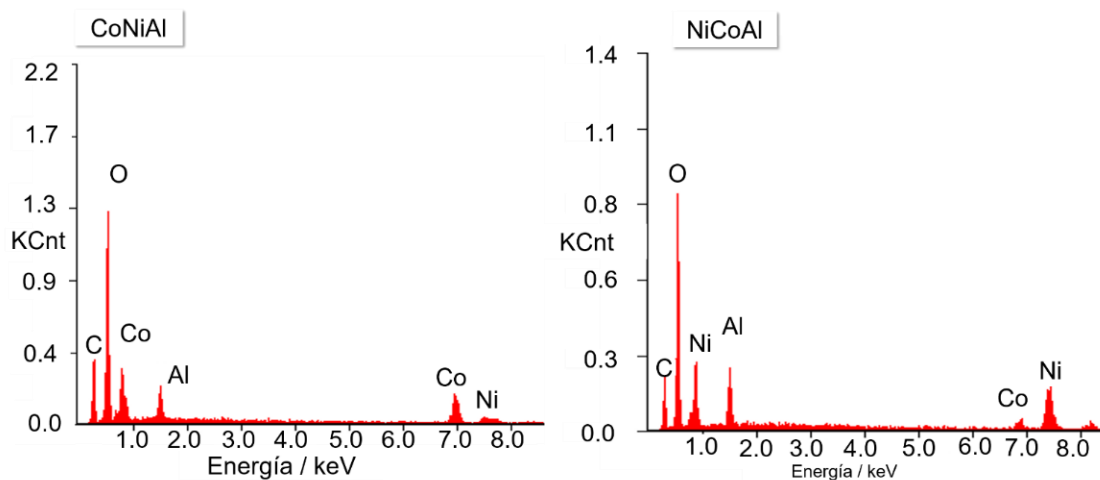


Figura 19. Espectros EDS de los geles CoNiAl y NiCoAl.

Apéndice D. Ajuste de las señales de XPS de alta resolución para el O 1s

La descomposición de los espectros de alta resolución para el O 1s se muestran en la figura 20. Se evidencian tres principales regiones en cada LDH las cuales corresponden a iones O^{2-} de la red cristalina de los óxidos, iones OH^- de los hidróxidos y a especies débilmente adsorbidas en su superficie (Dupin et al., 2000). La contribución de baja energía a 528.9 eV confirma la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en CoNiAl (Fu et al., 2014) a diferencia de los demás LDH que mostraron una señal alrededor de 530.0 eV correspondiente a la $\alpha\text{-FeOOH}$ (Grosvenor et al., 2004). En todos los casos, la contribución observada alrededor de 530.6 eV corresponde a las señales superpuestas características de los grupos hidroxilos unidos a los metales de transición que componen los LDH, Ni-OH, Fe-OH o Co-OH (Hu et al., 2009). La contribución de mayor energía en 531.6 eV ha sido atribuida a agua adsorbida en una superficie altamente hidroxilada, $H_2O - OH$, como ha sido informado por Casalongue et al. (2013). En la tabla 15 se muestran todos los valores de pico asignados a las energías correspondientes a cada especie.

Tabla 15.

Asignación de las energías de enlace para O 1s de los LDH soportados sobre acero inoxidable.

Especie	Energía de enlace / eV				Energía de enlace (eV)	
	MgNiAl	CoNiAl	NiCoAl	NiFeAl	informada en la literatura	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	528.9	-	-	529.0	Fu et al., 2014
$\alpha\text{-FeOOH}$	530.0		529.9	530.1	529.9	Grosvenor et al., 2004
					530.6	Hu et al. 2009
Ni-OH, Fe-OH, Co-OH	530.7	530.5	530.6	530.7	530.6	Xu et al. 2016
					530.6	Mehmood et al. 2018
$H_2O\text{-OH}$	531.6	531.6	531.5	531.5	531.6	Casalongue et al.2013

ELECTROCATALIZADORES HETEROESTRUCTURADOS DE Ni Y Fe

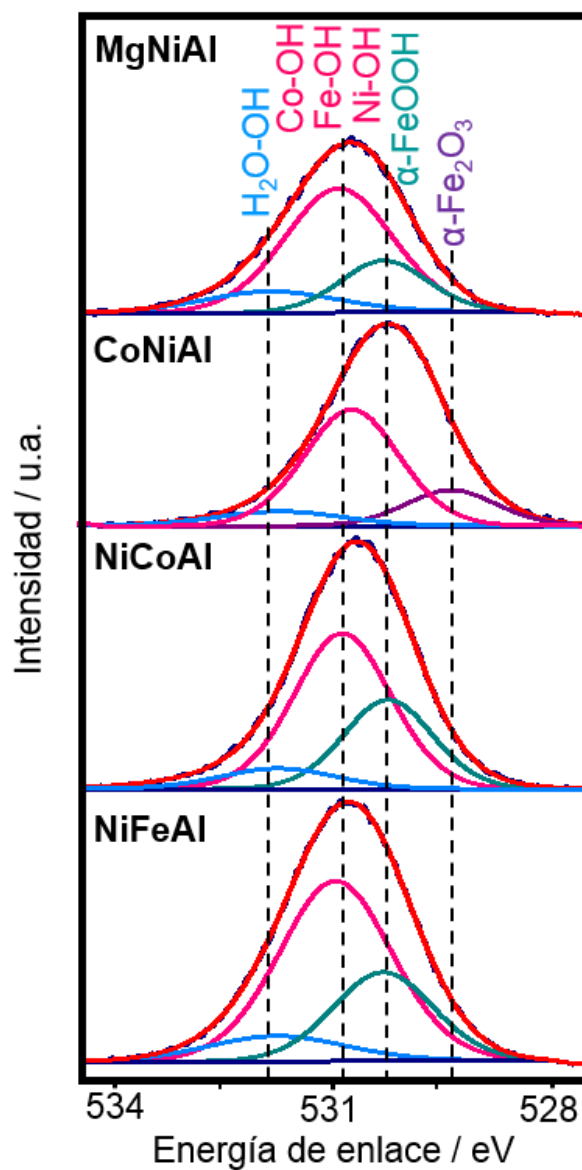


Figura 20. Espectros XPS de alta resolución de O 1s para las películas de los LDH MgNiAl, CoNiAl, NiCoAl y NiFeAl soportadas en acero como se indica en las leyendas de la figura.