UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE SULFURO DE VANADIO POR EL MÉTODO HIDROTERMAL ASISTIDO POR ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

Por

MARÍA ESTHER SOLÍS GRIMALDO

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en Química de los Materiales

Octubre 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE SULFURO DE VANADIO POR EL MÉTODO HIDROTERMAL ASISTIDO POR ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por la alumna María Esther Solís Grimaldo con matrícula 2037345

_____
Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Directora de tesis

_____
Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Codirectora de tesis

_____
Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Codirector de tesis

_____
Dr. Luis Carlos Torres González
Revisor

_____
Dr. Tomás Constantino Hernández García
Revisor

_____
Dra. Perla Elizondo Martínez
Revisora

_____
Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora del Posgrado en Ciencias

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE SULFURO DE VANADIO POR EL MÉTODO HIDROTERMAL ASISTIDO POR ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

_____

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Presidenta

_____

Secretario

_____

Vocal

_____

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora del Posgrado de Ciencias

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Conacyt, por la beca otorgada con número 1033615. Al proyecto de tesis de maestría de la FCQ, UANL; con folio 03-95438-QMT-19-049, en donde se me asignó el número de matrícula 2037345, agradezco por el uso de las instalaciones y los equipos facilitados para la realización de este proyecto. Al Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, por aceptarme para cursar la materia optativa “Sistemas de producción de energías alternas”, impartida por el Dr. Isaías Juárez Ramírez.

Agradezco y aprecio todo el apoyo brindado por mi directora de tesis la Dra. Salomé de la Parra en el transcurso de mi maestría. De igual forma, a mi comité tutorial por las sugerencias al proyecto. Me llevo una buena experiencia del trabajo en conjunto.

A mis papás y familia les agradezco todo lo que soy. Gracias por amarme incondicionalmente y por estar siempre pendiente de mi en todos los aspectos de mi vida, son mi motor y mi guarida. Mis logros son en gran medida por y para ustedes.

Y, por último, pero no por eso menos importante, le doy gracias a Dios por todas sus bendiciones, por permitirme estar donde debo estar y aprender lo que necesito aprender.

A mis ángeles de la guarda en el cielo, los recuerdo con mucho cariño.

En general, gracias a la vida por permitirme evolucionar para convertirme en la persona que hoy soy y la que me falta por ser.

Resumen

María Esther Solís Grimaldo **Fecha de graduación: octubre 2022**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: SÍNTESIS DE SULFURO DE VANADIO POR EL MÉTODO HIDROTERMAL ASISTIDO POR ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

Número de páginas: 85

Candidata para el grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y método del trabajo: Actualmente, se requiere que los sistemas de conversión de energía presenten eficiencia económica, de producción y además que estos sean sustentables. El uso de un electrocatalizador en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) atiende a esta necesidad. Por lo que, en este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de disulfuro de vanadio (VS_2) mediante una síntesis hidrotermal asistida por ultrasonido con la finalidad de aportarle al material mejores propiedades, estructura y morfología para su aplicación en la HER. La caracterización estructural se llevó a cabo por difracción de rayos-X en polvo y espectroscopía Raman. La caracterización morfológica se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido (SEM), y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para las pruebas electroquímicas se realizó voltamperometría cíclica y lineal obteniendo así los valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel

Contribuciones y conclusiones: Se logró obtener VS_2 en su fase hexagonal, el estudio de Raman confirma la presencia de la fase 1T. La cual, es la deseable para la aplicación como electrocatalizador de la HER. Mediante SEM se observó una morfología nanolaminar que a la vez en conjunto formaron estructuras parecidas a una nanoflor. Con esta estructura, todos los sitios de borde catalíticos activos están expuestos, lo cual es la ventaja crítica para mejorar las propiedades de HER. Se obtuvieron valores de 665 mV y 225 mV/dec para sobrepotencial y pendiente de Tafel, respectivamente. La alta actividad catalítica del catalizador VS_2, su bajo costo y su práctica síntesis lo convierten en una alternativa prometedora para la producción de hidrógeno a gran escala.

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Asesora

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE TABLAS ix
LISTA DE ECUACIONES x
NOMENCLATURA xi
1. INTRODUCCIÓN 1
1.1 Justificación 3
1.2 Antecedentes 4
1.3 Análisis crítico 7
1.4 Aportación científica 8
1.5 Hipótesis 8
1.6 Objetivos y metas 8
1.6.1 Objetivo general 8
1.6.2 Objetivos específicos 8
2. FUNDAMENTO TEÓRICO 10
2.1 Dicalcogenuros de Metales de Transición (TMDC's) 10
2.2 Disulfuro de vanadio (VS_2) 10
2.3 Métodos de síntesis 12
2.3.1 Síntesis mediante técnicas de ultrasonido 14
2.3.1.1 Baño de ultrasonido 15
2.3.1.2 Sonotrodo 16
2.3.2 Síntesis mediante reacción hidrotermal 17
2.4.1 Celda electroquímica 18
2.4.2 Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) 20
2.4.3 Mecanismo de reacción en la HER 22
2.4.4 Electrocatalizador 23
2.4.5 Sobrepotencial 24
3. MATERIALES Y MÉTODOS 25
3.1 Síntesis de VS_2 25
3.1.1 Síntesis vía ultrasonido 26

3.1.1.1 Baño de ultrasonido 26
3.1.1.2 Ultrasonido por sonotrodo 27
3.1.2 Síntesis hidrotermal 28
3.1.2.1 Medio etilenglicol: agua 28
3.1.2.2 Medio acuoso 29
3.1.2.3 Medio amoniacal 30
3.1.3 Hidrotermal asistido por baño de ultrasonido 31
3.2 Métodos de caracterización 32
3.2.1 Difracción de rayos-X, método de polvos (DRX) 32
3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) 36
3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) 39
3.2.5 Fisisorción con nitrógeno (BET y BJH) 42
3.3 Técnicas electroquímicas 45
3.3.1 Voltamperometría cíclica 45
3.3.2 Voltamperometría de barrido lineal 46
3.3.3 Pendiente de Tafel 48
3.4 Evaluación de la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) 49
3.4.1 Preparación del electrodo 50
3.4.2 Armado de la celda 50
3.5 DISPOSICIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE RESIDUOS 52
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 53
4.1 Síntesis de VS_2 53
4.1.2 Síntesis vía ultrasonido 53
4.1.2.1 Baño ultrasonido 53
4.1.2.2 Ultrasonido por sonotrodo 54
4.1.3 Síntesis hidrotermal 55
4.1.3.1 Medio etilenglicol: Agua (1:1) 55
4.1.3.2 Medio acuoso 55
4.1.3.3 Medio amoniacal 56
4.1.4 Hidrotermal asistido por baño de ultrasonido 57
4.2 Mecanismo de reacción VS_2 58
4.3 Caracterización estructural y morfológica 58
4.3.1 Difracción de Rayos X (DRX) 59

4.3.2 Espectroscopía Raman 66
4.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) 67
4.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) 70
4.3.5 BET y BJH 74
4.4.1 Voltamperometría lineal de barrido (LSV) y Tafel 76
5. CONCLUSIONES 79
6. TRABAJO FUTURO 80
7. REFERENCIAS 81

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 Estructura en capas tipo hexagonal VS_2. [4] 3
Figura 2. Estructura típica de un TMDC estructurado en capas (2H Y 1T) [8] 12
Figura 3 Ventajas del método hidrotermal con respecto a otras rutas de síntesis [21] 13
Figura 4. Cavitación ultrasónica en líquidos. 17
Figura 5. Esquema de las partes de un reactor hidrotermal de acero inoxidable 18
Figura 6. Representación esquemática de celda electroquímica 20
Figura 7. Difracción de rayos-X por planos atómicos. [28] 33
Figura 8 Esquema de funcionamiento en la técnica Raman. [29] 35
Figura 9 Esquema que muestra los principales componentes de un SEM. [30] 36
Figura 10 Esquema del volumen de interacción y las señales producidas. [30] 38
Figura 11 Esquema de componentes de microscopio TEM. [32] 40
Figura 12 Esquema SAED. [35] 42
Figura 13 Isotermas de adsorción. [33] 44
Figura 14 Señal de potencial en voltamperometría cíclica. [34] 46
Figura 15 Representación gráfica de voltamperometría lineal de barrido de la reacción de una muestra. [35] 48
Figura 16 Gráfico representativo de Pendiente de Tafel. [35] 49
Figura 17 Celda electroquímica 51
Figura 18 Difractograma obtenido mediante síntesis hidrotermal en medio Etilenglicol: Agua 60
Figura 19 Difractograma obtenido mediante síntesis hidrotermal en medio acuoso 61
Figura 20 Difractogramas obtenidos mediante síntesis hidrotermal en medio amoniacal a diferentes temperaturas 62
Figura 21 Difractograma obtenido mediante síntesis hidrotermal convencional en medio amoniacal a 180 °C a 20 h. 63
Figura 22 Difractograma de VS_2 obtenido mediante la técnica hidrotermal en medio amoniacal asistido por baño de ultrasonido a 160 °C / 20 h. 64
Figura 23 Espectroscopía Raman VS_2 obtenido mediante la síntesis hidrotermal en medio amoniacal asistida por baño de ultrasonido. 66
Figura 24 Morfología general de VS_2 68
Figura 25 Micrografía SEM VS_2 mediante la síntesis hidrotermal en medio amoniacal y asistido por ultrasonido resolución media 68
Figura 26 Micrografía SEM de VS_2 mediante la síntesis hidrotermal en medio amoniacal y asistido por ultrasonido resolución alta 69
Figura 27 EDS de muestra VS_2 70
Figura 28 Muestra técnica campo claro VS_2 71
Figura 29. Imagen TEM de VS_2 72
Figura 30 SAED VS_2 73
Figura 31 HRTEM de muestra VS_2 74
Figura 32 Estudio BET de VS_2 76
Figura 33 Curva de polarización VS_2 77
Figura 34 Sección pendiente de Tafel VS_2 78

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Parámetros de fases 2H-1T en VS_2 11

Tabla 2. Condiciones de síntesis para VS_2 25

Tabla 3. Disposición de residuos generados 52

LISTA DE ECUACIONES

Pág.

$U = \varphi_{\omega E} - \varphi_{cE}$ *(Ecuación 1)* 19

$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ *(Ecuación 2)* 20

$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$ *(Ecuación 3)* 21

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ *(Ecuación 4)* 21

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ *(Ecuación 5)* 21

$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$ *(Ecuación 6)* 21

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ *(Ecuación 7)* 21

$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$ *(Ecuación 8)* 22

$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$ *(Ecuación 9)* 22

$H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$ *(Ecuación 10)* 22

$\Delta G_H = \Delta E_{DFT} + \Delta EPE - T\Delta S$ *(Ecuación 11)* 23

$n \cdot \lambda = 2d \cdot sen\theta$ *(Ecuación 12)* 32

$E\ (\mathrm{RHE}) = \mathrm{E}\ (\mathrm{SCE}) + 0.21 + 0.0591 * \mathrm{PH}$ *(Ecuación 13)* 52

$NH_4VO_3 + C_2H_5NS + O_2 \rightarrow VS_2 + CO_2 + NH_3 + H_2O$ *(Ecuación 14)* 59

$4NH_4VO_3 + 8C_2H_5NS + 15O_2 \rightarrow 4VS_2 + 16CO_2 + 12NH_3 + 10H_2O$ *(Ecuación 15)* 59

$\beta = \frac{K\lambda}{Lcos\ \theta}$ *(Ecuación 16)* 66

$\ln \frac{p}{p_{\mathrm{sat}}} = \frac{2\gamma V_{\mathrm{m}}}{rRT}$ *(Ecuación 17)* 76

NOMENCLATURA

BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DRX	Difracción de rayos-X
HER	Reacción de Evolución de Hidrógeno
mV	Milivolts
RHE	Electrodo de Hidrógeno Reversible
RE	Electrodo de referencia
pH	Potencial de Hidrógeno
Pt	Platino
SAED	Difracción de electrones de área selecta
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TMDC's	Dicalcogenuros de Metales de Transición
VS_2	Disulfuro de Vanadio

1. INTRODUCCIÓN

La crisis energética que actualmente existe ha despertado gran interés en los gobiernos y la sociedad por integrar ciudades cada vez más sostenibles, donde el consumo de bienes y servicios tengan un menor impacto en el entorno, es decir, sistemas de conversión de energía que exhiban una alta productividad, que incluyan materias primas ambientalmente amigables y además sean de bajo costo.[1,2]

Por lo que el desarrollo de sistemas de energía limpia y renovable es de suma importancia para abordar los problemas del cambio climático y la creciente demanda mundial de energía.[3] Para esto, el hidrógeno (H_2), es uno de los portadores de energía de próxima generación más prometedores que ofrece una alternativa para satisfacer las futuras demandas mundiales de energía. Dentro de las ventajas que ofrece el H_2 es la no producción de contaminación después de su combustión puesto que el resultado de este proceso es vapor de agua.[4] El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, sin embargo, este no existe en estado libre, más bien, se encuentra asociado a otros compuestos. Actualmente, existe una amplia gama de tecnologías a nivel industrial para producir hidrógeno, las cuales, todavía son consideradas no rentables en materia

energética y de capital debido a que se requiere de mucha energía para lograr su separación.[5]

De acuerdo con lo registrado en la literatura, la reacción electroquímica de evolución de hidrógeno (HER) se considera la ruta más importante y con mayor potencial para producir hidrógeno.[6] Durante la actividad de la HER, es fundamental emplear un catalizador eficaz para reducir el potencial excesivo de los electrodos, para generar una alta densidad de corriente, lo que hace que la división electrocatalítica del agua sea más eficiente energéticamente. El platino (Pt) y sus aleaciones son los catalizadores electroquímicamente más activos y estables para HER, sin embargo, la disponibilidad limitada y elevado costo del Pt impiden su uso a gran escala.[7] En consecuencia a ello, se han desarrollado diversos estudios de compuestos nanoestructurados sobre dicalcogenuros de metales de transición (TMDC's) por sus siglas en inglés, con la finalidad de mejorar la economía de producción y la actividad para HER. Se observa que la mayoría de los esfuerzos se han dedicado a ajustar las propiedades eléctricas y sitios activos de borde de MoS_2 y WS_2, mientras que TiS_2, VS_2, NbS_2 y TaS_2 muy rara vez han sido explorados a pesar de que también tienen el potencial de catalizar HER,[8] esto convierte a dichos compuestos en sitios de interés para su investigación. El disulfuro de vanadio (VS_2) es un TMDC que sobresale entre los demás debido a su estructura hexagonal, formada por una capa de metal vanadio entre dos capas de sulfuro (S-V-S), el enrejado hexagonal en forma de panal tiene una simetría de tres pliegues y puede permitir la simetría del plano espejo y / o la simetría de inversión, tal como se muestra en la Figura 1, con esta

estructura, todos los sitios de borde catalíticos activos están expuestos, lo cual es ventaja crítica para mejorar las propiedades de HER. En este trabajo de tesis se sintetizó el VS_2 en su fase hexagonal 1T. Se propuso trabajar con un método hidrotermal asistido por ultrasonido en medio amoniacal, con la finalidad de otorgarle al material mejores propiedades, conductividad, estructura y morfología.

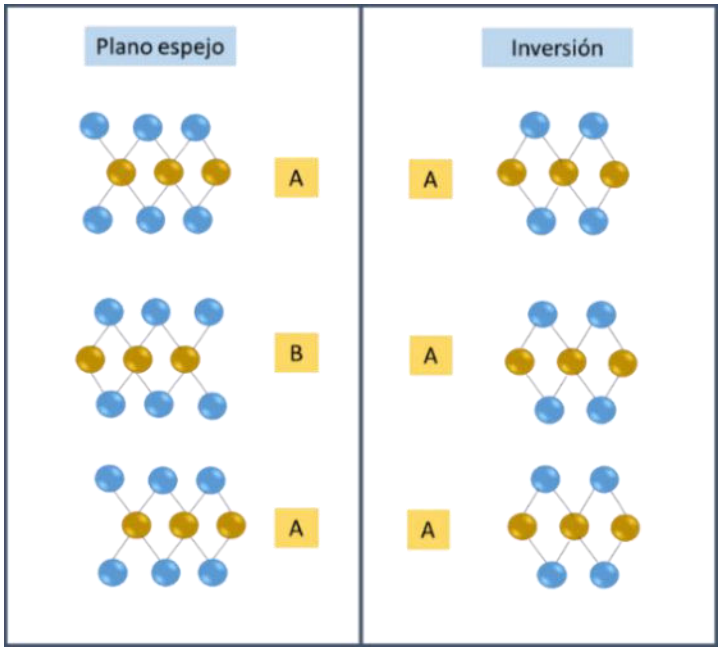

Figura 1 Estructura en capas tipo hexagonal VS_2. [4]

1.1 Justificación

La creación y producción de energías más limpias es un foco de atención hoy en día, cada vez se necesitan de más avances tecnológicos y científicos que contribuyan al desarrollo de un mejor entorno. La producción de hidrógeno mediante HER es una de las mejores alternativas para la problemática energética que se vive actualmente. Los TMDC's presentan buenas propiedades para ser utilizados como electrocatalizadores en esta reacción y el disulfuro de vanadio (VS_2) el cual es perteneciente a la familia 2D, a pesar de ser un compuesto

abundante, en la actualidad existen escasos reportes de él, por lo que su investigación es de suma importancia. El propósito de este trabajo fue sintetizar VS_2 mediante el novedoso y de bajo costo método hidrotermal asistido por ultrasonido, el cual, es la primera vez que se utiliza para desarrollar un material que reúna las características adecuadas para su aplicación como electrocatalizador en la reacción de evolución de hidrógeno.

1.2 Antecedentes

a) Síntesis de VS_2 por diferentes técnicas

Yuanju Qu, *et al.,*[9] en el año 2017, mediante el método hidrotermal sintetizaron VS_2 en forma de nanoflor partiendo de ortovanadato de sodio ($Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$) y tioacetamida (TAA). Se observó que las nanoflores VS_2 mostraron un excelente rendimiento electroquímico en medio ácido comparable con Pt, el cual se refleja en el pequeño sobrepotencial de 58 mV obtenido a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 y con un valor para la pendiente de Tafel de 34 mV/dec. La pendiente de Tafel es el paso determinante de la velocidad en el mecanismo de reacción, una pendiente de Tafel pequeña significa un sobrepotencial más pequeño requerido para HER. Obtuvieron un tamaño promedio de pétalo de rosa de 3-4 µm de ancho y 50 nm de grosor con 1~10 µm de diámetro para las nanoflores, lo cual favorece al área superficial para la aplicación HER a diferencia de otras estructuras tales como las nanohojas debido a su superficie expuesta.

Hanfeng Liang, *et al.,*[10] en el año 2019, sintetizaron nanoplacas VS_2 mediante el método hidrotermal, usando como precursores $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$ y TAA a 160 °C.

Como resultado se obtuvo, un sobrepotencial de 42 mV con una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 en H_2SO_4 (0.5 M) y una pendiente de Tafel de 36 mV/dec. Se obtuvieron nanoplacas de ~30 nm de ancho y 800 nm en dimensión lateral, con una superficie rugosa que se interpenetran entre sí formando una red jerárquica altamente abierta, esto contribuye a que el transporte de carga sea más fácil de lograr. En este artículo, se propone sintetizar nanoestructuras VS_2 con gran área de superficie en sustratos conductores, debido a que el contacto directo entre VS_2 y el sustrato, facilita el transporte de carga y la estructura promueve la liberación de burbujas H_2 en la superficie del catalizador.

R. Karthik, *et al.*, [11] en el año 2018, prepararon nanoestructuras VS_2 mediante una técnica sonoquímica simple usando precursores de VCl_3 y Na_2S. El VS_2 preparado se usó como electrocatalizador para la reducción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). El electrodo de carbón vítreo modificado (GL-VS_2/GCE) mostró excelente actividad electrocatalítica. Se obtuvo mediante el análisis XRD una alta cristalinidad para VS_2 sintetizado. La síntesis ultrasónica de materiales nanoestructurados tiene muchas ventajas sobre los métodos convencionales, tales como una morfología única, buena cristalinidad y alta superficie activa. El electrodo modificado GL-VS_2 tiene una respuesta electrocatalítica más alta y un potencial de reducción más bajo, lo que sugiere la excelente actividad electrocatalítica hacia el H_2O_2.

b) Síntesis por el método hidrotermal asistido por ultrasonido

Collins I. Ezeha, *et al.,*[12] en el año 2017, llevaron a cabo un estudio de comparación donde utilizaron tres rutas diferentes: coprecipitación, sonoquímica

e hidrotermal de alta presión asistida por ultrasonido para preparar adsorbentes de hidróxido doble en capas (LDH) funcionalizados con amina. Se observó que al realizar un pretratamiento ultrasónico en una síntesis hidrotermal las características de textura, la adsorción de CO_2 y las capacidades de regeneración de hidróxidos dobles en capas (LDH) de Mg-Al mejoraron significativamente. Los resultados de la caracterización mostraron que la ruta hidrotermal asistida por ultrasonido promovió la porosidad y la morfología de la superficie del adsorbente, lo cual a su vez mejoró los bordes catalíticos y esto otorgó mejores resultados para la HER. El análisis de textura mediante esta técnica presentó un aumento en el área de superficie del absorbente de 311, 25 y 171 m^2/g, sintetizado por vía hidrotermal, coprecipitación y ultrasónica, respectivamente. Cuando se utiliza una técnica convencional en conjunto con una técnica de ultrasonido, se obtiene una mejor capacidad de absorción cíclica del proceso. Asimismo, el volumen total de poros mostró un aumento considerable, lo que indica que los métodos de sonicación y preparación hidrotérmica mejoran la porosidad de la muestra y el área de la superficie en comparación a otras técnicas. El volumen absorbido para los LDH por el método hidrotermal asistido por ultrasonido fue 3 veces mayor que sólo con ultrasonido y a su vez 30 veces mayor que método hidrotermal convencional.

Tiffany Yit Siew, *et al.,*[13] en el año 2019, comprobaron que la aplicación de síntesis hidrotérmica con ultrasonido es una síntesis fácil y versátil para compuestos de nanoestructura y microestructura, en comparación con la velocidad de cristalización larga y la baja velocidad de mezcla en el calentamiento

convencional. La irradiación ultrasónica ha ganado popularidad debido a su capacidad para mejorar la cristalización y acortar significativamente la duración de la síntesis. En este caso, la zeolita sintetizada en este artículo se realizó mediante irradiación ultrasónica y siguió por síntesis hidrotérmica. La aplicación de este tratamiento mejoró la cristalinidad del compuesto, a mayor duración de exposición ultrasónica en las muestras mayor cristalinidad. La reacción acortó significativamente la duración de síntesis de 7 a 2 días mediante la técnica hidrotermal asistida por ultrasonido incrementando la irradiación ultrasónica de 30 a 120 min. Esto debido a la energía proporcionada durante el colapso de las burbujas de cavitación que contribuyó a la formación de radicales libres y activó las especies de reacción para nuclear y hacer crecer nanopartículas coloidales de los cristales de zeolita.

1.3 Análisis crítico

Todos los artículos descritos anteriormente en las secciones a) y b) del apartado de antecedentes contribuyeron significativamente en las condiciones de síntesis para el material que fue propuesto. De tal forma que, estos se tomaron como base de partida en los parámetros a considerar para la realización de la parte experimental en el presente trabajo de investigación. Contemplando así una estructura con alta área superficial y gran cantidad de bordes para el material. Se requiere de un electrocatalizador para impulsar la reacción y que este disminuya el potencial excesivo para así promover la liberación de burbujas H_2. El VS_2 es un electrocatalizador prometedor para la HER debido a su actividad catalítica. Además, vale la pena mencionar que, en la síntesis hidrotermal asistida por

ultrasonido, la morfología y la cristalinidad del compuesto se ven mejoradas en comparación de la síntesis hidrotermal convencional u otras técnicas que se han empleado en los TMDC's. Con esta técnica de hidrotermal asistido por baño de ultrasonido, se obtiene un compuesto con mejores propiedades electrocatalíticas y una mejor relación de tamaño-superficie en el material obtenido, lo cual, es ventaja considerable para la HER.

1.4 Aportación científica

Obtención de VS_2 por el método hidrotermal asistido por ultrasonido con potencial aplicación HER.

1.5 Hipótesis

La obtención de VS_2 por método hidrotermal asistido por ultrasonido, da como resultado un material con un sobrepotencial competitivo para la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

1.6 Objetivos y metas

1.6.1 Objetivo general

Sintetizar disulfuro de vanadio (VS_2) por el método hidrotermal asistido por ultrasonido y evaluar su aplicación como electrocatalizador en la reacción de evolución de hidrógeno.

1.6.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar disulfuro de vanadio (VS_2) por el método hidrotermal asistido por ultrasonido.
2. Determinar la influencia del ultrasonido en la morfología.

3. Caracterizar la formación del compuesto por medio de difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia Raman.
4. Caracterizar la microestructura formada por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM) con EDS y TEM.
5. Caracterizar la textura como área superficial, tamaño de poro y distribución por los métodos BET y BJH, respectivamente.
6. Caracterizar el desempeño electrocatalítico del electrodo en la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Dicalcogenuros de Metales de Transición (TMDC's)

Los dicalcógenuros de metales de transición (TMDC's) constituyen un buen ejemplo de sistemas laminares con un extraordinario interés creciente en la actualidad. Aunque los TMDC's no son materiales nuevos (los primeros estudios sobre el MoS_2 fueron llevados a cabo en 1923 por Dickinson y Pauling), la atención sobre estos sistemas se ha acentuado recientemente como resultado del enorme auge que ha sufrido la investigación sobre el grafeno y otros sistemas laminares relacionados. En este proyecto el emplear TMDC's en un electrocatalizador para el HER resulta económico comparado con otros sistemas como el platino. Además, debido a la estructura de hoja alterna con una capa de átomos de metales de transición intercalada entre dos capas de átomos de calcógeno, todos los sitios de borde catalíticamente activos están expuestos, lo cual es la ventaja crítica para mejorar las propiedades de HER.

2.2 Disulfuro de vanadio (VS_2)

Se ha demostrado teóricamente que las monocapas metálicas de VS_2 exhiben una actividad HER superior entre otros TMDC, lo cual, lo hace ideal para su uso como electrocatalizador. Los materiales de tipo MX_2 (donde M^+ es el metal de transición y X es el elemento calcógeno)[14] presentan en su estructura fuertes

enlaces covalentes en capa y débiles fuerzas de Van der Waals entre capas adyacentes, pueden mostrarse en diferentes morfologías, tales como; nanodiscos, nanotubos, nanoflores, etc. Dependiendo del grupo puntual de simetría, estas monocapas con fórmula MX_2 pueden tener fases: 1T o 2H.[15] El parámetro de red, la distancia y el ángulo entre V y S de ambas fases son parámetros clave para la determinación de estas fases, las cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de fases 2H-1T en VS_2. [15]

Politipo	A (Å)	B (Å)	d_{v-s} (Å)	d_{s-s} (Å)	Ángulo (°)
2H	3.17	3.17	2.34	3.17	85.97
1T	3.22	3.22	2.36	3.46	85.18

El VS_2 como TMDC posee fases 2H y 1T dependiendo de la posición relativa entre V y S. La Figura 2 muestra las estructuras 2H (V en coordinación trigonal con S) y 1T (V en coordinación octaédrica con S) de la monocapa VS_2.

A pesar de que la fase 2H se considera la más estable a condiciones ambientales,[16] para fines electroquímicos con aplicación en la HER la fase más conveniente a emplear es la 1T debido a su amplia distancia interplanar en comparación con la fase 2H. Esto ayuda en la liberación de burbujas de H_2, lo cual es ventaja para la HER. La tensión cristalina y los sitios octaédricos metálicos (1T), son factores importantes para modular la actividad catalítica. Se puede realizar la transición de fase de las nanoláminas MX_2 de la fase semiconductora 2H a la fase 1T metálica mediante tratamientos adicionales y

esto podría conducir a una mejora significativa de la actividad de HER.[10] La resistencia de contacto inherente de los materiales TMDC's aún no se ha optimizado, especialmente para el plano basal prismático trigonal (2H), por lo que, se espera una mejora de conductividad y la creación de sitios de borde activos. [17]

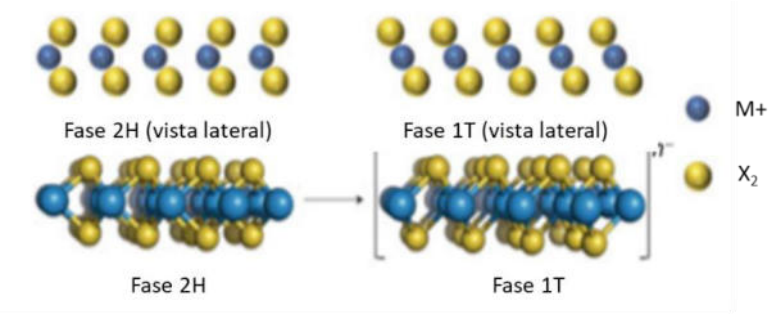

Figura 2. Estructura típica de un TMDC estructurado en capas (2H Y 1T) [8]

2.3 Métodos de síntesis

Numerosas rutas de síntesis han sido desarrolladas para la fabricación de materiales nanoestructurados. Entre los métodos de síntesis comúnmente utilizados en materiales de tipo MX_2 se encuentran la ablación física y deposición química de vapor.[8] Sin embargo en estos tiempos, el diseño de materiales no solo requiere que sus propiedades fisicoquímicas sean eficientes en su aplicación sino además que el método de preparación sea sustentable con el ambiente. En los últimos 50 años se han desarrollado diferentes metodologías para la preparación de materiales adecuadas a las necesidades, amigables con el ambiente y de bajo costo. Entre los métodos más empleados se encuentran: el sol-gel, el de precipitación, el enfoque químico coloidal, hidrotermal,[18] ultrasónicos,[19] microondas, entre otros. A pesar, de que cada uno tiene sus

ventajas, el hidrotermal sobresale por el uso de bajas temperaturas y altas presiones (Figura 3), [20] lo cual permite obtener las fases de interés con las propiedades deseadas. El método hidrotermal conduce a la cristalización a menor temperatura, control de la morfología, eliminación de iones extraños y estructura distinta de materiales semiconductores.[21, 22] Mientras que el método por ultrasonido ha surgido como una herramienta influyente para fabricar y sintetizar diferentes materiales semiconductores con morfologías únicas, buena cristalinidad y alta superficie activa. Este enfoque combinado de hidrotermal asistido por baño de ultrasonido, crea generalmente materiales con relación tamaño de cristal más pequeño y mayor superficie.

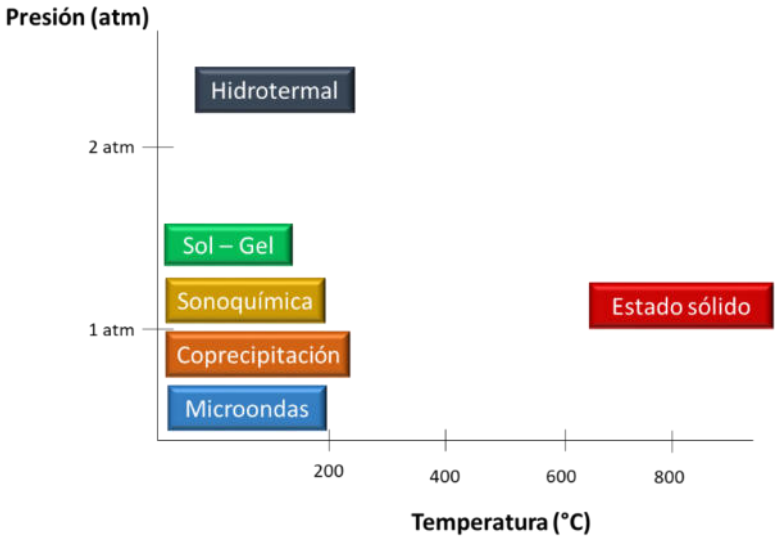

Figura 3 Ventajas del método hidrotermal con respecto a otras rutas de síntesis [21]

Así mismo, se han reportado reacciones HER para TMDC´s en medios alcalinos y en medios ácidos, presentando mayor actividad electrocatalítica en estos últimos, se sabe además que estos compuestos se caracterizan por su estructura

en capas, lo cual, favorece en los bordes, ya que sirven como sitios activos en medios ácidos. [23] La participación de los sitios basales y de borde del disulfuro de vanadio lo convierte en un candidato potencial para la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Adicionalmente, se han realizado dopajes con diversas fuentes de carbono, ya que la adición de carbón mejora notablemente la estabilidad en la estructura del material y le otorga una mayor cristalinidad. Investigaciones previas han reportado que el contacto directo con alguna fuente de carbón facilita el transporte de carga y la estructura de la matriz promueve la liberación de burbujas de gas hidrógeno lo cual permite un mejor rendimiento de HER.

2.3.1 Síntesis mediante técnicas de ultrasonido

También nombrado sonoquímica, se conoce como ultrasonido a la técnica de aplicar ondas de ultrasonido intensas para mejorar las reacciones químicas ya sea en la síntesis o catálisis del material. El efecto del ultrasonido sobre las reacciones químicas se basa en la generación de cavitación acústica en los líquidos. La sonicación introduce energía en la mezcla química, produce condiciones locales extremas debido a la cavitación y promueve la transferencia de masa. De esta manera, pueden mejorar enormemente las reacciones químicas como la síntesis (sonosíntesis) y la catálisis (sonocatálisis). La energía ultrasónica puede inducir y acelerar las reacciones, aumentar la tasa de conversión y establecer vías sintéticas alternativas. Como resultado, el ultrasonido puede hacer que las reacciones de síntesis sean más eficientes, rápidas y amigables con el medio ambiente. Los procesos de sonicación pueden llevarse a cabo mediante el uso de un homogeneizador de ultrasonido de tipo

sonda o un baño de ultrasonido. Aunque, ambas técnicas aplican ultrasonido a la muestra, existen diferencias significativas en las capacidades de eficacia, eficiencia y de proceso.

2.3.1.1 Baño de ultrasonido

La fuente de ultrasonido más común y ampliamente disponible para introducir ultrasonido a una reacción es el baño de ultrasonido. El efecto del ultrasonido sobre las reacciones químicas se basa en la generación de cavitación acústica en los líquidos. La sonicación introduce energía en la mezcla química, produce condiciones locales extremas debido a la cavitación y promueve la transferencia de masa. El transductor, es el componente electromecánico encargado de generar los ultrasonidos y está fijado en la base del baño ultrasónico lleno de agua. El uso de un baño ultrasónico implica la inmersión dentro del baño de un matraz de vidrio de medida estándar que contiene la mezcla de reacción. Aunque es posible usar el mismo baño como recipiente de reacción no se realiza de esta manera para evitar problemas relacionados con la corrosión en las paredes del baño ultrasónico, así como para la contención de posible liberación de gases y/o vapores desprendidos durante la reacción. En un baño de ultrasonido, en comparación con otras fuentes de cavitación, esta se produce de forma no uniforme, es decir, no existe un control distribuido a través del tanque. El efecto de sonicación es de baja intensidad y de manera desigual. Aunado a ello, existen diferencia en potencias y frecuencias de un equipo de ultrasonido a otro, es decir, hay equipos que operan a valores bajos de potencia y frecuencia que van desde

los 70 W y 40 kHz, respectivamente. Por otro lado, existen otros que son equipos de alta potencia empleando 200 W o más; y con valores de 50-60 kHz de frecuencia. Esto repercute directamente en la formación del compuesto. [11]

2.3.1.2 Sonotrodo

Las burbujas de cavitación que se generan en un sonotrodo son burbujas de vacío, el cual se crea por el rápido movimiento de una superficie sólida en el seno de un líquido. Las diferencias de presión resultantes permiten vencer las fuerzas de cohesión y adhesión dentro del líquido. La intensidad de la aceleración es uno de los factores más importantes que influyen en la eficiencia de la conversión de la energía en cavitación. Una aceleración mayor crea mayores diferencias de presión, lo que, a su vez, aumenta la probabilidad de que se formen burbujas de vacío en lugar de sólo ondas acústicas propagándose a través del líquido. Es decir, cuanto mayor es la aceleración, mayor es la cantidad de energía que se transforma en cavitación. Para este tipo de técnica, existen equipos que operan desde los 130 W hasta los 1500 W de potencia.

A diferencia del baño de ultrasonido, el sonotrodo tiene una alta intensidad localizada y por lo tanto un mayor efecto localizado, lo que significa una mayor eficiencia en el proceso de sonicación. En la Figura 4 se puede apreciar cómo se lleva a cabo el contacto del sonotrodo en su área superficial con el líquido, de esta manera se origina el área cavitacional.

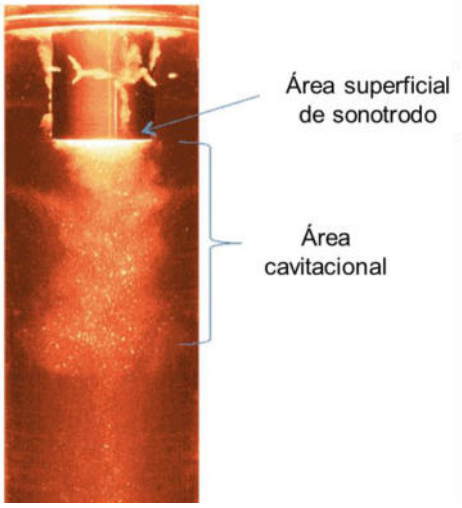

Figura 4. Cavitación ultrasónica en líquidos.

2.3.2 Síntesis mediante reacción hidrotermal

Se define como reacción hidrotermal a la reacción química heterogénea que se lleva a cabo en un reactor hidrotermal generalmente de acero con revestimiento de teflón, el cual se representa esquemáticamente en la Figura 5 con las piezas que lo componen. Una vez ensamblado este es colocado en una autoclave. El proceso se realiza por encima de la temperatura ambiente, a una presión superior a 1 atm en un sistema cerrado y en presencia de un disolvente acuoso (agua). [24] Una de las mayores ventajas de usar agua es el beneficio ambiental además de ser más económico que otros solventes, y puede actuar como un catalizador para la formación de los materiales deseados al ajustar la temperatura y la presión, no es tóxico, no es inflamable, no es cancerígeno, y es termodinámicamente estable, otra ventaja es que el agua es muy volátil, por lo que puede eliminarse del producto muy fácilmente. Además, el agua es uno de los disolventes más importantes presentes en la naturaleza en cantidad abundante y tiene

propiedades notables como medio de reacción en condiciones hidrotermales especialmente en el punto crítico. Desde el punto de vista ambiental y económico, la síntesis hidrotermal representa un concepto más amigable y rentable para el medio ambiente comparado con otros métodos para la obtención de nuevos materiales.

Figura 5. Esquema de las partes de un reactor hidrotermal de acero inoxidable

2.4 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

2.4.1 Celda electroquímica

Los sistemas electroquímicos, son dispositivos que comúnmente están compuestos por dos electrodos, un cátodo en donde ocurren las reacciones de reducción y ánodo en el que ocurren las reacciones de oxidación, electrolito y una fuente de poder, como se ilustra en la Figura 6.

Los electrodos por los cuales está integrada una celda electroquímica son el electrodo de trabajo más a menudo denominado (ωE o ω) y el contraelectrodo *(CE)* o electrodo auxiliar, en la Figura 6 se aprecian algunos parámetros que componen a una celda electroquímica. El voltaje algebraico de la celda electroquímica correspondiente es entonces la diferencia entre los potenciales eléctricos de los dos electrodos siempre que la referencia de potencial se mantenga igual para ambos electrodos, tal como lo indica la ecuación 1:

$$U = \varphi_{\omega E} - \varphi_{cE} \qquad \textit{(Ecuación 1)}$$

La polaridad de los electrodos no debe confundirse con la polarización, ya que esta se define según el signo del voltaje de la celda. Si el voltaje *(U)* es positivo, la polaridad positiva se atribuye al electrodo de trabajo, que a veces también se denomina electrodo positivo. Por el contrario, si U es negativo, entonces la polaridad se atribuye al electrodo de trabajo. Finalmente, dependiendo de las condiciones de funcionamiento del sistema electroquímico en cuestión, un electrodo puede ser ánodo o cátodo y también cambiar su polaridad.[24]

La electrólisis es un término que se define ampliamente para incluir los cambios químicos que acompañan a las reacciones faradaicas en electrodos en contacto con los electrolitos, en este caso la electrólisis del agua se refiere a la separación electroquímica del agua dando como resultado H_2 y O_2.

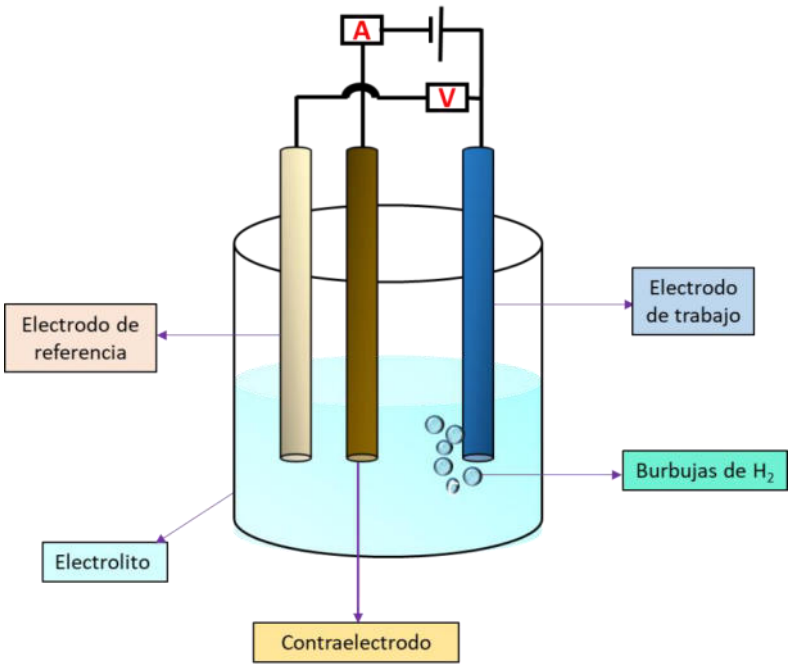

Figura 6. Representación esquemática de celda electroquímica

2.4.2 Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER)

La reacción general de división del agua se desarrolla como dos semirreacciones, a saber, expresado de la siguiente manera como se muestra en la ecuación 2:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \qquad \textit{(Ecuación 2)}$$

A su vez, las expresiones que describen las dos medias reacciones para OER y HER, dependen de las condiciones en las que se lleven a cabo en la reacción. Tal como se muestra en las ecuaciones 3 y 4 expresadas en condiciones neutras o alcalinas y en las ecuaciones 5 y 6 en condiciones ácidas para OER y HER, respectivamente. [25]

OER, ánodo:

$$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \qquad \textit{(Ecuación 3)}$$

HER, cátodo:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \textit{(Ecuación 4)}$$

OER, ánodo:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \textit{(Ecuación 5)}$$

HER, cátodo:

$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2 \qquad \textit{(Ecuación 6)}$$

La reacción de desprendimiento de oxígeno (OER) y la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER), cada una requiere catalizadores diseñados específicamente para maximizar la eficiencia.

La reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) es de los procesos electroquímicos más estudiados, el cual genera hidrógeno molecular a través de la reducción electroquímica del agua y sustenta muchas tecnologías de energía limpia. La reacción de desprendimiento de hidrógeno, expresada de la siguiente manera en la ecuación 7:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad \textit{(Ecuación 7)}$$

Es la reacción catódica en la división electroquímica del agua y es un ejemplo clásico de una reacción de transferencia de dos electrones con un intermedio catalítico y ofrece el potencial de producir H_2. La división del agua se puede lograr electroquímicamente, donde el impulso para la reacción lo proporciona la polarización potencial entre los electrodos.

2.4.3 Mecanismo de reacción en la HER

La HER procede en el cátodo en un proceso de dos pasos y hay dos vías posibles:

- Reacción de Volmer-Tafel
- Reacción de Volmer-Heyrovsky

El paso de Volmer es común a ambas vías y puede describirse como en la ecuación 8:

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads} \qquad \textit{(Ecuación 8)}$$

Esto se denomina "paso de descarga", ya que un electrón se transfiere a un protón en la superficie del cátodo, lo que da como resultado una especie H unida a la superficie, es decir, H_{ads}. El segundo paso implica la desorción y se describe mediante las reacciones de Tafel o Heyrovsky, ecuaciones 9 y 10, respectivamente.

$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2 \qquad \textit{(Ecuación 9)}$$

$$H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 \qquad \textit{(Ecuación 10)}$$

El paso de adsorción (descarga) compite con los pasos de desorción y el catalizador óptimo logrará un equilibrio entre estos procesos. Este equilibrio puede caracterizarse por la energía libre de Gibbs de adsorción de un átomo de H (ΔG_H) en la superficie del catalizador. Esta cantidad es ampliamente aceptada como descriptor de la actividad HER de un catalizador y puede calcularse con la

ecuación 11 a partir de los primeros principios mediante la teoría funcional de la densidad (DFT).

$$\Delta G_H = \Delta E_{DFT} + \Delta EPE - T\Delta S \qquad \textit{(Ecuación 11)}$$

Donde ΔE_{DFT}, es la diferencia de energía termodinámica entre el estado inicial y final (H_{ads}), calculada con DFT; ΔEPE tiene en cuenta las correcciones de energía de punto cero; y el término $T\Delta S$ contiene contribuciones entrópicas. La ΔG_H grande y positiva implica que la adsorción es el paso difícil, mientras que los valores grandes y negativos de ΔG_H indican una fuerte adsorción de hidrógeno y, por lo tanto, dificultan la etapa de desorción. Por lo tanto, de acuerdo con el principio de Sabatier, el valor óptimo para ΔG_H es cercano a 0 eV, tal es el caso del catalizador de referencia, Pt, y en comparación con otros metales.

2.4.4 Electrocatalizador

El electrocatalizador es un tipo de catalizador que participa en reacciones electroquímicas y es una forma específica de catalizador que funciona en las superficies de los electrodos o como la propia superficie del electrodo. Los materiales catalizadores modifican e incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso. Un electrocatalizador ayuda a transferir electrones entre el electrodo y los reactivos y / o facilita una transformación química intermedia descrita por una semirreacción general.

2.4.5 Sobrepotencial

La diferencia entre el potencial termodinámico y el aplicado es conocido como sobrepotencial (η) y tiene contribuciones que surgen de las barreras de activación en el ánodo y superficies de cátodo. Por lo que, lograr una alta eficiencia energética para la división del agua requiere el uso de un catalizador para minimizar el exceso de potencial necesario para impulsar la HER. [24]

El voltaje termodinámico ideal requerido para impulsar la división del agua es 1.23 V a 298 K y 1 atm. [25] Sin embargo, se debe aplicar un voltaje más alto que el valor potencial termodinámico para poder lograr la división electroquímica del agua, a este exceso de potencial es el sobrepotencial y se aplica principalmente para superar las barreras intrínsecas de activación presentes en ambos: ánodo (η_a) y cátodo (η_c); así como algunas otras resistencias (η_{otras}), tales como resistencia a la solución y la resistencia de contacto.

Esto hace que la HER necesite de un catalizador para reducir las barreras de activación catódica y así aumentar las velocidades de reacción. La eficiencia de la reacción HER y su capacidad de ajuste dependen en gran medida del electrocatalizador en términos de composición y morfología, así como su medio de reacción, el cual es mayormente beneficioso un medio ácido.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de VS_2

Con la intención de obtener la mejor síntesis para VS_2 en su fase hexagonal se realizaron diversos experimentos variando condiciones de reacción tales como reactivos para vanadio (V) y para azufre (S), temperaturas (de 160 a 200 °C), tiempos (20 y 24 horas) y métodos de síntesis (hidrotermal, ultrasonido e hidrotermal asistido por baño de ultrasonido) así como el medio de reacción (etilenglicol, acuoso y amoniacal) tal como se muestra en la Tabla 2. Cabe mencionar que una vez encontradas las condiciones del VS_2-1T esta se reprodujo en 3 ocasiones, esto con la finalidad de ver la reproducibilidad del material.

Tabla 2. Condiciones de síntesis para VS_2

Método	Medio	Reactivos	Relación molar	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Ultrasonido	Baño	VCl_3, TAA	0.1:0.2	50	2
	Sonotrodo	VCl_3, TAA	0.1:0.2	50	1
Hidrotermal	Etilenglicol	NH_4VO_3, TAA	1:5	200	24
	Acuoso	NH_4VO_3, TAA	1:5	160	24
	Amoniacal	NH_4VO_3, TAA	1:5	160	20
		NH_4VO_3, TAA	1:5	180	20
		NH_4VO_3, TAA	1:5	200	20
Hidrotermal con ultrasonido	Amoniacal	NH_4VO_3, TAA	1:5	160	20
		NH_4VO_3, TAA	1:5	180	20

3.1.1 Síntesis vía ultrasonido

3.1.1.1 Baño de ultrasonido

a) Reactivos

Se utilizó cloruro de vanadio; (VCl_3-97%) como fuente de vanadio y tioacetamida; C_2H_5NS (TAA-98%) como fuente de azufre, ambos de la marca Sigma Aldrich.

b) Procedimiento

Para la síntesis vía ultrasonido se utilizó un baño de ultrasonido de la marca Branson serie 1510 con 70 W de potencia y 40 kHz de frecuencia. En un vial de 20 ml de capacidad, se añadieron 5 ml de agua destilada y se disolvieron los precursores 0.1667 g (0.1 mol) de VCl_3 y 0.1533 g (0.2 moles) de TAA; los cuales fueron pesados en una balanza analítica de la marca A&D serie GR 202. La mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 2 h. Después de este tiempo, fue necesario agregar 5 ml más de agua destilada a la solución debido a que se presentaron complicaciones al disolver la TAA. Una vez disueltos los precursores en su totalidad en un volumen de 10 ml de agua destilada, se obtuvo una solución de color café tenue, se llevó la mezcla a baño ultrasónico y se mantuvo ahí durante 2 horas más, la temperatura durante la reacción fue de 50 °C. Transcurrido este tiempo se dejó reposar el vial con la solución durante 7 días. Para esta reacción no hubo la formación de un precipitado por lo que no hubo necesidad de centrifugar.

3.1.1.2 Ultrasonido por sonotrodo

a) Reactivos

Se utilizó cloruro de vanadio; (VCl_3-97%) como fuente de vanadio y tioacetamida; C_2H_5NS (TAA-98%) como fuente de azufre, ambos de la marca Sigma Aldrich.

b) Procedimiento

Empleando las mismas condiciones de síntesis que en la síntesis con baño de ultrasonido se realizó otra prueba, pero ahora vía sonotrodo, esto con la intención de obtener la mejor condición de reacción, identificar el comportamiento de esta y ver el efecto de cavitación en la mezcla de cada una de las distintas técnicas. El pesaje de los reactivos fue mediante una balanza analítica marca A&D serie GR 202, VCl_3 y TAA al 0.1 y 0.2 moles, respectivamente. Cada reactivo fue disuelto por separado en 10 ml de agua destilada. La mezcla de estos fue depositada en un matraz Erlenmeyer de 50 ml y colocado directamente en el sonotrodo de la marca SONICS Vibra Cell (130 W) a una potencia de 100.1 W y con una amplitud del 77% durante 30 minutos en modo intermitente. Posteriormente se bajó la potencia a 80.6 W con una amplitud del 62% y se le dieron 30 min más a esta condición. Se realizó de esta manera debido a que a una potencia alta la solución empezaba a burbujear, esto causado por el movimiento directo del sonotrodo en la solución. Para esta reacción no hubo la formación de un precipitado por lo que no hubo necesidad de centrifugar.

3.1.2 Síntesis hidrotermal

3.1.2.1 Medio etilenglicol: agua

a) Reactivos

Se utilizó metavanadato de amonio; (NH_4VO_3-99.7%) como fuente de vanadio de la marca Fermont y tioacetamida; C_2H_5NS (TAA-98%) como fuente de azufre de la marca Sigma Aldrich.

b) Procedimiento

En un frasco de vidrio de 50 ml se preparó una solución con una relación de 1:1 etilenglicol: agua (EG: H_2O) en un volumen de 30 ml como solución base, esto con la intención de otorgarle cristalinidad al material. Además, la utilización de un solvente orgánico puede incrementar la solubilidad de precursores que tengan baja solubilidad en el agua. [26]

Los precursores empleados con una relación molar 1:5 fueron 0.0584 g de NH_4VO_3 y 0.7515 g TAA, cada uno fue agregado y disuelto por separado mediante agitación magnética vigorosa durante 2 h, respectivamente. La muestra fue envejecida durante 10 días y la solución resultante fue llevada a un reactor hidrotermal de 100 ml de acero inoxidable con un contenedor de teflón, este se introdujo a una autoclave marca CARBOLITE modelo CFW 1300 con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La muestra fue calentada a 200 °C durante 24 h. Posteriormente la solución obtenida fue enfriada a temperatura ambiente y centrifugada a 4000 rpm en centrifuga de la marca LW Scientific, donde se le dieron 6 lavados alternos con etanol y agua. Finalmente, el precipitado colectado

se secó en un horno de vacío a 60 °C durante toda la noche. Se obtuvo un polvo negro, el cual fue caracterizado mediante DRX.

3.1.2.2 Medio acuoso

a) Reactivos

Se utilizó metavanadato de amonio; (NH_4VO_3-99.7%) como fuente de vanadio de la marca Fermont y tioacetamida; C_2H_5NS (TAA-98%) como fuente de azufre de la marca Sigma Aldrich.

b) Procedimiento

Se realizaron pruebas también únicamente en medio acuoso. Debido a la baja viscosidad, el agua favorece el proceso de difusión durante la reacción y también facilita una mayor solubilidad del precursor. Los precursores empleados para esta síntesis fueron de igual forma, NH_4VO_3 y TAA bajo el mismo procedimiento para la obtención del precipitado negro de los experimentos anteriores. En un volumen de 40 ml de agua destilada se disolvieron 0.4679 g de NH_4VO_3 y 1.5026 g de TAA mediante agitación magnética durante 1 h y por separado. Una vez disueltos los reactivos, la mezcla fue transferida a un reactor hidrotermal de 100 ml y fue llevado a un horno desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 160 °C durante 24 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente, el precipitado se centrifugó y se lavó de manera alterna con agua y etanol. El polvo negro obtenido se secó en un horno de vacío y se le analizó por DRX.

3.1.2.3 Medio amoniacal

a) Reactivos

Se utilizó metavanadato de amonio; (NH_4VO_3-99.7%) como fuente de vanadio de la marca Fermont y tioacetamida; C_2H_5NS (TAA-98%) como fuente de azufre de la marca Sigma Aldrich. Para ajustes de pH se utilizó hidróxido de amonio (NH_4OH al 28%) de la marca CTR Scientific.

b) Procedimiento

El amoniaco en las reacciones ayuda a desapilar las capas que pudiesen aglomerarse en la nucleación y el crecimiento. De esta manera, se puede obtener una mejor morfología. La síntesis en medio amoniacal se llevó a cabo un volumen de 34.5 ml de solución con una relación molar 1:5 se utilizó 27 ml de H_2O y 7.5 ml de NH_4OH, este último se usó principalmente para un ajuste de pH alcanzando el solvente un pH alcalino de 10. Posteriormente, se disolvió 0.4209 g de NH_4VO_3 bajo agitación magnética durante 2 h. Transcurrido ese tiempo, se agregó a la solución 1.4379 g de TAA durante 1 h. Una vez obtenida una mezcla homogénea esta fue transferida a un reactor hidrotermal de 100 ml de acero inoxidable con chaqueta de teflón y este se introdujo a una autoclave a una temperatura de 160°C durante 20 h. El reactor fue enfriado a temperatura ambiente y se recogió el precipitado en tubos de ensayo. Dicho precipitado se centrifugó y se dieron lavados con etanol. El polvo negro obtenido se secó en un horno de vacío durante toda la noche, este polvo se caracterizó por DRX. Posteriormente se realizaron más síntesis cambiando parámetros de temperatura de 160, 180 y 200 °C con 20

h de reacción, esto a modo de análisis comparativo y buscando encontrar la mejor condición de síntesis para VS_2.

3.1.3 Hidrotermal asistido por baño de ultrasonido

a) Reactivos

Se utilizó metavanadato de amonio; (NH_4VO_3-99.7%) como fuente de vanadio de la marca Fermont y tioacetamida; C_2H_5NS (TAA-98%) como fuente de azufre de la marca Sigma Aldrich.

b) Procedimiento

De la misma manera en la que se realizó la síntesis hidrotermal en medio amoniacal, fue realizada una síntesis hidrotermal asistida por baño de ultrasonido en donde, se emplearon los mismos precursores NH_4VO_3 y TAA con relación molar (1:5). La diferencia es en este caso, la implementación de la técnica por baño de ultrasonido. La cual, una vez disueltos los reactivos mediante agitación magnética, la muestra fue llevada a un baño de ultrasonido durante 1 h con 70 W de potencia y 40 kHz de frecuencia. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla se traspasó a un reactor hidrotermal de 100 ml el cual fue llevado a calentamiento en un horno a temperaturas tales como; 160 y 180 °C por 20 h, respectivamente. Posteriormente, la solución obtenida se enfrío a temperatura ambiente, se centrifugó y se le realizaron lavados alternos con agua destilada y etanol (6 lavados en total). Finalmente, el precipitado fue recolectado para secar a 60 °C durante toda la noche. Y estos fueron caracterizados mediante DRX, Raman, SEM.

3.2 Métodos de caracterización

3.2.1 Difracción de rayos-X, método de polvos (DRX)

El análisis de difracción de rayos-X es la técnica de caracterización más utilizada e importante en la química del estado sólido. Permite caracterizar materiales cristalinos obteniendo así información acerca de su estructura. Su origen data a principios del siglo XX (Laue, 1912, W.H. Bragg y W.L. Bragg, 1915). Su fundamento se basa en la dispersión coherente del haz de rayos-X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Su mecanismo se explica esquemáticamente en la Figura 7, el cual muestra que cuando el haz de rayos-X incide sobre una muestra, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones que se asocian con átomos o iones que se encuentran en la ruta, pero el resto del haz puede provocar el fenómeno de la difracción de rayos-X, el cual ocurre si hay una disposición de átomos ordenada y si se cumplen las condiciones dadas por la Ley Bragg (Ecuación 12). Esta relaciona la longitud de onda de los rayos-X y las distancias interatómicas con el ángulo de incidencia del haz difractado.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot sen\theta \qquad \textit{(Ecuación 12)}$$

Donde:

- n es un número entero de longitudes de onda
- λ (1.541 Å) es la longitud de onda de los rayos-X
- *d* es la distancia entre los planos de la red cristalina

- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Si no se respeta la ley de Bragg, la interferencia no es constructiva y el campo del haz difractado es de baja intensidad. Cuando la interferencia es constructiva, obtenemos una respuesta, que se le conoce como “difractograma”; a nivel de caracterización del material este nos brinda información para identificar y medir los componentes presentes en la muestra, así como la información necesaria para determinar el grado de cristalización del material y el número de fases presentes. [27]

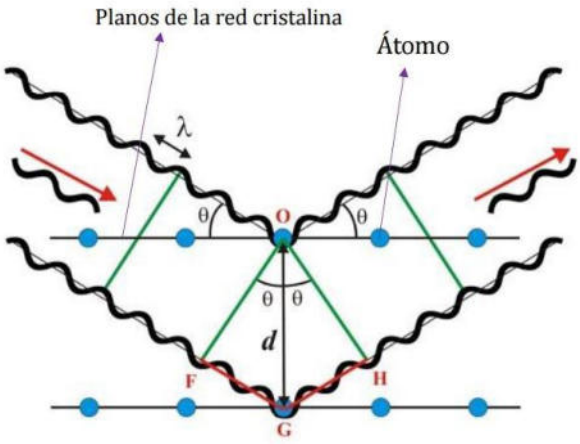

Figura 7. Difracción de rayos-X por planos atómicos. [27]

El equipo empleado en este proyecto para los análisis de DRX fue un Bruker D2 Phaser ubicado en el laboratorio de materiales II de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de 2θ en ángulos de 5° a 90°.

3.2.2 Espectroscopia Raman

El principio de la técnica consiste en que una muestra se expone a una luz monocromática en la región visible, la muestra absorbe la luz y la mayor parte de ella se transmite a través de la muestra. Sin embargo, una pequeña parte de la luz es dispersada por la muestra en todas direcciones, (Figura 8). Se puede observar la dispersión en ángulo recto con el haz incidente y esta tiene una frecuencia particular. Si la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la luz incidente, la dispersión se denomina dispersión Rayleigh. Se ha observado que alrededor del 1% de la intensidad dispersada ocurre en frecuencias diferentes a la frecuencia incidente. Esto se llama dispersión Raman. Estos cambios de frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son datos que permiten la detección de diversos compuestos y características moleculares. Mediante el espectro Raman podemos interpretar las señales o bandas para cada compuesto, ya que es único para cada TMDC's y nos brinda información sobre la composición química, cristalinidad, propiedades, etc. El efecto Raman, bajo un microscopio, puede describirse como la excitación de una nube de electrones de una molécula en interacción con un fotón incidente. Cuando una luz monocromática interactúa con un electrón en la muestra, el electrón absorbe energía del fotón incidente y se eleva a un estado virtual de energía. La energía transferida viene dada por la fórmula $E=hv$, donde v es la frecuencia del fotón incidente y h es la constante de Planck. [28]

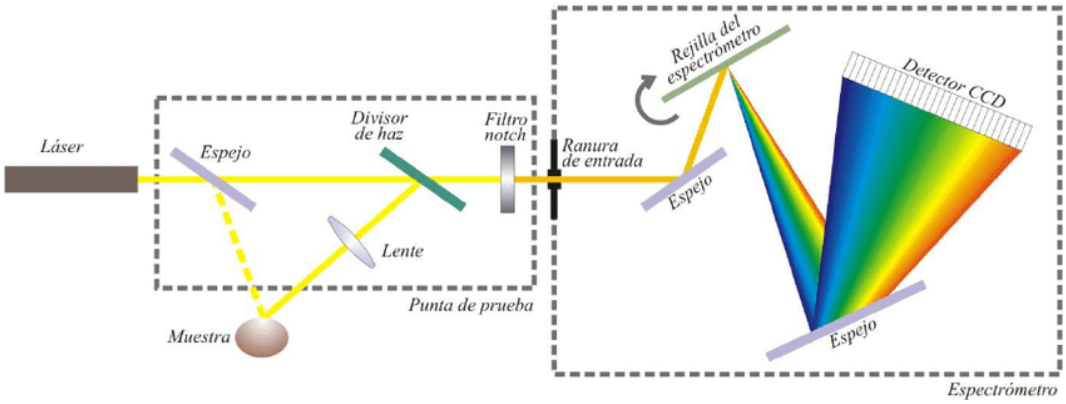

Figura 8 Esquema de funcionamiento en la técnica Raman. [28]

Si el sistema regresa al mismo estado inicial, la interacción es elástica, es decir, el fotón dispersado conserva la misma energía que la radiación incidente, y recibe el nombre de dispersión Rayleigh. Sin embargo, cuando el sistema regresa a un estado diferente de la inicial, ocurre entonces la dispersión inelástica conocida como dispersión Raman, en la cual el fotón incidente y dispersado no tienen la misma energía. Considerando esta última opción, la radiación Raman puede presentar una energía menor que la radiación incidente, denominándose dispersión Raman Stokes, o exhibir un aumento de energía respecto a la radiación incidente, recibiendo el nombre de dispersión Raman anti-Stokes.[29]

Las mediciones de Raman para este proyecto fueron realizadas a una longitud de onda de excitación de 532 nm. El equipo empleado fue un Micro Raman confocal Xplora Horiba ubicado en el Centro de Investigación en Química Aplicada campus Saltillo, Coahuila.

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope), permite la observación y la caracterización de la superficie de los materiales orgánicos e inorgánicos. Mediante esta técnica, se obtiene información morfológica y de composición química de manera rápida, eficiente y simultánea. En la Figura 9 se pueden observar los principales componentes de estos microscopios: columna de electrones, consola de controles y sistema de adquisición de imágenes. En comparación con el microscopio óptico, este utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen y además opera con un haz de electrones el cual genera la imagen en condiciones de alto vacío (10-6 torr).

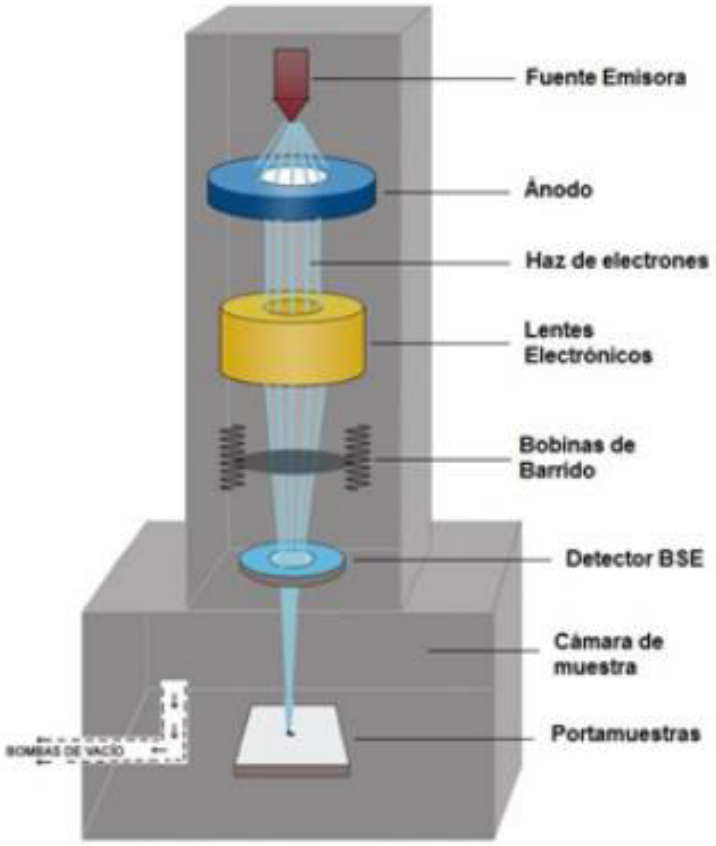

Figura 9 Esquema que muestra los principales componentes de un SEM. [30]

El principio de funcionamiento es básicamente que el filamento de tungsteno (W) genera un haz de electrones y se usa para bombardear la muestra, permitiendo que los electrones interaccionen con esta misma, con diferentes detectores recolectan los electrones y estos proporcionan distinta información dependiendo del tipo de detector. Los electrones detectados de la interacción con la superficie de esta sirven para crear una imagen que refleja las características topográficas y superficiales de la muestra. [31] Derivado de la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra se pueden obtener señales de: [30]

- Electrones secundarios (SE): proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra.
- Electrones retro-dispersados (BSE): generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial.
- Espectrometría de energía dispersiva de rayos-X (EDS): También abreviada como EDX o XEDS es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales; esta detecta cualitativamente, los rayos-X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. El sistema EDS puede identificar cuantitativamente el porcentaje de peso de cada elemento de material que se está analizando y tiene la capacidad de generar un espectro EDS y datos cuantitativos.
- Detector de rayos-X (WDS): Similar al EDX, pero en lugar de recibir la energía de todos los rayos-X a la vez, únicamente mide la señal que

genera un solo elemento. Se trata de una técnica más lenta pero más sensible y precisa.

En la Figura 10 se muestra esquemáticamente como es la interacción del haz de electrones con la muestra.

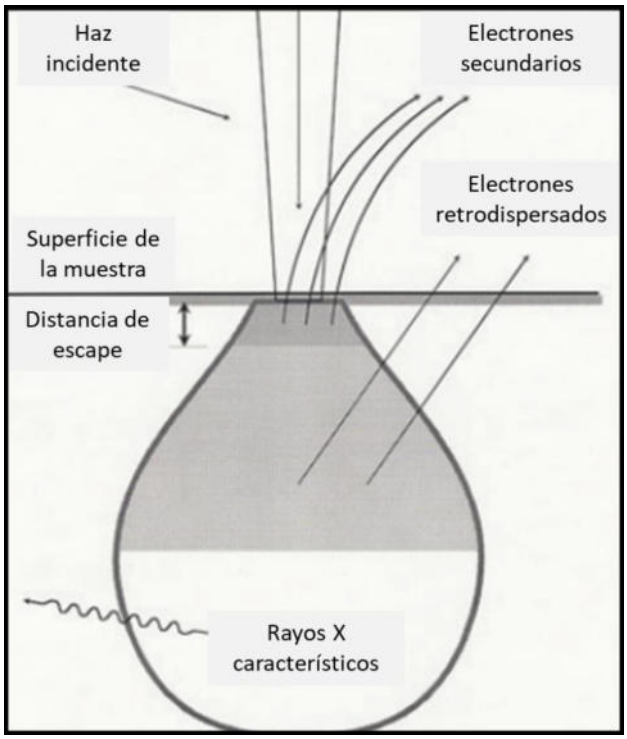

Figura 10 Esquema del volumen de interacción y las señales producidas. [30]

Para este proyecto, el equipo utilizado para la caracterización morfológica del compuesto fue un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL JCM-6000 utilizando cinta doble de carbón por ser buena conductora de electrones, así como su no reactividad con las muestras. Este equipo se encuentra ubicado en el laboratorio de materiales II de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

3.2.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM por sus siglas en inglés, se basa en el análisis de los electrones transmitidos a través de una muestra para formar imágenes del material. El electrón al ser una partícula cargada que interactúa fuertemente, la energía que irradia a la muestra debe estar entre el rango de 100 a 300 keV. Una parte de esos electrones son transmitidos, otros dispersados y otros difractados, todas estas señales se pueden utilizar para obtener características propias de la muestra. Las señales que se consideran para la microscopía electrónica de transmisión son aquellas que traspasan las muestras y para que esto suceda, se requiere que la muestra tenga un espesor menor a 200 nm aproximadamente. Dicha muestra se coloca en el soporte de la rejilla de TEM, la cual, consiste en un marco de metal y una película a base de carbono. El soporte está equipado con un brazo mecánico para controlar la posición y sostener la muestra. En la Figura 11 se observan los componentes más importantes del TEM. El principio de funcionamiento se explica que, al hacer uso de lentes condensadoras, la información de una muestra es adquirida por los haces de electrones paralelos, los electrones transmitidos son reenfocados y los magnificados por un sistema de lentes electromagnéticas que consta de dos lentes que enfocan los electrones después de que pasan a través de la muestra, y se proyectan en una pantalla para convertir la imagen de los electrones detectados. [32]

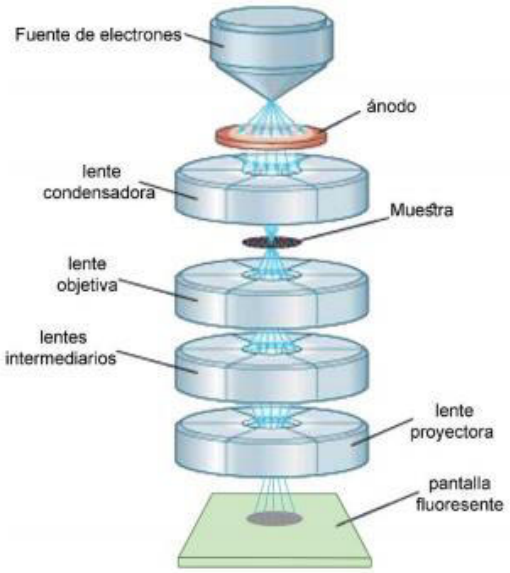

Figura 11 Esquema de componentes de microscopio TEM. [32]

Existen diversas técnicas para el desarrollo de este método de caracterización, tales como:

- Técnica de campo claro y campo oscuro: se obtienen micrografías en forma de un "positivo" que poseen una resolución mayor que la Microscopía de Barrido (SEM), pero que dificulta mucho distinguir los materiales encimados o muy aglomerados, por lo que sólo se recomienda para una muestra con material muy disperso o separado. Esta técnica no se recomienda para objetos con secciones transversales al haz mayores a 1 micra (pueden tener espesores menores a 200 nm). El campo brillante TEM provee de imágenes una oscuridad/un contraste de la luz entre diversas partes de una estructura que estén siendo reflejadas. La apertura

se utiliza para seleccionar los electrones (transmitidos) no dispersados, mientras que se ciegan los electrones dispersos.[27]

Por otro lado, el campo oscuro es lo contrario del campo claro TEM. Los electrones dispersados se seleccionan, y los electrones no dispersados son excluidos por la apertura. Así, el área alrededor de la muestra que es examinada aparecerá liviana. Mientras que el campo oscuro no es de uso general como el campo claro TEM.

- Técnica de alta resolución (HRTEM) permite tener micrografías con resolución atómica (1.8 Å), siempre y cuando el material tenga zonas o bordes bien aislados y delgados (menores a los 50 nm de espesor) y que se encuentren bien orientados en un eje de zona “amplio”. Las micrografías así obtenidas sirven para confirmar la estructura cristalina del objeto.
- La técnica de difracción de electrones de área selecta (SAED) permite la observación del patrón de difracción de pequeñas áreas de la muestra cuando el haz es aproximadamente paralelo. Dado que la longitud de onda de electrones es muy corta, el ángulo de difracción también es muy pequeño. Esto significa que los planos están situados casi en paralelo al haz de electrones. La Figura 12 muestra la trayectoria de los rayos de electrones que pasan a través de la lente objetiva y de la apertura de área selecta. Solo los electrones que caen dentro de las dimensiones de la apertura en la superficie de entrada (parte superior) de la muestra son permitidos en la formación de imágenes, solo estos contribuyen en el

patrón SAED, el resto de los electrones (líneas punteadas) llegarán hasta el diagrama SAED.

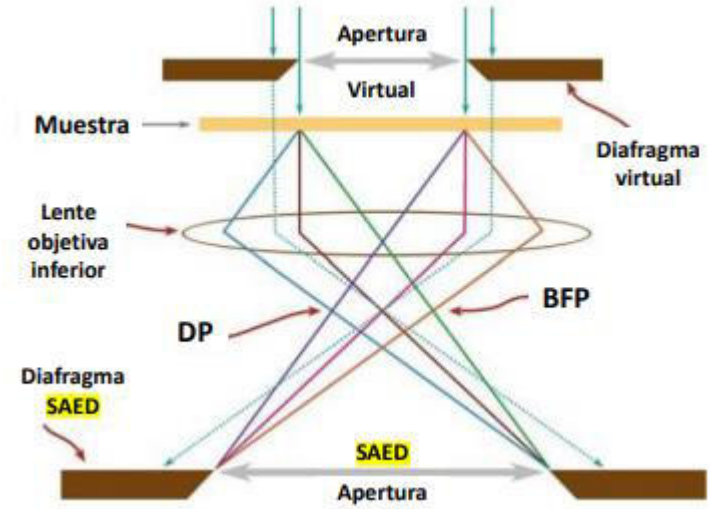

Figura 12 Esquema SAED. [35]

El equipo utilizado para la caracterización TEM fue un microscopio electrónico de transmisión FEI-Titan G2 80-300 ubicado en Centro de Investigación en Química Aplicada, ubicado en la ciudad de Saltillo, Coahuila.

3.2.5 Fisisorción con nitrógeno (BET y BJH)

La técnica de fisisorción de gases es la más usada en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. El fundamento de BET (Brunauer, Emmett y Teller), consta principalmente del cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso el gas de interés, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa. El principio es, que al ponerse en contacto un gas

con la superficie de un sólido se llega al equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Hay seis isotermas de adsorción estándares para gases en sólidos como se muestra en la Figura 13. El tipo I, se asocia con sólidos microporosos que tienen superficies externas pequeñas. El tipo II, es la forma normal de una isoterma obtenida con un material adsorbente no poroso o macroporoso. Este tipo de isoterma representa una adsorción monocapa-multicapa. El tipo III, no es muy común, pero hay un número de sistemas que dan isotermas con curvatura gradual. Indica interacciones adsorbato-adsorbentes débiles. El tipo IV, se caracteriza por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isotermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales. Una isoterma tipo V no es común. Está relacionada a la isoterma tipo III en donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos. Una isoterma tipo VI, donde la forma de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa una adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa.[33]

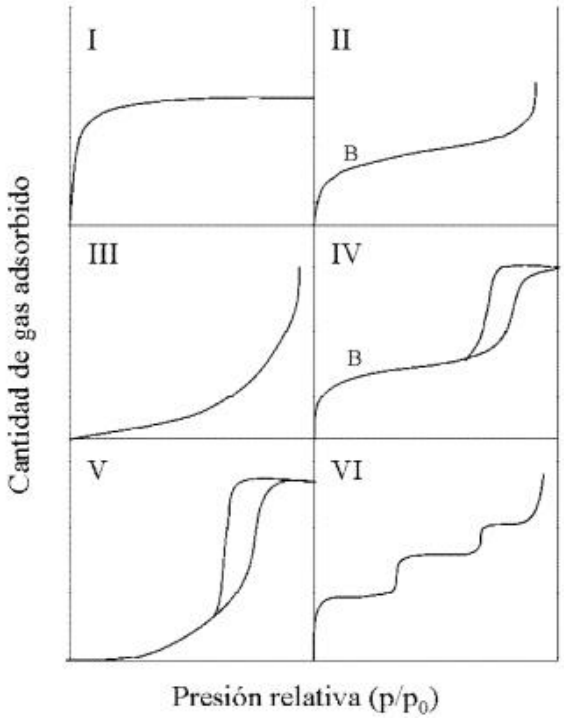

Figura 13 Isotermas de adsorción. [33]

La teoría BET está basada en la teoría desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y esta explica que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Para un buen estudio, se requiere tener en cuenta las consideraciones generales de la teoría BET, que son:

• Todos los sitios tienen la misma energía superficial, por lo que, no existen sitios preferenciales de adsorción.

• No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.

• Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Por otro lado, el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) es un método muy utilizado para el cálculo de distribuciones de tamaños de poro en el rango de los mesoporos (2-50 nm). El análisis de BJH también se puede emplear para determinar el área de poro y el volumen de poro específico usando técnicas de adsorción y desorción. Esta técnica caracteriza la distribución del tamaño de los poros independientemente del área externa debido al tamaño de las partículas de la muestra.

El equipo empleado para las mediciones BET fue un equipo de fisisorción de nitrógeno MICROMERITICS TriStar II Plus en el laboratorio para la sustentabilidad de los procesos del petróleo de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

3.3 Técnicas electroquímicas

3.3.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría es una técnica electroquímica usada para aplicar un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una solución que contiene alguna sustancia electroactiva y así se mida la intensidad de corriente que circula por este electrodo. La voltamperometría cíclica es de las más empleadas para estudiar mecanismos de reacción ya que aporta información destacada acerca de los procesos redox. En dicho estudio, la variación de la corriente en un electrodo estacionario es provocado por una señal de potencial de forma triangular así como se ilustra en la Figura 14, esta señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica en

la que se basa el método.[24] El potencial se varía linealmente primero de potenciales menores a potenciales mayores, a una cierta velocidad de barrido, cuando se llega al valor máximo, el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original. Los ciclos de excitación se repiten varias veces y los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de inversión. [34]

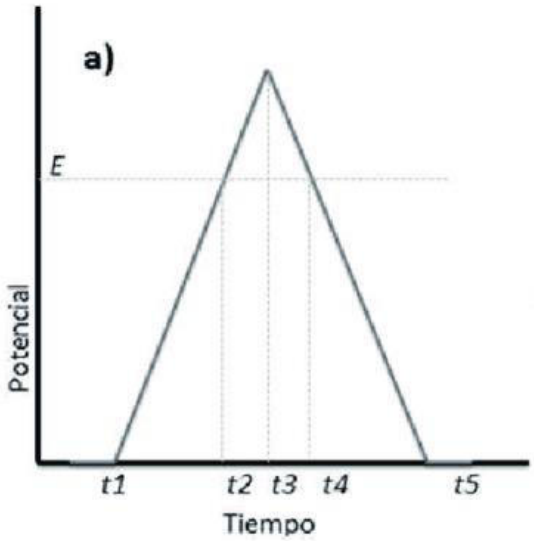

Figura 14 Señal de potencial en voltamperometría cíclica. [34]

3.3.2 Voltamperometría de barrido lineal

El mecanismo de funcionamiento de la voltamperometría de barrido lineal es que se mide la corriente en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La oxidación o la reducción de la muestra son registrados como un pico en la señal, en el potencial al cual la especie comienza a oxidarse o reducirse, de eso depende su comportamiento. Las curvas de polarización muestran la

dependencia entre el potencial del electrodo (E) y la intensidad de corriente (i), graficadas como; i vs. E como se muestra en la Figura 15. Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial y así sucesivamente este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Otra forma de determinar la relación i-E es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente, gracias a esta técnica se puede determinar a qué potencial se empieza a llevar a cabo una reacción, o también que densidad de corriente es generada al aplicar un potencial especifico. [35] La información proporcionada por esta técnica es sumamente indispensable para conocer el comportamiento electroquímico del electrocatalizador, así como también para cuantificar la suma de las resistencias presentes en el sistema. Con esta técnica y bajo ciertos cálculos, se puede obtener la pendiente de Tafel de acuerdo con los datos obtenidos graficando el sobrepotencial del material contra el logaritmo base 10 de la densidad de corriente (η vs log densidad de corriente).

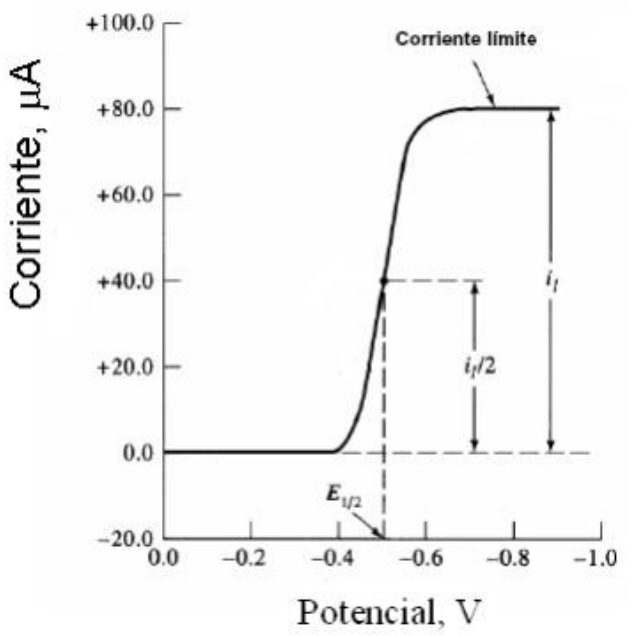

Figura 15 Representación gráfica de voltamperometría lineal de barrido de la reacción de una muestra. [35]

3.3.3 Pendiente de Tafel

La ecuación de Tafel es una ecuación en cinética electroquímica que relaciona la velocidad de una reacción electroquímica con el sobrepotencial. La ecuación de Tafel se dedujo primero experimentalmente y luego se demostró teóricamente. La pendiente de Tafel, lleva el nombre del químico suizo Julius Tafel, quién descubrió que existe una relación exponencial entre la corriente aplicada en una superficie del platino, el potencial y viceversa. Esto es conveniente de graficar el potencial frente al algoritmo y suele expresarse en unidades de mV/dec debido a que hace referencia a que se toma una sección (década) de la pendiente, tal como se ilustra en la Figura 16.

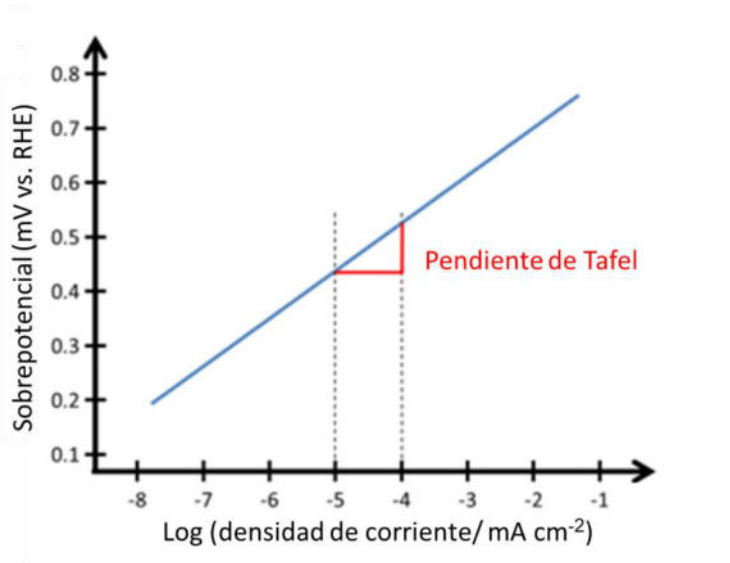

Figura 16 Gráfico representativo de Pendiente de Tafel. [35]

3.4 Evaluación de la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER)

Con el fin de observar el comportamiento electroquímico y el sobrepotencial necesario para llevar a cabo la reacción de HER, se realizaron análisis electroquímicos con el material obtenido mediante un potenciostato de la marca BioLogic VMP3. Este equipo se encuentra ubicado en el laboratorio de materiales II en el posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

3.4.1 Preparación del electrodo

Una vez sintetizado el VS_2 se procedió a la preparación del electrodo. Se pesó 4 mg de VS_2, los cuales fueron dispersados en una solución 1:1 de 500 µl de etanol y 500 µl de agua destilada y adicional 30 µl de nafión. Toda la mezcla fue colocada en un baño de ultrasonido durante 1 h. Una vez transcurrido ese tiempo, se tomó 5 µl de la mezcla para depositarlo gota a gota sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (3 mm de diámetro) el cual fue empleado como el electrodo de trabajo. Al colocar cada gota esta se dejó secar a 80 °C en un horno de vacío durante 15 min formando un área de 0.0706 cm^2 de material depositado.

Para cada nueva medición es indispensable limpiar el electrodo con agua destilada, así como pulir la superficie de este con alúmina realizando movimientos circulares sobre un pedazo de tela suave.

3.4.2 Armado de la celda

Para el armado de la celda, previamente se lavó un vaso de precipitado de 100 ml, con una solución de peróxido de hidrogeno al 30% y ácido sulfúrico concentrado durante 2 horas. Se montó una celda de 3 electrodos, la cual se muestra en la Figura 17. Esta consta de un vaso de precipitado con una tapa con 3 orificios en donde se insertan los electrodos a utilizar bajo una distancia apropiada, con la finalidad de que estos no se toquen entre sí y la reacción se lleve a cabo correctamente. Los electrodos utilizados como electrodo de referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo fueron un electrodo de Ag/AgCl con una solución de KCl saturada, un alambre de Pt y un electrodo de carbón

vitreo, respectivamente. Estos fueron sumergidos en una solución de H_2SO_4 preparada al 0.5 M como electrolito. La cual, se burbujeó con N_2 para mantener una atmósfera inerte.

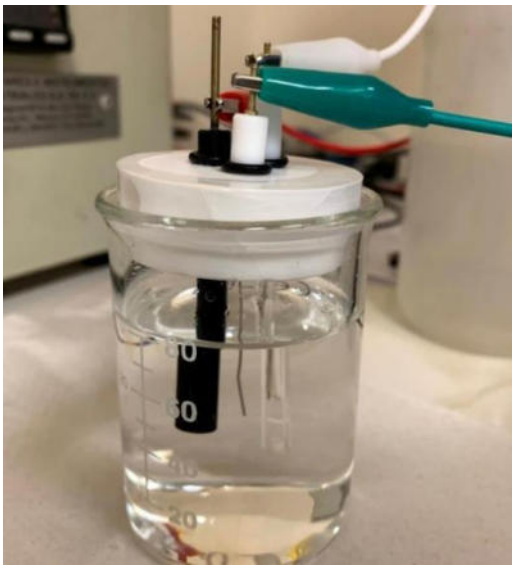

Figura 17 Celda electroquímica

Se corrió una voltamperometría cíclica de -2.5 V a 2.5 V a una velocidad de 5 mV/s esto para corroborar que en la voltamperometría no aparezca algún evento ajeno para el que fue programado, así como para cerciorarse que el electrodo se encontrara limpio.

Para la técnica de LSV, se realizó un barrido de potencial en el rango de 0 V hasta -1.2 V vs. RHE, a una velocidad de 5 mV/s. Para observar la estabilidad del desempeño del material sintetizado para la producción de H_2, se realizaron 10 ciclos mediante voltamperometría cíclica en una ventana de potencial 1.8 V a -1.0 V vs RHE, a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Se calculó la densidad de corriente considerando el área del electrodo (J=corriente/área del electrodo). El

potencial fue referenciado al electrodo de hidrógeno reversible (RHE) por sus siglas en inglés, de acuerdo con la ecuación 13, donde; RE es el electrodo de referencia en este caso, Ag/AgCl (0.21 V) y el pH se desprecia debido a que la concentración de protones es $[H^+]$ = 0.1 M. Por lo que, -log $[H^+]$ el pH será -log (1) = 0.

$$E\ (\mathrm{RHE}) = \mathrm{RE} + 0.0591 * \mathrm{pH} \qquad \textit{(Ecuación 13)}$$

Para la medición del platino de forma comparativa con el material sintetizado, se realizaron las mismas mediciones bajo las mismas condiciones, utilizando aquí un electrodo de platino como electrodo de referencia.

3.5 DISPOSICIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE RESIDUOS

La disposición de todos los residuos, tanto sustancias químicas como material desechable, generados a lo largo de este trabajo se hizo de acuerdo con la normativa vigente de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

Tabla 3. Disposición y cuantificación de residuos generados

Residuos	Colector	Cantidades
Residuos de soluciones alcalinas pH= 6-8, soluciones de sales inorgánicas, ácidos y bases inorgánicos	A	2 L
Residuos de sólidos y sales inorgánicos	B	8 g
Residuos de solventes orgánicos no halogenados	C	300 ml
Guantes de plástico, papel y toallas impregnadas con reactivos	Basura industrial	20 piezas
Frascos de reactivos vacíos o material dañado o quebrado.	Vidrio	0

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de VS_2

De acuerdo con las síntesis realizadas y las diversas técnicas empleadas en este trabajo, tales como, sonoquímica mediante baño de ultrasonido y sonotrodo. Síntesis hidrotermal en diferentes medios de reacción, así como la técnica hidrotermal asistido por baño de ultrasonido. En las siguientes secciones se detallan los resultados y discusiones de cada una de las técnicas que fueron realizadas con la finalidad de obtener el VS_2 en la fase 1T deseada para aplicación en la HER.

4.1.2 Síntesis vía ultrasonido

4.1.2.1 Baño ultrasonido

En este proyecto se propuso trabajar la técnica de baño ultrasónico, de manera única y también combinada con síntesis hidrotermal a condiciones más suaves, es decir, utilizando una potencia baja de 70 W proporcionada por el equipo empleado, así como una frecuencia más baja de 40 kHz, esto con la finalidad de reducir el gasto energético en la reacción. Ya que, de acuerdo con la literatura [11], anteriormente se han reportado algunas síntesis de TMDC's únicamente con la técnica sonoquímica y estas generalmente han sido con potencias y frecuencias más altas tales como 200 W y 50/60 kHz, respectivamente. Por lo que la propuesta de implementar una reducción del gasto energético en este trabajo

inicialmente fue un buen aporte a la ciencia. Sin embargo, debido a la baja potencia del equipo utilizado, la obtención de un precipitado no fue posible en este tipo de síntesis donde únicamente se empleó el baño ultrasónico para la formación de VS_2. Por consiguiente, no hubo ningún tipo de caracterización bajo esta condición.

4.1.2.2 Ultrasonido por sonotrodo

En esta prueba a comparación de las síntesis mediante baño ultrasónico, sí hubo formación de precipitado, por lo que, fue posible su caracterización por DRX, sin embargo, este no presentó ninguna señal relevante característica de VS_2, más bien se obtuvo un material amorfo, lo cual no asegura la formación de VS_2. De esta manera no es útil en función de la aplicación para la HER. Lo que se pudo apreciar para esta síntesis fue que a una alta potencia (100.1 W que corresponde al 77% de la potencial total del equipo) y con el sonotrodo directamente inmerso en la solución, dicha mezcla empezó a burbujear, esto debido a que la temperatura de la totalidad de la solución igualó al punto de ebullición de esta misma a esa presión, por lo que fue necesario bajar la potencia a 80.6 W con una amplitud del 62%. La temperatura se mantuvo constante durante toda la reacción a 50 °C. La muestra se observó y se notó oxidada al paso de 10 días cambiando la coloración de verde a azul, esto se atribuye a que el vanadio cuenta con diferentes estados de oxidación y este pasó de V^{+3} a un V^{+4}.

4.1.3 Síntesis hidrotermal

4.1.3.1 Medio etilenglicol: Agua (1:1)

Se realizó la síntesis en medio etilenglicol (EG): Agua con la intención de estudiar el comportamiento del VS_2 en este medio. La presencia de EG ayuda a separar las capas y promover una buena morfología que contribuya en la HER. [26]

Una vez preparada la solución esta se dejó envejecer durante 10 días antes de ingresarlo al reactor hidrotermal. El vanadio pasó de su estado de oxidación V^{+3} a V^{+4} después del envejecimiento de 10 días, cambiando el color de la solución de verde a azul. En este caso, se realizó la síntesis a 200 °C / 24 h sin embargo, bajo esta condición no fue posible la obtención de la fase hexagonal VS_2.

4.1.3.2 Medio acuoso

De acuerdo con la literatura, [10] la baja viscosidad del agua favorece la difusión y la solubilidad del precursor. Por esta razón, con la intención de tener una síntesis base en la que no hubiera más que agua en el medio de reacción para los reactivos, se realizó una síntesis en medio acuoso.

Al momento de disolver los reactivos no se presentó mayor problema, sin embargo, al agregar la TAA, esta normalmente al reaccionar con el NH_4VO_3 toma una coloración oscura, pero en este caso no fue así, más bien se presentó una solución transparente la cual fue sometida al tratamiento térmico, obteniendo un polvo oscuro, sin embargo, no se dio la formación del compuesto. En el análisis

de DRX no se observaron señales características de VS_2 de acuerdo con las fichas reportadas comúnmente.

Por lo que de esta manera se decidió agregar un agente amoniacal para las siguientes formulaciones ya que impulsa a que los grupos funcionales -NH_2 (grupo amino) y SH- (grupo bisulfuro) reaccionen con los iones V que se disocian de NH_4VO_3 para formar complejos V-S. [6]

4.1.3.3 Medio amoniacal

Se ha reportado que el uso de hidróxido de amonio ayuda en la morfología del compuesto formando VS_2 con intercalación de NH_4OH evitando de esta forma el apilamiento de estructuras. Por este motivo, se optó por realizar una síntesis que incluyera NH_4OH en el medio de reacción en donde se alcanzó un pH de 10. Se emplearon temperaturas de 160, 180 y 200 °C, respectivamente en donde por medio del análisis de DRX se observó que a mayores temperaturas se presenta mayormente la formación de óxidos e impurezas que dañan la fase 1T-VS_2, (Figura 23). Utilizando temperaturas de 160 °C mínimo a 180 °C como máximo es que se obtiene la fase hexagonal deseada. Sin embargo, para esta metodología emplear una temperatura de 160 °C benefició la cristalinidad del compuesto. Por lo que esta condición fue de gran ayuda como base de partida para realizar la experimentación de síntesis hidrotermal en medio amoniacal asistida por ultrasonido.

4.1.4 Hidrotermal asistido por baño de ultrasonido

Mediante los resultados de las caracterizaciones estructurales y morfológicas se observa que a las temperaturas de 160 y 180 °C para la realización de la técnica hidrotermal asistido por baño de ultrasonido si hubo una gran mejoría en la formación del compuesto a nivel estructural, esto inclusive, al emplear bajas potencias en el baño de ultrasonido utilizado para la dispersión de los reactivos. Gracias a la sonicación de la técnica ultrasónica se introdujo energía a la solución y de esta forma se obtuvo una notable mejoría en la transferencia de masa haciendo que los precursores reaccionaran mejor entre sí. Asimismo, mediante SEM se supo que con la síntesis hidrotermal se obtuvo un material más cristalino obteniéndose una morfología nanolaminar. La realización por separado de cada una de estas técnicas presentó resultados comparables. Sin embargo, con la fusión de estas dos técnicas (hidrotermal asistido por ultrasonido) presentó una gran mejoría ya que fue posible obtener la fase hexagonal 1T-VS_2, otorgándole buena cristalinidad y una morfología única que mejoró de manera considerable la aplicación para HER debido a su exposición de bordes en la estructura. Todo lo anterior mencionado fue logrado con un gasto energético menor debido al uso de bajas potencias durante la reacción. Con esta técnica se obtuvo la fase 1T-VS_2.

Finalmente, gracias al análisis comparativo que se llevó a cabo en las síntesis mediante método hidrotermal, ultrasonido e hidrotermal asistido por baño de ultrasonido, se puede observar en los resultados que la mejor metodología de

síntesis fue la de hidrotermal en medio amoniacal asistido por ultrasonido utilizando como precursores NH_4VO_3 y TAA en la relación molar de 1:5, respectivamente, a una temperatura de 160 °C y 20 horas de reacción. Por lo que, a continuación, se presenta la propuesta del mecanismo de reacción del VS_2.

4.2 Mecanismo de reacción VS_2

La reacción entre el metavanadato de amonio (NH_4VO_3) y la tiocetamida (C_2H_5NS) como precursores conduce a la formación de VS_2, por lo que se presenta la propuesta de dicha reacción en las ecuaciones 14 y 15:

$$NH_4VO_3 + C_2H_5NS + O_2 \rightarrow VS_2 + CO_2 + NH_3 + H_2O \qquad \textit{(Ecuación 14)}$$

$$4NH_4VO_3 + 8C_2H_5NS + 15O_2 \rightarrow 4VS_2 + 16CO_2 + 12NH_3 + 10H_2O \qquad \textit{(Ecuación 15)}$$

Donde, se puede apreciar que se generan moléculas de hidróxido de amonio y agua como subproductos y solvente de la solución, respectivamente. Los cuales son eliminados a la hora de los lavados y la centrifugación del material.

4.3 Caracterización estructural y morfológica

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización estructural, morfológica y electroquímica de la mejor ruta de síntesis para la obtención de VS_2 en su fase hexagonal, así como la discusión de resultados cada una de estas técnicas.

4.3.1 Difracción de rayos- X (DRX)

Mediante la técnica DRX fue posible observar los difractogramas de los productos obtenidos por las diferentes rutas de síntesis. Para el caso de la síntesis vía ultrasonido tanto por sonda como por baño de ultrasonido no fue posible la obtención de la fase ya que el material obtenido por este medio resultó amorfo debido a falta de potencia en el equipo empleado en el cual se llevó a cabo la reacción.

Para el caso de síntesis hidrotermal convencional se muestran los difractogramas en la Figuras 18, 19, 20, en los diferentes medios de reacción; etilenglicol: agua (1:1), acuoso y amoniacal a temperaturas variables, respectivamente.

Para el caso de la Figura 18 se registraron algunas señales de VS_2 con la ficha asignada a JCPDS 01-089-1640 en 2θ a los ángulos 35.7° y 45.2° que corresponden a los planos (0 1 1) y (0 1 2). Sin embargo, se presentaron también impurezas, así como óxidos en la fase V_3O_7 indexados con la ficha JCPDS-00-018-1453 en los ángulos 30.2° y 50.0°. También la fase V_2O_5 con una señal en 63.6° en el plano (0 3 0) que no permitieron obtener la fase 1T-VS_2 en su totalidad.

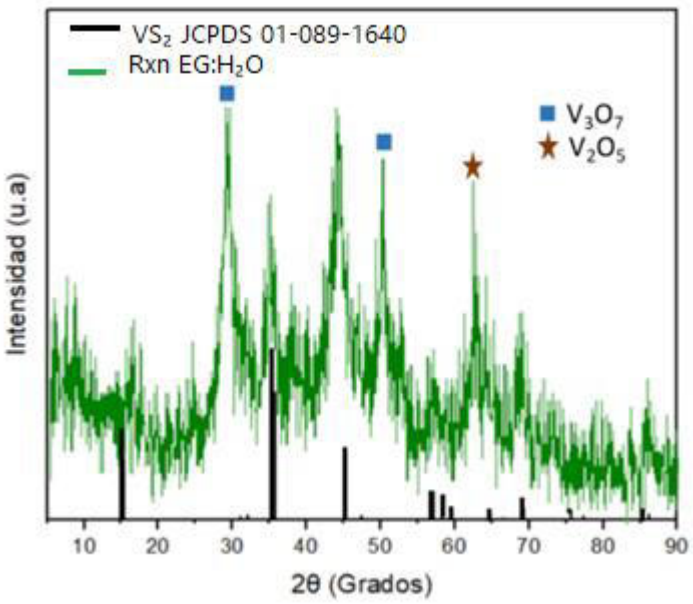

Figura 18 Difractograma obtenido mediante síntesis hidrotermal a 200 °C / 24 h en medio Etilenglicol: Agua

Tal es el mismo caso para la síntesis hidrotermal en medio acuoso en la Figura 19, donde se puede apreciar que los señales se desplazan a la izquierda, esto sucede debido al espaciado interplanar, lo cual normalmente ocurre a bajos ángulos de 2*θ*. También algunas señales se atribuyen a la formación de óxidos en la fase V_3O_7 indexados con la ficha JCPDS-00-018-1453 en los ángulos 28.3°, 43.3°y 48.9°. Así mismo se indexó V_6O_{13} con la ficha JCPDS-01-072-1278 en los ángulos 61.9° y 69.2°. Con esto podemos notar que mediante el método hidrotermal se pueden obtener compuestos que normalmente se obtienen a mayor temperatura, tal es el caso de la fase V_6O_{13} que se obtiene a 250 °C. [36] . Sin embargo, para este caso esos compuestos se consideran como impurezas al no obtener únicamente VS_2.

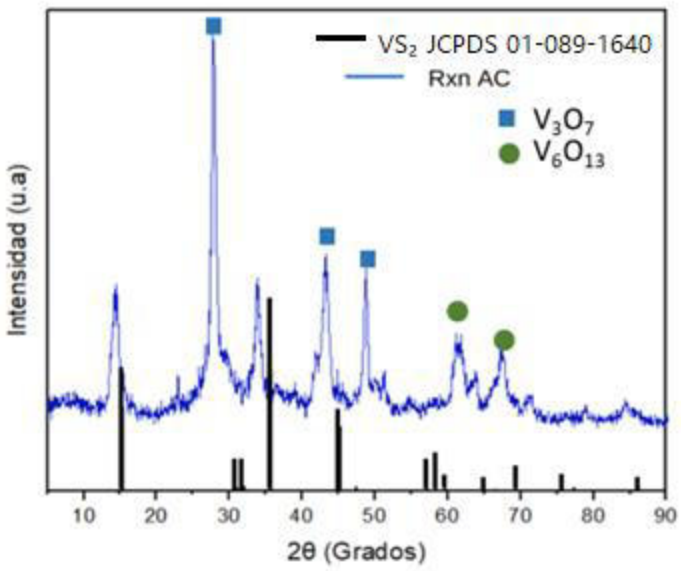

Figura 19 Difractograma obtenido mediante síntesis hidrotermal a 160 °C / 24 h en medio acuoso

De acuerdo con la Figura 20, se muestran los patrones DRX de la síntesis hidrotermal en medio amoniacal realizadas a diferentes temperaturas.

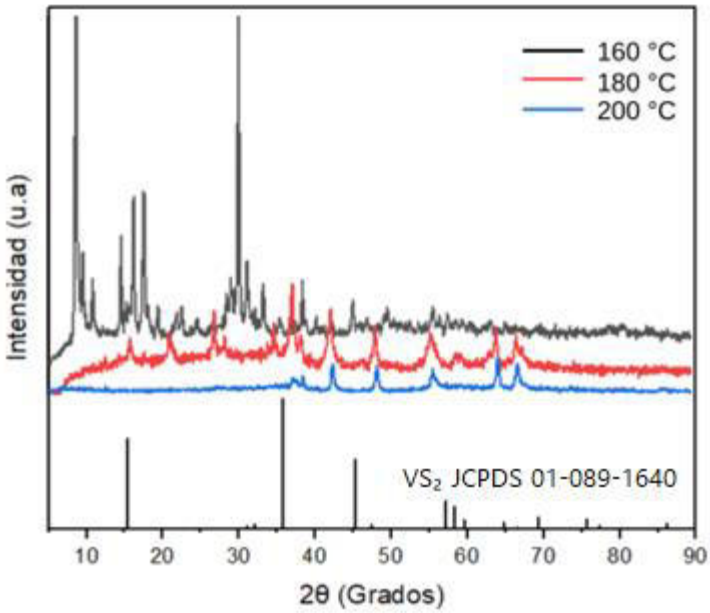

Figura 20 Difractogramas obtenidos mediante síntesis hidrotermal en medio amoniacal a diferentes temperaturas

Se puede apreciar en la Figura 21 que las condiciones de reacción a 180 °C durante 20 h pudieran semejarse a la fase 1T-VS_2, sin embargo, se originó la presencia de la fase VO_2. (JCPDS-01-071-4821) en los ángulos 27.7° y 42.1° en 2θ, que corresponden a los planos (1 1 0) y (1 1 1), respectivamente.

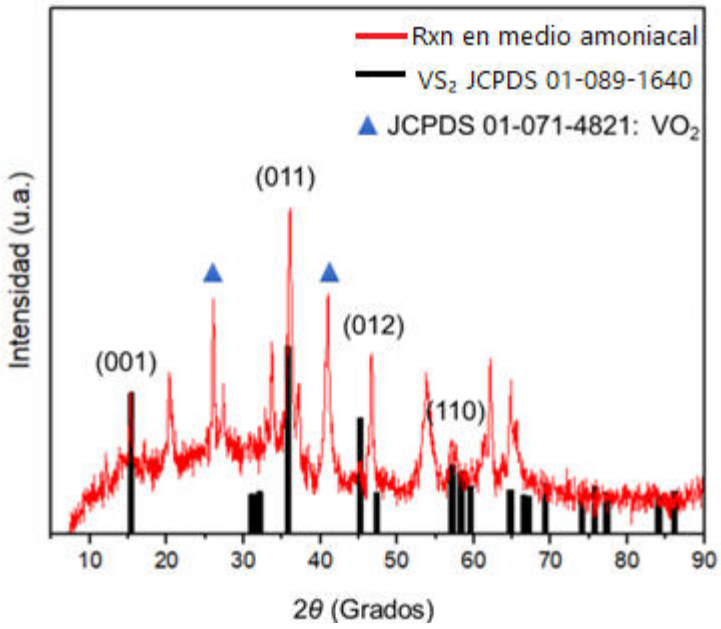

Figura 21 Difractograma obtenido mediante síntesis hidrotermal a 180 °C / 20 h en medio amoniacal

La explicación a que se dé la formación de óxidos en la síntesis de VS_2 es que, en los TMDC's los electrones ingresan a un orbital electrónico de la capa interna, lo cual, aumenta el efecto de protección entre el electrón orbital y el núcleo de un átomo. En consecuencia, disminuye la carga nuclear efectiva y a su vez debilita la energía de ionización. El vanadio puede presentar este tipo de comportamiento en la síntesis debido a sus diversos estados de oxidación formando óxidos binarios. El dióxido de vanadio (VO_2) es único entre estos óxidos debido a los cambios abruptos en su estructura cristalina que generalmente siguen a la transición de fase alrededor de los 68 °C, aunque se estima que la formación de la fase VO_2 domina en el rango de temperatura de 150 a 200 °C.[36]

Por otra parte, mediante el uso de una técnica hidrotermal asistida por baño de ultrasonido fue posible bajar la temperatura de 180 °C a 160 °C y además obtener así la fase 1T-VS_2.

En la Figura 22 se muestra el difractograma obtenido mediante el uso de esta técnica. Las señales características de 1T-VS_2 en su fase hexagonal fueron perfectamente indexadas de acuerdo con la tarjeta JCPDS-01-089-1640 en 2θ a los ángulos 15.38°, 35.74°, 45.23°, 57.14° con sus planos (001), (011), (012) y (110), respectivamente.

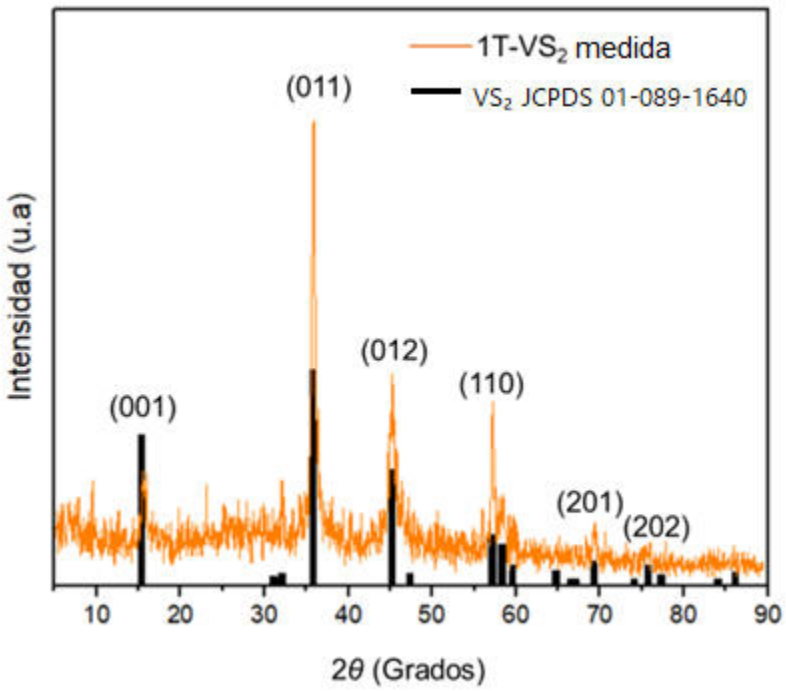

Figura 22 Difractograma de VS_2 obtenido mediante la técnica hidrotermal en medio amoniacal asistido por baño de ultrasonido a 160 °C / 20 h.

Mediante la síntesis hidrotermal asistida por baño de ultrasonido con condiciones de reacción de 160 °C a 20 h, mejoró notablemente la cristalinidad y morfología

del material, obteniéndose así la fase deseada 1T-VS_2 para la aplicación en la HER.

Experimentalmente se alcanzó un pH de 10 y los grupos amino (NH_2) reaccionaron con los iones de V que se disociaron del precursor NH_4VO_3 en el reactor donde fue llevada a cabo la reacción, para formar complejos V-S seguido de la formación de VS_2. El llevar a cabo la síntesis en medio amoniacal ayudó a exfoliar las capas del material y poder así obtener una superficie más expuesta que contribuyera a la aplicación en la HER.

Se alcanzó un tamaño de cristalito de ~24 nm obtenido mediante el ancho medio de pico con la ecuación de Paul Scherrer en la ecuación 16.

$$\beta = \frac{K\lambda}{Lcos\ \theta} \qquad \textit{(Ecuación 16)}$$

Donde, λ es la longitud de onda (1.54 Å), θ es el ángulo de Bragg (este valor se tomó de la señal más intensa del difractograma VS_2 obtenido), L es el tamaño aparente de la partícula que corresponde a la altura de columna promediada en volumen (L_{Vol}), β es la anchura a media altura del pico expresada en radianes ($6.9x10^{-3}$) y K es la constante de Scherrer (0.9), esta depende de la forma del cristalito y del método utilizado para calcular el tamaño. La aproximación de Scherrer es empleada para la estimación del tamaño promedio de partícula de forma habitual, especialmente para partículas nanométricas pequeñas.

4.3.2 Espectroscopía Raman

Mediante el estudio de Raman se pudo confirmar la presencia de la fase 1T de VS_2 sintetizado en medio amoniacal mediante la síntesis hidrotermal asistida por baño de ultrasonido. Se observa que la muestra del material VS_2 presenta cuatro bandas características Raman, de las cuales, dos de ellas ubicadas a 133.5 y 186.9 cm^{-1} son atribuidas a la dispersión de vibración de 1T-VS_2.[1,6] marcadas con asterisco rojo en la Figura 23. Las dos bandas siguientes a 275.3 y 401.8 cm^{-1} asignados a E_g y A_g respectivamente corresponden a los modos de vibración simétrica en el plano y fuera del plano del enlace V/S.

En el año 2017, Xiaofan Chen *et. al* [7], Junjun Zhang *et. al* [16] . Y así mismo Ganesan Mohan Kumar *et. al* [1] en el año 2019, reportaron valores muy similares para nanoestructuras VS_2.

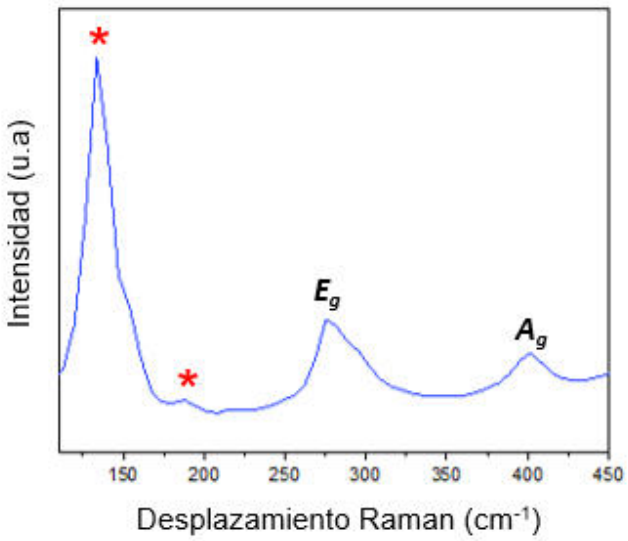

Figura 23 Espectroscopía Raman VS_2 obtenido mediante la síntesis hidrotermal en medio amoniacal asistida por baño de ultrasonido.

4.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El material obtenido se caracterizó por SEM. La Figura 24 muestra la morfología general de VS_2, donde claramente se observa que este resultó ser morfológicamente uniforme. Las Figuras 25 y 26 muestran los resultados de las micrografías realizadas en resolución media y alta, respectivamente. Mediante la síntesis hidrotermal asistida por ultrasonido en medio amoniacal, se obtuvo una morfología nanolaminar que en su conjunto integran una microestructura esférica en forma de flor, la cual está ensamblada por cúmulos de estructuras nanoláminares. Dentro de los resultados se obtuvo un diámetro de 8-12 µm para las nanoflores. El tamaño promedio de lámina es de aproximadamente de 2-4 µm de ancho y ~30 nm de espesor.

Xiaofan Chen *et al.* [6] en el año 2018, reportaron que con una estructura estable como la nanoflores se puede proporcionar mayor estabilidad al material y este pueda ser empleado para fines electroquímicos. Por lo que, la morfología obtenida en este proyecto resultó ser favorable ya que la actividad catalítica de las nanoestructuras VS_2 depende en gran medida de la estructura y configuración de los bordes. Con esta estructura, todos los sitios de borde catalíticos activos están expuestos, lo cual es la ventaja crítica para mejorar las propiedades de HER.

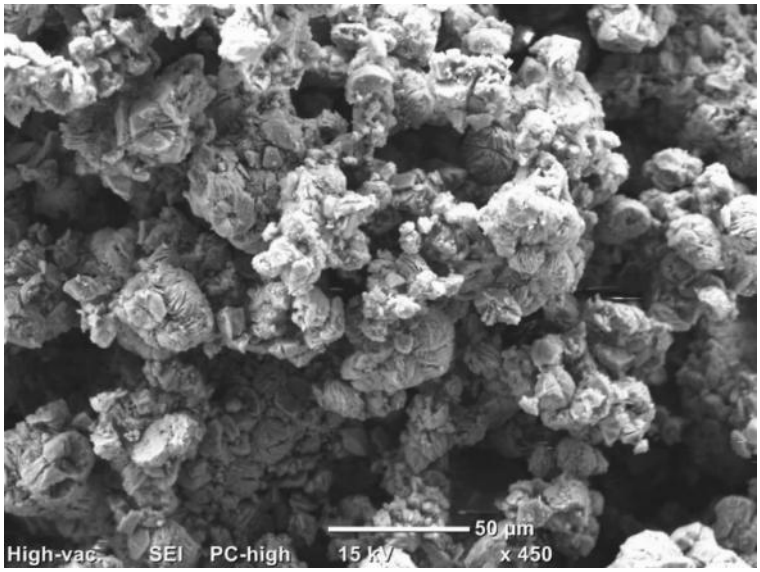

Figura 24 Morfología general de VS_2

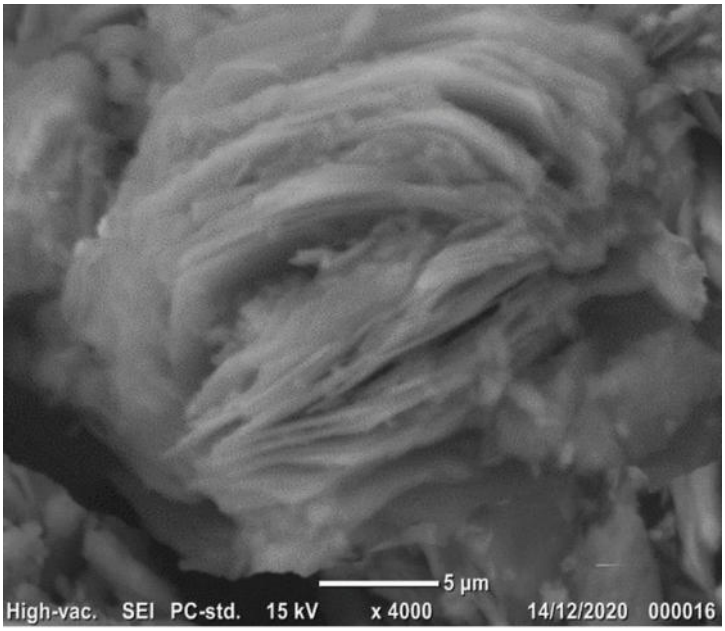

Figura 25 Micrografía SEM VS_2 mediante la síntesis hidrotermal en medio amoniacal y asistido por ultrasonido resolución media

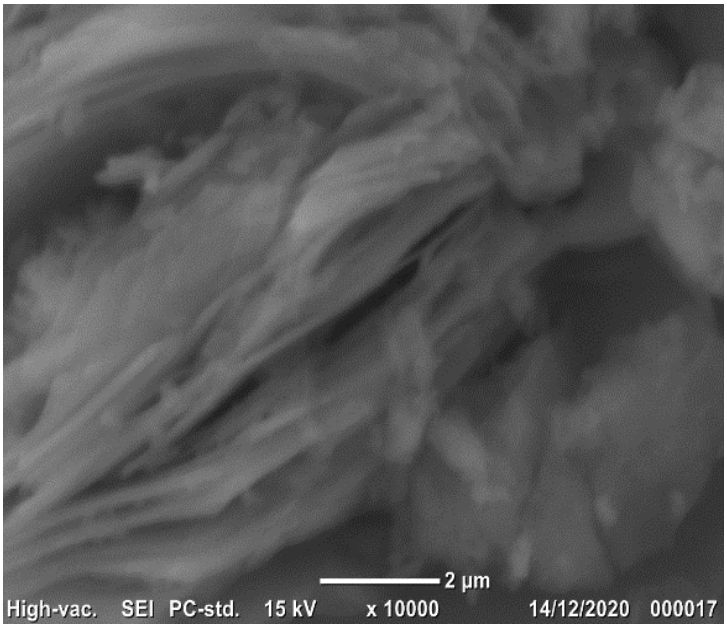

Figura 26 Micrografía SEM de VS_2 mediante la síntesis hidrotermal en medio amoniacal y asistido por ultrasonido resolución alta

Además, se llevó a cabo el análisis de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), tal como se muestra en la Figura 27. El espectro de EDS indica las señales características para el V en 0.510, 3.250, 4.952 y 5.398 keV. Para el S en 2.309 y 2.480 keV. Lo cual, concuerda con los datos reportados para los niveles de energía de cada elemento.

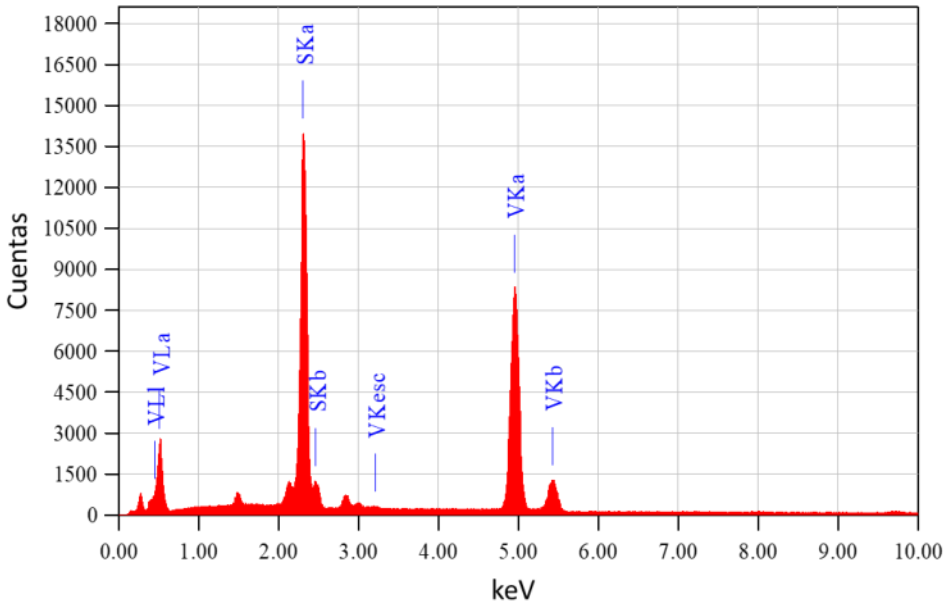

Figura 27 EDS de muestra VS_2

4.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en modo campo claro se muestra en la Figura 28. Con este análisis se confirma que las estructuras jerárquicas se construyen a partir de numerosas nanoláminas VS_2.

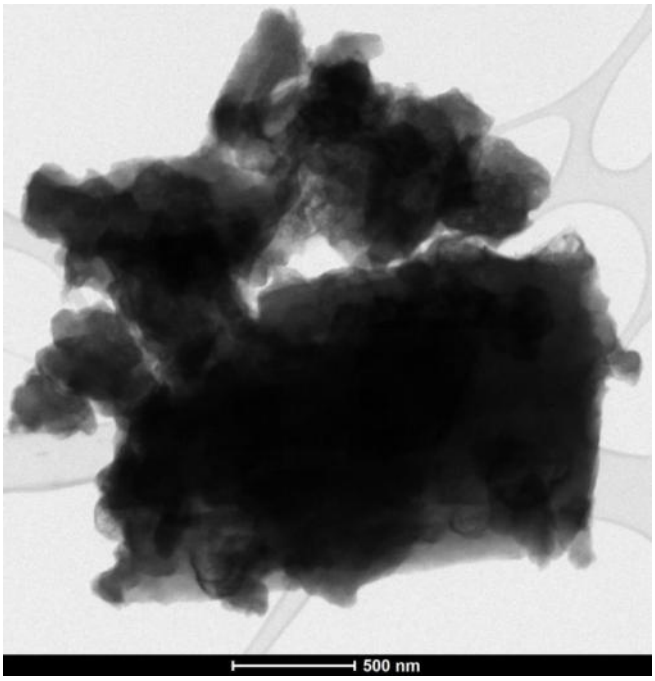

Figura 28 Muestra técnica campo claro VS_2

4.3.4.1 Difracción de electrones de área selecta (SAED)

La Figura 29 presenta una imagen TEM de una nanoplaca VS_2 plana y en la Figura 30 un patrón de difracción de electrones de área selecta correspondiente, el cual revela su naturaleza policristalina con anillos concéntricos

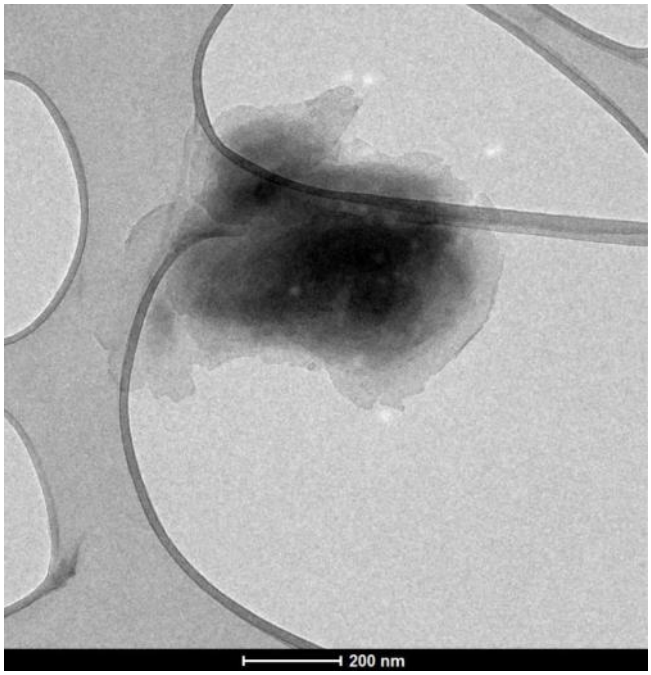

Figura 29. Imagen TEM de VS_2

La indexación de los anillos de Debye-Scherrer obtenidos, producto de los haces difractados por los planos atómicos de las nanopartículas iluminadas por el haz de electrones, nos muestra los espaciamientos interplanares de 2.877 Å que corresponde al plano (002) y 1.610 Å que corresponden al plano (110), marcados con línea azul y naranja, respectivamente, de la fase hexagonal del VS_2 reportado en la literatura con la ficha JCPDS-01-089-1640.

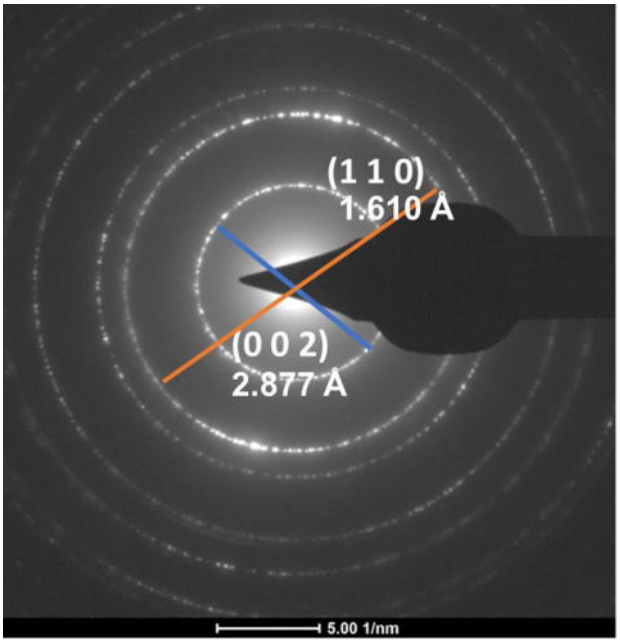

Figura 30 SAED VS_2

4.3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La Figura 31 de HRTEM muestra las nanoláminas de VS_2 con *d*-espaciado entre capas de ~0.573 nm, lo cual concuerda con el valor de VS_2 (0.575 nm) y que corresponde al plano (001) de la fase hexagonal de VS_2 reportado en la ficha JCPDS 01-089-1640.

Junjun Zhang *et al.* [16] en el año 2017, mediante un método solvotermal obtuvieron nanohojas de VS_2 y determinaron que el espaciado entre dos monocapas adyacentes es tan grande como 1.00 nm, correspondiente al espaciado interplanar expandido (001) a lo largo de la dirección del eje c y presenta una expansión de ~74% en comparación con la (0.575 nm) del prístino volumen VS_2.

Por lo que los valores aquí reportados resultan muy comparables y competitivos para VS_2.

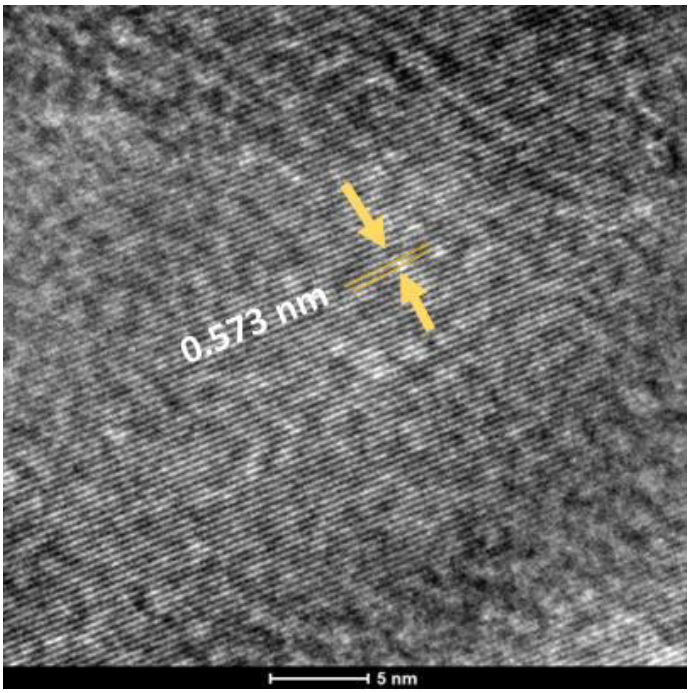

Figura 31 HRTEM de muestra VS_2

4.3.5 BET y BJH

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2, obtenidas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de la muestra VS_2 se presentan en la Figura 32 de la sección analizada. De acuerdo con la IUPAC, se obtuvo una isoterma tipo IV, la cual es la característica para un sólido mesoporoso y esta presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.[37]

El área superficial BET obtenida en este trabajo fue de 2.0184 m^2/g y un diámetro de poro promedio de 11.70 nm, este comportamiento es modelado mediante la ecuación de Kelvin (Ecuación 17), la cual relaciona la presión relativa del vapor en equilibrio con el radio de curvatura del menisco, la tensión superficial y el volumen molar. De esta ecuación, es posible calcular el radio mínimo de los poros en los cuales ocurre la condensación capilar.

$$\ln \frac{p}{p_{\mathrm{sat}}} = \frac{2\gamma V_{\mathrm{m}}}{rRT}, \qquad \textit{(Ecuación 17)}$$

VS_2 tienen una superficie BET pequeña, esto se atribuye al gran tamaño de las nanoláminas VS_2 obtenidas por el método hidrotermal.

El rendimiento HER de los electrocatalizadores se ve afectado no solo por el área de superficie, sino también por los sitios activos. El tipo de poro obtenido está en el rango de mesoporo (2-50 nm), esto indica que puede usarse para soportar nanopartículas con alta dispersión cuando es empleado como catalizador. Debido a que los mesoporos se suelen considerar como un excelente candidato para el soporte de catalizadores por la estructura porosa que presentan.

La distribución del tamaño de los poros, la estructura de los poros y la longitud de los poros tienen un gran impacto en el transporte de reactivos y productos durante las reacciones catalíticas. [38]

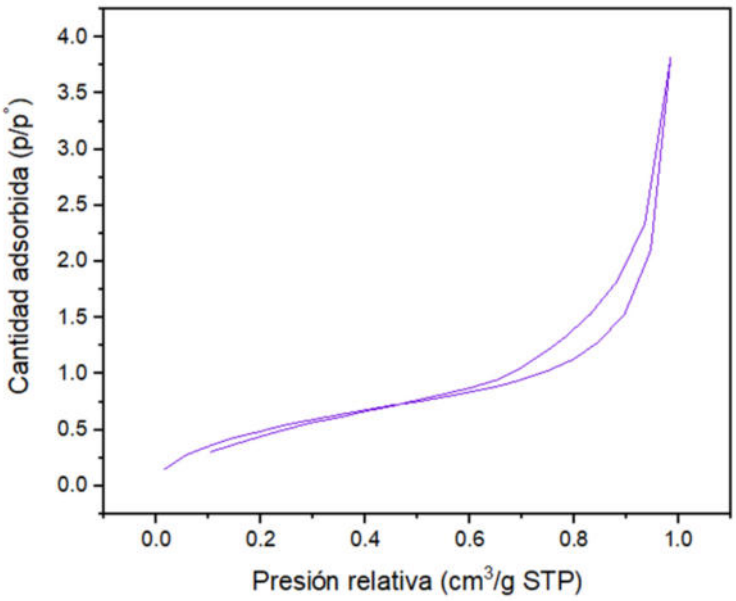

Figura 32 Estudio BET de VS_2

4.4 Técnicas electroquímicas

4.4.1 Voltamperometría lineal de barrido (LSV) y Tafel

Los resultados de las técnicas electroquímicas realizadas en este trabajo indican que el VS_2 sintetizado mediante el método hidrotermal asistido por ultrasonido, resulta ser un material potencial para la reacción electrocatalítica de HER.

Mediante la técnica LSV, se obtuvo un valor de sobrepotencial de 665 mV a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2, el resultado se muestra en la Figura 33. Así mismo, en la Figura 34 se muestra la pendiente de Tafel que fue de 226 mV/dec,

En la HER se requieren de bajos sobrepotenciales y de alta estabilidad, los TMDC's son buenos candidatos para la HER debido a su estructura S-V-S todos los sitios catalíticos están expuestos lo cual mejora las propiedades para HER.

Los S de VS_2 pueden servir como sitios activos para absorber y transportar el átomo de hidrógeno intermedio y su plano basal exhibe un rendimiento de auto optimización inusual ya que catalizan el desprendimiento de H^+.[7]

En este trabajo, el valor del sobrepotencial obtenido aún se considera alto en comparación con el sobrepotencial del Pt (54 mV). Sin embargo, en el año 2017 Xiaofan Chen *et al.*[6], mediante una síntesis hidrotermal sintetizaron nanohojas de VS_2 y encontraron valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de 979 mV y 133.7 mV/dec, respectivamente para su material. Por tanto, los valores que se obtuvieron en este proyecto para la HER son aún menores, 665 mV para sobrepotencial y 226 mV/dec en la pendiente de Tafel. Esto significa que se requiere un menor sobrepotencial para la obtención de hidrógeno. De manera que, los resultados obtenidos en este trabajo se consideran más eficientes electroquímicamente comparados con el valor anteriormente reportado.

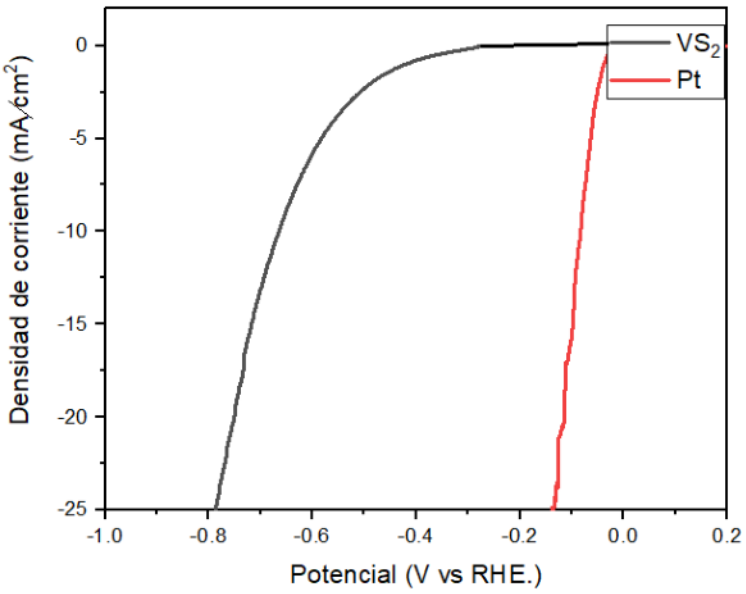

Figura 33 Curva de polarización VS_2

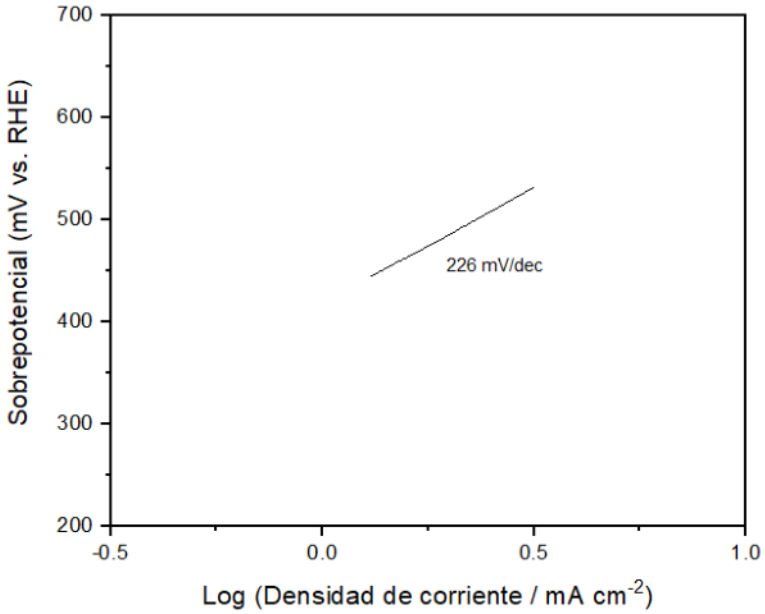

Figura 34 Sección pendiente de Tafel VS_2

5. CONCLUSIONES

Se obtuvo VS_2 en su fase hexagonal mediante el método hidrotermal asistido por ultrasonido en medio amoniacal partiendo de NH_4VO_3 Y TAA en una relación molar 1:5 a 160 °C durante 20 h. Este tipo de técnica combinada mejoró notablemente la cristalinidad del material. El análisis por DRX y espectroscopía Raman confirma la presencia de la fase 1T. Esta fase le otorgó estabilidad electroquímica al material. Mediante el análisis SEM se observó la morfología de VS_2 con una formación de cúmulos de estructuras nanolaminares. Dentro de los resultados se obtuvo un diámetro promedio de 8-12 µm para las nanoflores. El tamaño promedio de lámina es de aproximadamente de 2-4 µm de ancho y ~30 nm de espesor. De acuerdo con la literatura reportada los sitios de borde activos que presenta lo convierten en un buen candidato como electrocatalizador para su aplicación en la HER. Aunado a esto, el estudio BET y BHJ arrojó que se obtuvo un tamaño de poro promedio de 11.70 nm. Así mismo, conforme a la IUPAC, se obtuvo una isoterma tipo IV, lo cual representa a un material mesoporoso ideal para su uso electrocatalítico. Así mismo, en las pruebas electroquímicas realizadas en medio ácido al 0.5 M de H_2SO_4 se obtuvo un sobrepotencial de 665 mV a una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} y una pendiente de Tafel de 226 mV dec^{-1}. Estos valores resultan ser comparables y además competitivos con lo reportado hasta la fecha en cuanto a trabajos con TMDC's para la HER. Además, los resultados aquí obtenidos son de gran aportación como punto de partida para futuros experimentos.

6. TRABAJO FUTURO

Debido a la situación que acontece actualmente con la pandemia por el Covid-19 y a las restricciones en horarios en los laboratorios, se tomará el avance de esta investigación como referencia para realizar síntesis vía hidrotermal asistido por ultrasonido con la adición de una fuente de carbón. Esto, con la finalidad de mejorar los espacios interfaciales entre las capas obtenidas y así promover la liberación de burbujas H_2, de esta manera se contribuye notablemente las propiedades catalíticas de VS_2 reduciendo el valor de sobrepotencial e impulsa a la HER a ser aún más eficiente electroquímicamente.

7. REFERENCIAS

1. Kumar GM, Ilanchezhiyan P, Cho HD, Lee DJ, Kim DY, Kang TW. Ultrathin VS_2 nanodiscs for highly stable electro catalytic hydrogen evolution reaction. Int J Energy Res. 2020;44(2):811–20.

2. Sánchez Zambrano K, Universidad Santiago Cali F de I. Energía Renovable: Hidrógeno como Vector Energético. Especialización en Gerencia Ambiental y Desarrollo Sostenible Empresarial [Internet]. 2019;1–13. Available from: https://repository.usc.edu.co/bitstream/20.500.12421/681/1/Energía Renovable Hidrógeno.pdf

3. Körner A. Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells. In: Technical Annex, International Energy Agency (IEA). 2015. p. 1–29.

4. Martínez Pérez AM, Rosales Torres JA, Universidad Mariana. Evaluación de la eficiencia del hidrógeno en motores mediante el proceso de hidrólisis. Boletín Informativo CEI. 2007;6(1):97–102.

5. Cao X, Tang Y, Duus JOD, Chi Q. Engineering two-dimensional transition metal dichalcogenide electrocatalysts for water splitting hydrogen generation. Handbook of Ecomaterials. 2019;3:1845–73.

6. Chen X, Yu K, Shen Y, Feng Y, Zhu Z. Synergistic Effect of MoS_2 Nanosheets and VS_2 for the Hydrogen Evolution Reaction with Enhanced Humidity-Sensing Performance. ACS Appl Mater Interfaces. 2017;9(48):42139–48.

7. Wang J, Liu X, Liu Y, Yang G. Active pore-edge engineering of single-layer niobium diselenide porous nanosheets electrode for hydrogen evolution. Nanomaterials. 2019;9(5):1–12.

8. Wen Y. Synthesis and characterisation of metal dichalcogenide based nano materials. University of Exeter. 2014. p. 211.

9. Qu Y, Shao M, Shao Y, Yang M, Xu J, Kwok CT, et al. Ultra-high electrocatalytic activity of VS_2 nanoflowers for efficient hydrogen evolution reaction. J Mater Chem A Mater. 2017;5(29):1–18.

10. Liang H, Shi H, Zhang D, Ming F, Wang R, Zhuo J, et al. Solution Growth of Vertical VS_2 Nanoplate Arrays for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. Chemistry of Materials. 2016;28(16):5587–91.

11. Karthik R, Vinoth Kumar J, Chen SM, Sundaresan P, Mutharani B, Chi Chen Y, et al. Simple sonochemical synthesis of novel grass-like vanadium disulfide: A viable non-enzymatic electrochemical sensor for the detection of hydrogen peroxide. Ultrason Sonochem [Internet]. 2018;48:473–81. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.07.008

12. Ezeh CI, Tomatis M, Yang X, He J, Sun C gong, University of Nottinggham Ningbo. Ultrasonic and hydrothermal mediated synthesis routes for functionalized Mg-Al LDH: Comparison study on surface morphology, basic site strength, cyclic sorption efficiency and effectiveness. Vol. 40, Ultrasonics Sonochemistry. 2018. 341–352 p.

13. Siew Ng TY, Chew TL, Yeong YF. Synthesis of small pore zeolite via ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis. Mater Today Proc [Internet]. 2019;16:1935–41. Available from: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.071

14. Qu Y, Pan H, Kwok CT. Hydrogenation-controlled phase transition on two-dimensional transition metal dichalcogenides and their unique physical and catalytic properties. Sci Rep [Internet]. 2016 [cited 2022 Sep 10];6:1–13. Available from: doi.org/10.1038/srep34186

15. Zhou S, Ye Y, Li H. First Principles study of nanostructured VS_2 electrodes for Na-ion batteries. 2019 18th International Conference on Optical Communications and Networks, ICOCN 2019. 2019;1–3.

16. Zhang J, Zhang C, Wang Z, Zhu J, Wen Z, Zhao X, et al. Synergistic Interlayer and Defect Engineering in VS_2 Nanosheets toward Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. Small. 2018;14(9):1–10.

17. Das JK, Samantara AK, Nayak AK, Pradhan D, Behera JN. VS_2 an efficient catalyst for an electrochemical hydrogen evolution reaction in an acidic medium. Dalton Transactions. 2018;47(39):13792–9.

18. Huerta Flores AM, Torres Martínez LM, Moctezuma E, P.Singh A, Wickman B. Green synthesis of earth-abundant metal sulfides (FeS_2, CuS, and NiS_2) and their use as visible-light active photocatalysts for H_2 generation and dye removal. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018;0(0):1–14.

19. Haider WA, Tahir M, He L, Yang W, Minhas-khan A, Owusu KA, et al. Integration of VS_2 nanosheets into carbon for high energy density micro-supercapacitor. J Alloys Compd [Internet]. 2019;1–19. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151769

20. Anayancy Campos Badillo. Producción foto-electroquímica de Hidrógeno empleando semiconductores no óxidos preparados por la ruta de química suave. 2012.

21. Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S, Department of Physics and Materials Science, Department of Chemistry. Two-step synthesis of CdS (hcp) nanorods using sonochemical and hydrothermal processes. Chalcogenide Letters. 2010;7(9):553–8.

22. Khan I, Ali S, Mansha M, Qurashi A. Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of pseudo-flower shaped Bismuth vanadate and their solar-driven

water splitting application. Ultrason Sonochem [Internet]. 2017;36:386–92. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.014

23. Wiensch JD, John J, Velazquez JM, Torelli DA, Pieterick AP, McDowell MT, et al. Comparative study in acidic and alkaline media of the effects of pH and crystallinity on the hydrogen-evolution reaction on MoS_2 and $MoSe_2$. ACS Energy Lett. 2017;2(10):2234–8.

24. Christine Lefrou, Pierre Fabry JCP. Electrochemistry the basic with examples. Vol. 53, Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis. 2015. 1689–1699 p.

25. Rhatigan S, Michel MC, Nolan M. Hydrogen evolution on non-metal oxide catalysts. JPhys Energy. 2020;2(4).

26. Sangeetha DN, Santosh MS, Selvakumar M. Flower-like carbon doped MoS_2/Activated carbon composite electrode for superior performance of supercapacitors and hydrogen evolution reactions. J Alloys Compd. 2020 Aug 5;831.

27. Donald R. Askeland PPFWJW. Ciencia e ingeniería de los materiales. Sexta edición CENGAGE Learning. 2011;1–887.

28. Sala O. Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman. Fundamentos da espectroscopía Raman e no infravermelho. 1996;10–34.

29. Andrada A, Directores C, Sánchez J, Valentín B, Baonza G. Estructura, propiedades electrónicas y espectroscopía del $HfSe_2$ en condiciones extremas. 2019.

30. Ipohorski M, Bozzano PB. Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. Cienc Invest. 2013;63(3):43–53.

31. Lilia T, Rendón A. Introducción a la microscopía. 2006;1–17.

32. Onainor ER. Estudio de la sensibilidad espacial en microanálisis con sonda de electrones. 2019;1:105–12.

33. Zubieta C. Materiales mesoporosos ordenados en la eliminación de contaminantes en efluentes textiles. 2010;19–30.

34. Kenneth S. Suslick. Kirk-Other Encyclodpedia of Chemical Technology. Fourth Edition, Vol26. 1998;26:516–41.

35. Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical methods, fundamentals and applications. 1983;60(1):1983.

36. Akande AA, Linganiso EC, Dhonge BP, Rammutla KE, Machatine A, Prinsloo L, et al. Phase evolution of vanadium oxides obtained through temperature programmed calcinations of ammonium vanadate in hydrogen atmosphere and their humidity sensing properties. Mater Chem Phys. 2015 Feb 1;151:206–14.

37. Fernando Vallejo Burgos. Modelos de cálculo para distribución de tamaños de poros mediante adsorción de gases. 2008.

38. Tian H, Liang J, Liu J. Nanoengineering Carbon Spheres as Nanoreactors for Sustainable Energy Applications. Advanced Materials. 2019;31(50):1–30.

Resumen Autobiográfico

María Esther Solís Grimaldo

Candidata para el Grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: SÍNTESIS DE SULFURO DE VANADIO POR EL MÉTODO HIDROTERMAL ASISTIDO POR ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN CÓMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

María Esther Solís Grimaldo nació en Poza Rica de Hidalgo, Ver, México el 2 de agosto de 1995. Hija de la Sra. Esther Grimaldo Hernández y el Sr. Alfonso Solís Vázquez, siendo la hermana menor de la familia. Su hermano mayor es el Sr. Alfonso Solís Grimaldo.

En el 2013 comenzó sus estudios en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana campus Poza Rica y a finales del 2017 obtuvo el título de Ingeniera Química con mención honorífica.

Del año 2018 al 2019 laboró en la industria con cargos como supervisora de calidad y seguridad industrial.

En el año 2020 logró obtener una beca mediante el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) para estudiar el posgrado en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.

En el año 2022 finaliza sus estudios de posgrado y se reincorpora a la industria en el área de investigación y desarrollo de producto como responsable de laboratorio en empresa química.