

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS DE WS₂ ASISTIDA POR LÍQUIDO IÓNICO Y SU EVALUACIÓN
COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE
HIDRÓGENO (HER)**

Por

ADRIANA ALVAREZ RAMOS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
Con Orientación en Química de los Materiales**

Septiembre, 2023

**SÍNTESIS DE WS₂ ASISTIDA POR LÍQUIDO IÓNICO Y SU EVALUACIÓN
COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE
HIDRÓGENO (HER)**

Aprobación de la Tesis:

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Presidente

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
Secretario (a)

Dra. Yolanda Peña Méndez
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-directora de Estudios de Posgrado

**SÍNTESIS DE WS₂ ASISTIDA POR LÍQUIDO IÓNICO Y SU EVALUACIÓN
COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE
HIDRÓGENO (HER)**

Los miembros del comité de tesis aprueban la tesis realizada por la alumna
Adriana Alvarez Ramos con matrícula 1792509.

Comité de revisión de Tesis:

Dra. Salomé M. de la Parra Arciniega
Directora de Tesis

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Co-director de Tesis

Dr. Juan Manuel Mora Hernández
Co-director de Tesis

**Dra. María Idalia del C. Gómez de la
Fuente**
Revisor

Dr. Tomás C. Hernández García
Revisor

Dra. Yolanda Peña Méndez
Revisor

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-directora de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios de Posgrado CVU 1145285, al laboratorio de Materiales II Almacenamiento y Conversión de energía del Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, por las instalaciones y materiales facilitados para realizar esta tesis, proyecto clave: 03-95438QMT-21-081.

Agradezco a mi directora de tesis, la Dra. Salomé Maribel de la Parra, por darme la oportunidad de desarrollar este proyecto, quien confió en mí, me apoyó y por su dirección para poder culminar este proyecto en tiempo y forma.

Al Dr. Juan Manuel Mora Hernández, de la Facultad de Ingeniería Civil, por la asesoría brindada para la caracterización electroquímica de los materiales. A los doctores que forman parte de mi comité, la Dr. Yolanda de la Peña, Dra. Idalia de la Fuente y el Dr. Tomás Hernández, por los consejos para nutrir este proyecto.

A mis compañeros de laboratorio de Materiales II, que forman parte del grupo de investigación.

A mis amigos del posgrado, Marcos Bahena, Sergio García, Luis Antonio Solís e Isabel Torres, con quienes conviví más tiempo durante este proyecto y pasamos juntos buenos momentos y apoyo entre nosotros. A Carlos Caballero por apoyarme, escucharme y aconsejarme en la etapa más importante de este proyecto, incluso a la distancia.

A mis amigos de licenciatura de la FCQ, Aleida Ovalle, Emilio Facundo, Carolina Villanueva y María Fernanda Morones, quienes me escucharon y ayudaron a distraerme, divirtiéndonos como cuando estábamos en LQI.

A mis amigos de la preparatoria, Rossely Sillero, Daniela Alvarado, Gabriel Sarabia y Fernando Magallanes, por todo su apoyo.

A mis mejores amigos, Vanessa Palacios y Rodrigo Rodríguez, quienes siempre estuvieron para mí, cuando más los necesité, gracias por su apoyo y consejos a pesar de la distancia.

A mi familia, Cesar B. Alvarez, Cesar A. Barajas, Sughey López y Lluvia J. Alvarez, así como a tíos de mi familia materna, quienes confiaron en mí y me apoyaron moralmente; pero en especial a mi mamá, María Guadalupe Ramos Nequiz, que gracias a ella he llegado hasta donde estoy y siempre me ha brindado su amor y apoyo incondicional.

Un agradecimiento muy especial a mis ángeles que todo el tiempo están cuidándome, Alfonso Alvarez Martínez[†] y Cesar Alfonso Alvarez Ramos[†], gracias por confiar en mí y creer que podía lograr grandes cosas, así como a la persona que se volvió una figura paterna y fue quien me impulsó a ingresar a la maestría, Valente Ramos Nequiz[†], quien siempre confió en mi capacidad, me escuchó, se preocupó y aconsejó durante toda la carrera de LQI.

A Valente Ramos Nequiz† y María Guadalupe Ramos Nequiz

RESUMEN

Adriana Alvarez Ramos

Fecha de Graduación: septiembre 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE WS₂ ASISTIDA POR LÍQUIDO IÓNICO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO (HER)

Número de Páginas: 124

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

Área de Estudio: Química de Materiales

Propósito y Método de Estudio: En la actualidad se ha impulsado el desarrollo de energías alternas que sean eficientes y accesibles económicamente, para poder disminuir el uso de sistemas de energía tradicionales. Atendiendo esta necesidad, en este proyecto de tesis se realizó la síntesis del WS₂ utilizando como aditivo el líquido iónico [EMIM][EtSO₄] evaluado en diferente proporción, 0, 1, 2 y 3 mL, con el propósito de encontrar la proporción que favorezca un mejor rendimiento como electrocatalizador en la reacción de evolución de hidrógeno (HER), en medio ácido. La síntesis del WS₂ se llevó a cabo en dos pasos, primero se obtuvo el precursor mediante síntesis hidrotérmica y como segundo paso se realizó tratamiento térmico en un horno tubular con flujo de N₂. Los materiales se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La evaluación electroquímica se llevó a cabo en un potenciostato-galvanostato, realizando pruebas de voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Contribuciones y Conclusiones: Se sintetizó el WS₂ con diferentes proporciones de líquido iónico como aditivo. Mediante el análisis de DRX se determinó que todos los compuestos obtenidos presentan estructura cristalina 2-H. A partir del análisis de FESEM, se logró determinar la morfología de los compuestos obtenidos, donde el WS₂ sintetizado presentó morfología mixta de nanohojuelas/nanobarras, nanobarras, nanohojas aglomeradas y nanohojuelas con la adición de 0, 1, 2 y 3 mL de líquido iónico, respectivamente. Por el análisis de EDS se determinó la estequiometría, donde el WS₂ sin líquido iónico presentó carencia de azufre (~WS_{1.5}), el WS₂ sintetizado con 1 mL presentó la proporción adecuada (WS₂) y con 2 y 3 mL se encontró la presencia de C. Mediante la evaluación electroquímica de los materiales como electrocatalizadores en la HER, se logró obtener un valor de sobrepotencial menor en los compuestos sintetizados con líquido iónico en comparación del WS₂ sintetizado sin líquido iónico, donde el WS₂ sintetizado con 2 mL de líquido iónico presentó el menor valor de sobrepotencial, presentando un valor de 120 mV y pendiente de Tafel de 85 mV/dec. Además, se logró demostrar que el uso de líquido iónico como aditivo, en la proporción adecuada, ayuda a homogenizar la morfología, generar partículas de menor tamaño y funciona como agente direccional de estructura.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dra. Salomé M. de la Parra Arciniega

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Introducción	1
1.2	Antecedentes	9
1.2.1	Síntesis del WS ₂ a partir de WO ₃	9
1.2.2	Síntesis de WS ₂ evaluado como electrocatalizador en la Reacción de Evolución de Hidrógeno	12
1.2.3	Síntesis de MoS ₂ asistida por el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato ([EMIM][CH ₃ CH ₂ SO ₄])	18
1.2.4	Síntesis de MoS ₂ asistida con líquido iónico y evaluación del rendimiento en la Reacción de Evolución de Hidrógeno	19
1.3	Hipótesis	23
1.4	Objetivos	23
1.4.1	Objetivo general	23
1.4.2	Objetivos específicos	23
2	MARCO TEÓRICO	24
2.1	Síntesis hidrotermal	24
2.2	Síntesis en estado sólido	26
2.3	Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER)	27
2.4	Sobrepotencial (η)	29
2.5	Pendiente de Tafel	30
2.6	Métodos de caracterización	31
2.6.1	Difracción de Rayos X	31
2.6.2	Microscopía Electrónica de Barrido	32
2.7	Técnicas electroquímicas	34
2.7.1	Voltamperometría cíclica	34
2.7.2	Voltamperometría de barrido lineal	35
2.7.3	Espectroscopía de impedancia electroquímica EIS	37
3	MATERIALES Y MÉTODOS	39
3.1	Reactivos	39
3.2	Síntesis del precursor WO ₃	40
3.3	Síntesis del WS ₂ en estado sólido	41

3.4	Caracterización de los materiales WO₃ y WS₂	42
3.4.1	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	43
3.4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
3.4.3	Caracterización Electroquímica.....	45
3.4.4	Preparación de electrodos de trabajo para evaluación de la HER	45
3.4.5	Voltamperometría cíclica (VC)	48
3.4.6	Voltamperometría de barrido lineal (LSV)	49
3.4.7	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	49
3.4.8	Disposición de residuos	50
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1	Síntesis hidrotérmica de los precursores de WO₃ en ausencia y presencia de líquido iónico	51
4.1.1	Difracción de rayos X	54
4.2	Síntesis en estado sólido del WS₂ en ausencia y presencia de líquido iónico	59
4.2.1	Difracción de rayos-X	61
4.3	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	65
4.3.1	FESEM del WO ₃ sintetizado sin LI	66
4.3.2	FESEM del WO ₃ sintetizado con 1 mL de LI	69
4.3.3	FESEM del WO ₃ sintetizado con 2 mL de LI	72
4.3.4	FESEM del WO ₃ sintetizado con 3 mL de LI	75
4.3.5	FESEM del WS ₂ sintetizado con el precursor WO ₃ -0.....	79
4.3.6	FESEM del WS ₂ sintetizado con el precursor WO ₃ -1.....	83
4.3.7	FESEM del WS ₂ sintetizado con el precursor WO ₃ -2.....	87
4.3.8	FESEM del WS ₂ sintetizado con el precursor WO ₃ -3.....	91
4.4	Evaluación electroquímica del WS₂	96
4.4.1	Voltamperometría de barrido lineal (LSV)	96
4.4.2	Voltamperometría Cíclica (VC).....	103
4.4.3	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	106
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	109
5.1	Conclusiones	109
5.2	Recomendaciones	112

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de WS ₂ sintetizado por diferentes métodos y evaluación de su desempeño en la HER en medio ácido H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	17
Tabla 2. Disposición de los residuos generados	50
Tabla 3. Tamaño de cristalito (nm) del plano (200) de los compuestos WO ₃ -0, WO ₃ -1, WO ₃ -2 y WO ₃ -3.	58
Tabla 4. Condiciones experimentales evaluadas para la obtención del WS ₂ ..	59
Tabla 5. Tamaño de cristalito (nm) del plano (002) de los compuestos WS ₂ -0 a WS ₂ -3.....	64
Tabla 6. Comparación de WS ₂ sintetizado por diferentes métodos y evaluación de su desempeño en la HER en medio ácido H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura atómica en capas de los TMDC MX_2 (27).	3
Figura 2. (a) Estructura del WS_2 y (b) polimorfos típicos que presenta (38).	5
Figura 3. Polimorfos que presenta el WO_3 : estructura (a) monoclinica a temperatura ambiente, (b) cúbica simple, (c) tetragonal, (d) monoclinica a baja temperatura, (e) triclinica y (f) estructura ortorrómbica. Representando los átomos de W y O en color verde y rojo respectivamente (55). (g) Estructura hexagonal del WO_3 , (fase metaestable), representando los átomos de W y O en color azul y rojo respectivamente (56).	7
Figura 4. (a) Curvas de polarización de WS_2 , WSe_2 y WTe_2 y (b) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (65).	13
Figura 5. (a) Curvas de polarización de WS_2 Bulk y WS_2 NSs, (b) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (66).	14
Figura 6. (a) Curvas de polarización de CA- WS_2 y WS_2 NF, (b) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (67).	16
Figura 7. (A) Curvas de polarización de 1T- MoS_2 , 2H- MoS_2 , 1T- MoS_2 @CC y 2H- MoS_2 @CC, (B) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (73).	20
Figura 8. (a) Curvas de polarización de MoS_2 y MoS_2 /IL-1 a MoS_2 /IL-7, (b) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (74).	22
Figura 9. Componentes de un reactor hidrotermal (76).	25

Figura 10. Diagrama que muestra la presión en función de la temperatura para agua pura, con el factor de llenado (% grado de llenado) de la autoclave, temperatura crítica ($T_{cr}=374.1^{\circ}\text{C}$) y presión ($p=221.2\text{ bar}$) (76).....	25
Figura 11. Difracción de rayos X en una estructura cristalina (82).....	32
Figura 12. Voltamperograma típico de una reacción reversible (86).....	35
Figura 13. Representación gráfica de voltamperometría de barrido lineal (87).36	
Figura 14. (A) Gráfico de Nyquist (gráfico de plano complejo), impedancia imaginaria frente a real a diferentes frecuencias, (B) Gráfico de Bode, impedancia absoluta frente a frecuencia y (C) Representación de un Circuito Equivalente de Randles para una sola celda electroquímica (89).....	38
Figura 15. Equipo de Difracción de Rayos X de polvos, Bruker D2-Phaser.....	43
Figura 16. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) JSM-6701F.	44
Figura 17. Microscopio electrónico de barrido de Emisión de Campo (FESEM) FEI, NOVA NanoSEM 200.....	45
Figura 18. Potenciostato-Galvanostato PGSAT302N.	46
Figura 19. Celda electroquímica de tres electrodos utilizada para la evaluación de los materiales sintetizados como electrocatalizadores en la HER.	46
Figura 20. Sólido obtenido de la síntesis del WO_3 en ausencia de líquido iónico ($\text{WO}_3\text{-0}$).....	52
Figura 21. Sólidos obtenidos de las síntesis del WO_3 utilizando 1, 2 y 3 mL del líquido iónico ($[\text{EMIM}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4]$) como aditivo.....	53

Figura 22. Patrón de DRX del WO ₃ -0 indexado con la ficha PDF 01-085-2459 del WO ₃ en fase hexagonal.	54
Figura 23. Patrón de DRX del WO ₃ sintetizado con 0, 1, 2 y 3 mL de líquido iónico ([EMIM][CH ₃ CH ₂ SO ₄]).....	56
Figura 24. Sólido obtenido de la síntesis del WS ₂ -0 en ausencia de líquido iónico en el precursor.	60
Figura 25. Sólidos obtenidos de las síntesis del WS ₂ utilizando los precursores sintetizados con líquido iónico ([EMIM][CH ₃ CH ₂ SO ₄]) como aditivo.	60
Figura 26. Patrón de DRX del WS ₂ -0 indexado con la ficha PDF 00-008-0237 del WS ₂ en fase hexagonal.....	61
Figura 27. Patrón de DRX del WS ₂ sintetizado con los precursores con líquido iónico ([EMIM][CH ₃ CH ₂ SO ₄]) como aditivo, indexados con la ficha PDF 00-008-0237 del WS ₂ en fase hexagonal.....	63
Figura 28. (a) Micrografía del WO ₃ sintetizado sin líquido iónico a 20 000 X de magnificación y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.....	67
Figura 29. (a) Micrografía del WO ₃ sintetizado sin líquido iónico, (b) análisis de EDS y (c-d) mapeo elemental de tungsteno y oxígeno.....	68
Figura 30. (a) Micrografía del WO ₃ sintetizado con 1 mL de líquido iónico ([EMIM][CH ₃ CH ₂ SO ₄]) a 20 000 X de magnificación y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.	70
Figura 31. (a) Micrografía del WO ₃ sintetizado con 1 mL de líquido iónico ([EMIM][CH ₃ CH ₂ SO ₄]), (b) análisis de EDS y (c-d) mapeo elemental de tungsteno y oxígeno.	71

Figura 32. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado con 2 mL de líquido iónico ([EMIM][$CH_3CH_2SO_4$]), a 20 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.	73
Figura 33. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado con 2 mL de líquido iónico ([EMIM][$CH_3CH_2SO_4$]), (b) análisis de EDS y (c-e) mapeo elemental de tungsteno, oxígeno y carbón.	74
Figura 34. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado con 3 mL de líquido iónico ([EMIM][$CH_3CH_2SO_4$]), a 20 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.	76
Figura 35. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado con 2 mL de líquido iónico ([EMIM][$CH_3CH_2SO_4$]), (b) análisis de EDS y (c-e) mapeo elemental de tungsteno, oxígeno y carbón.	77
Figura 36. (a) Micrografía del WS_2 sintetizado con el precursor WO_3-0 a 100 000 X de magnificación y b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.	80
Figura 37. (a) Micrografía del WS_2 sintetizado con el precursor WO_3-0 (b) análisis de EDS y c-d) mapeo elemental (azufre en amarillo, tungsteno en rojo).	81
Figura 38. (a) Micrografía del WS_2 sintetizado con el precursor WO_3-1 , a 50 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.	84
Figura 39. (a) Micrografía del WS_2 sintetizado con el precursor WO_3-1 , (b) análisis de EDS y (c-d) mapeo elemental (azufre en amarillo, tungsteno en rojo).	85
Figura 40. (a) Micrografía del WS_2 sintetizado con el precursor WO_3-2 , a 200 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.	88

Figura 41. (a) Micrografía del WS ₂ sintetizado con el precursor WO ₃ -2, (b) análisis de EDS y (c-e) mapeo elemental (azufre en amarillo, tungsteno en rojo y carbón en verde).....	89
Figura 42. (a) Micrografía del WS ₂ sintetizado con el precursor WO ₃ -3, a 200 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.	92
Figura 43. (a) Micrografía del WS ₂ sintetizado con el precursor WO ₃ -3, (b) análisis de EDS y (c-d) mapeo elemental (azufre en amarillo, tungsteno en rojo y carbón en verde).....	93
Figura 44. Micrografías de los precursores (a) WO ₃ -0, (c) WO ₃ -1, (e) WO ₃ -2 y (g) WO ₃ -3, con la micrografía correspondiente al WS ₂ obtenido, (b) WS ₂ -0, (d) WS ₂ -1, (f) WS ₂ -2 y (h) WS ₂ -3, respectivamente.....	95
Figura 45. Curvas de polarización de los compuestos WS ₂ -0, WS ₂ -1, WS ₂ -2, WS ₂ -3 y Pt.	98
Figura 46. Pendientes de Tafel de los compuestos WS ₂ -0, WS ₂ -1, WS ₂ -2, WS ₂ -3 y Pt.....	100
Figura 47. Voltamperometría cíclica (VC) de (a) WS ₂ -0, (b) WS ₂ -1, (c) WS ₂ -2 y (d) WS ₂ -3 a diferentes velocidades de barrido 20, 40, 60, 80, 100 mV/s.....	103
Figura 48. Gráficos de capacitancia de doble capa obtenidos a partir de las VC a diferentes velocidades, en función del área superficial electroquímicamente activa de los electrocatalizadores (a) WS ₂ -0, (b) WS ₂ -1, (c) WS ₂ -2 y (d) WS ₂ -3.	105
Figura 49. Gráfico de Nyquist del WS ₂ -0, b) WS ₂ -1, c) WS ₂ -2 y d) WS ₂ -3.....	106

NOMENCLATURA

HER	Reacción de Evolución de Hidrógeno
LI	Líquido Iónico
DRX	Difracción de Rayos X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
V	Voltios
mV	Milivolts

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En la actualidad, crear sistemas de energía renovable es un área que se ha estado estudiando en los últimos años debido a la explotación excesiva de los recursos naturales, altos niveles de contaminación que se han generado en el aire, agua y suelo, siendo un factor que ha impactado desde la humanidad hasta la flora y fauna, a nivel mundial. Hay diferentes opciones de generación de energía renovable (eólica, solar, hidroeléctrica, biomasa), entre las que se encuentra el hidrógeno, el cual ofrece casi el triple de calor gravimétrico de combustión de la gasolina y el único subproducto que genera es agua, siendo ésta una opción amigable con el medio ambiente lo cual ha sido foco de estudio para su aplicación en diferentes áreas (1–4).

En los últimos años, los investigadores se han enfocado en la generación de hidrógeno por diferentes métodos que sean eficaces y a bajo costo para la implementación a nivel industrial, mejorando los métodos ya existentes para su

producción. Los métodos de producción de hidrógeno son: producción a partir de combustibles fósiles (5), reformado de gas natural (6), gasificación de carbón (7), electrólisis de agua (8), electrólisis a alta temperatura (9), fotoelectrólisis (fotólisis) (10), hidrógeno termoquímico solar (11), producción fotobiológica (biofotólisis) (12) y conversión de biomasa (13).

La electrólisis del agua es una técnica de conversión de energía que se basa en la ruptura de la molécula del agua, aplicando corriente eléctrica y utilizando un catalizador como el platino (Pt), para acelerar el proceso y se requiera poca energía para lograr la descomposición. Esta técnica ha atraído la atención debido a su alta eficiencia, no genera contaminación ambiental y tiene potencial aplicación en diferentes áreas. En la electrólisis del agua se produce hidrógeno (H_2) en el cátodo, electrodo donde se produce la reducción mediante la reacción de evolución de hidrógeno (HER) por sus siglas en inglés Hydrogen Evolution Reaction; y oxígeno (O_2) en el ánodo, electrodo donde se produce la oxidación mediante la reacción de evolución de oxígeno (OER) por sus siglas en inglés Oxygen Evolution Reaction (14).

Se ha reportado en la literatura que se han utilizado extensamente los metales de transición como electrocatalizadores en la HER, siendo el platino (Pt), iridio (Ir) y rutenio (Ru) los más utilizados, pero debido a su alto costo y escasez, se ve limitada su aplicación (15). Debido a esto, se ha investigado la elaboración de nuevos compuestos, más accesibles económicamente y que alcancen el rendimiento del platino e incluso mejoren sus propiedades catalíticas (16).

Una de las alternativas que se propone como electrocatalizador, es el uso de dicalcogenuros de metales de transición (TMDC) debido a su potencial aplicación

por su amplia gama de composiciones químicas y morfologías, lo cual les confiere propiedades físicas únicas. Además, se ha demostrado su aplicación en baterías (17), catalizadores (18), sistemas electrónicos (19), óptica (20), sensores (21), transistores (22), fotodetectores (23) y en sistemas de división de agua (24).

Los TMDC presentan la fórmula general MX_2 , donde M representa el metal de transición y X representa los elementos calcogenuros, S, Se y Te (25). Estos compuestos se caracterizan porque presentan un arreglo en capas, la monocapa de MX_2 consiste en una capa unida covalentemente X-M-X, que típicamente tiene espesor promedio de 6-7 Å y consiste en una capa empaquetada hexagonalmente de átomos metálicos intercalados entre dos capas de átomos de calcógeno (26), como se muestra en la Figura 1.

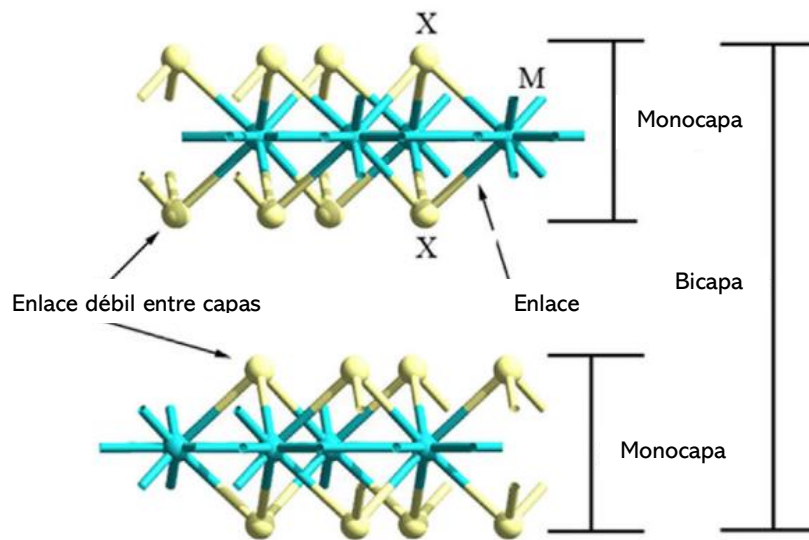


Figura 1. Estructura atómica en capas de los TMDC MX_2 (27).

La coordinación de metales de los TMDC es generalmente prismática trigonal, octaédrica o romboédrica (28).

En la clasificación de los TMDC se encuentran los compuestos de carácter semiconductor, formados por $M=Mo, W$ y $X=S, Se$; y los compuestos de carácter superconductor, formados por $M=V, Nb, Ta$ y $X=S, Se, Te$, elementos del grupo 5 de la tabla periódica (29), siendo los compuestos de carácter semiconductor los que presentan mayor preferencia debido a su práctica aplicación a temperatura ambiente, en comparación con los superconductores, que requiere temperaturas debajo de la temperatura crítica para mantener la superconductividad.

Se ha reportado la obtención de TMDC por diferentes rutas de síntesis como: deposición de vapor químico (CVD) (30), solvotermal (31), exfoliación mecánica (32), entre otras, donde diversos autores han empleado el uso de diferentes solventes y cosolventes (agua, compuestos orgánicos como etanol, DMF), así como el uso de aditivos. El uso de aditivos se ha implementado ampliamente para el control y diseño de nuevas morfologías, entre los que se encuentra el uso de compuestos como el polietilenglicol, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y el uso de líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos (LI) son sales con bajo punto de fusión (normalmente menor a $100^{\circ}C$), son ampliamente utilizados por sus propiedades físicas y químicas como: alta estabilidad química, baja presión de vapor, no son inflamables y son considerados como disolventes verdes. Son compuestos formados por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, su alta estabilidad térmica permite que se puedan emplear en procesos de hasta $300^{\circ}C$. La gran diversidad de cationes y aniones existentes favorece la síntesis de líquidos iónicos para necesidades

específicas (33). Los LI presentan gran diversidad estructural, son accesibles económicamente, son fáciles de sintetizar además, son considerados como disolventes verdes ya que no generan emisiones contaminantes a la atmósfera debido a su baja presión de vapor (34).

En este proyecto el compuesto de estudio fue el WS_2 , siendo este un TMDC de gran interés debido a las propiedades químicas que presenta, entre las que se encuentran, estabilidad estructural (35), conductividad térmica (32 Wm/K) (36), presenta sitios activos para ser utilizados en reacciones catalíticas (37), entre otras; lo que permite su aplicación como electrocatalizadores, en dispositivos electrónicos, dispositivos optoelectrónicos, celdas solares, y sensores de gas.

Entre las características estructurales del WS_2 se encuentra que posee una estructura tipo sándwich formada por los enlaces S-W-S (Figura 2.a) y grosor de cada capa de 0.6-0.7 nm.

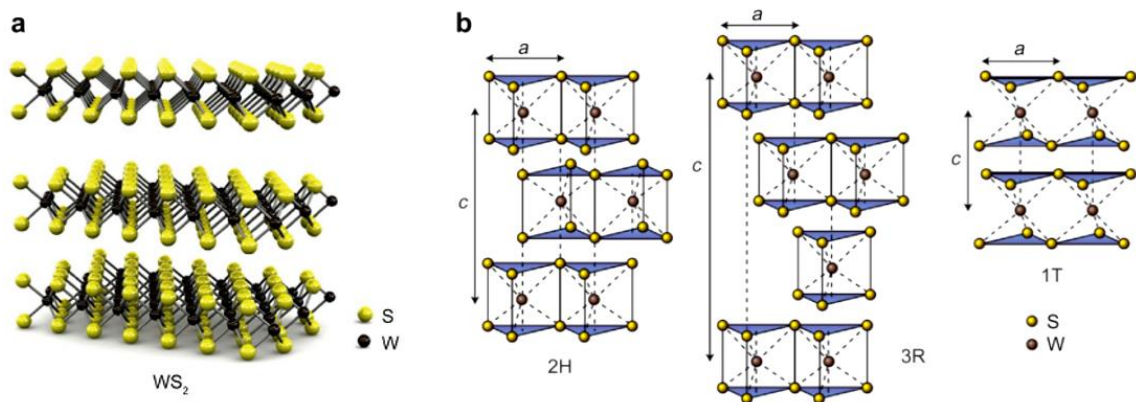


Figura 2. (a) Estructura del WS_2 y (b) polimorfos típicos que presenta (38).

Se ha reportado en la literatura que el WS_2 presenta típicamente 3 polimorfos (Figura 2.b), octaédrico (1-T), prismática trigonal (2-H) y romboédrica (3-R), siendo el 1-T el que presenta alta actividad catalítica, el problema que genera esta fase es su estabilidad durante la síntesis, la cual puede transformarse fácilmente en 2-H y cambiar sus propiedades (39).

Entre las propiedades más destacadas de este TMDC, el tamaño de los átomos de W (significativamente grandes) puede ajustar sustancialmente las propiedades de TMDC y los pequeños cambios en los métodos de síntesis generarán grandes cambios sobre la estructura; las aplicaciones electrocatalíticas de estos compuestos dependen mayormente de la disposición de los sitios activos, por lo cual, las propiedades del material cambian significativamente con los cambios estructurales, de esta forma se puede trabajar fácilmente en el aumento, control y activación de los sitios activos, para aumentar sus propiedades electrocatalíticas (40).

Algunos de los métodos que se han empleado para sintetizar nanomateriales de WS_2 son: técnica de evaporación térmica (41), método sol-gel (42), método de activación mecánica (43), vía hidrotérmica (44) y por estado sólido, utilizando como precursor el trióxido de tungsteno WO_3 (45).

El trióxido de tungsteno (WO_3) es un óxido de metal de transición (TMO), es un material semiconductor, estable en condiciones de oxidación y acidez, además no es considerado un compuesto tóxico. Es aplicado principalmente en sistemas fotocatalíticos, pero su aplicación en sistemas de electrocatálisis es limitada debido a la dificultad en la transferencia de carga, dando como resultado bajos valores de densidad de corriente (46).

El WO_3 se puede obtener mediante diferentes rutas de síntesis, solvotermal (47), oxidación química (48), coprecipitación (49) entre otros, siendo el método más utilizado vía hidrotérmal (50), además es un material viable económicamente (51). Entre las aplicaciones del WO_3 , se ha encontrado reporte del uso de este compuesto en pigmentos (52), utilizado como material electrocrómico (53), así como sensor de gas y humedad (54).

El WO_3 presenta diferentes estructuras cristalinas: tetragonal, hexagonal, cúbica, ortorrómbica, monoclinica y triclinica (Figura 3), lo que facilita la obtención de diferentes morfologías (55).

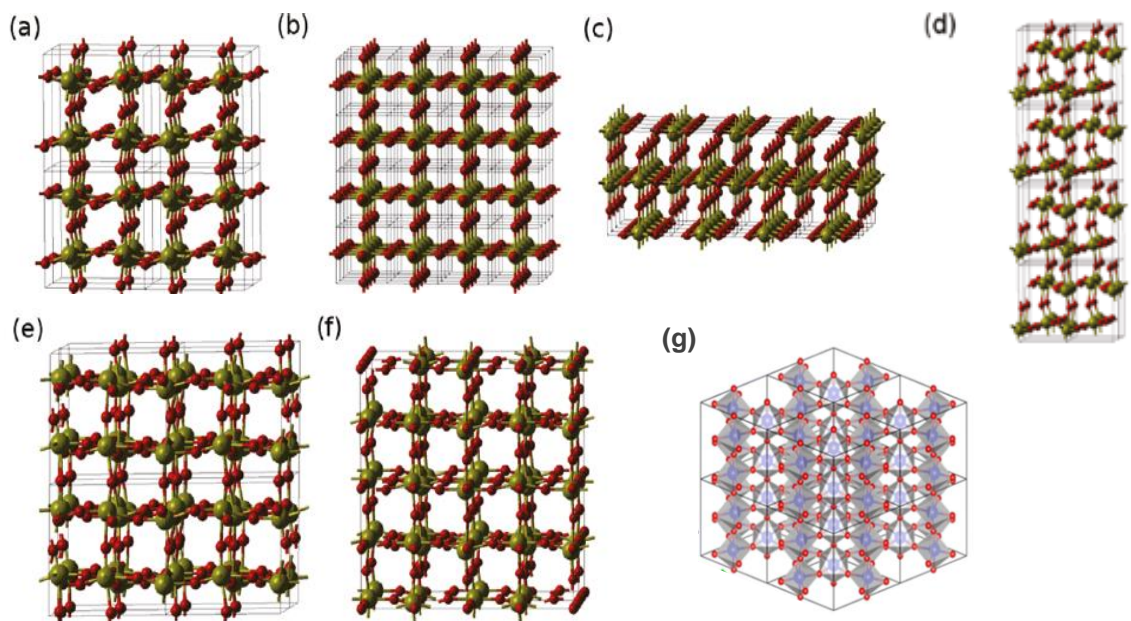


Figura 3. Polimorfos que presenta el WO_3 : estructura (a) monoclinica a temperatura ambiente, (b) cúbica simple, (c) tetragonal, (d) monoclinica a baja temperatura, (e) triclinica y (f) estructura ortorrómbica. Representando los átomos de W y O en color verde y rojo respectivamente (55). (g) Estructura hexagonal del WO_3 , (fase metaestable), representando los átomos de W y O en color azul y rojo respectivamente (56).

Se ha demostrado que la síntesis por estado sólido a partir del WO_3 , es un método por el cual se han obtenido nanopartículas de WS_2 con tamaño de 200-500 nm (57), pero hasta el momento no se ha reportado la síntesis de WS_2 asistida por líquido iónico (LI).

Se ha encontrado en la literatura la obtención del MoS_2 (un TMDC) mediante síntesis asistida por líquido iónico como aditivo, en donde se ha reportado que el uso de diferentes líquidos iónicos ha ayudado a definir y presentar nuevas morfologías, también han sido utilizados como agentes directores de estructura, además, se favorece el aumento en el espacio interplanar, lo cual, favorece a presentar mayor actividad catalítica en la HER (58–60).

Con base a lo anterior, en este proyecto se sintetizó el WS_2 asistido por un LI en diferentes concentraciones (0, 1, 2 y 3 mL) y se realizó la evaluación del efecto del LI sobre la estructura, morfología y propiedades electroquímicas en la evaluación del rendimiento como electrocatalizador en la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

1.2 Antecedentes

1.2.1 Síntesis del WS₂ a partir de WO₃

En el año 2016, Zhang X. *et al*, reportaron la obtención de nanoláminas de WS₂ ultrafinas con un grosor de 5 nm, a través de síntesis en estado sólido. Como primer paso, mezclaron 1 mmol de óxido de tungsteno (WO₃) con 60 mmol de tiourea (CH₄N₂S) en un mortero de ágata durante 30 min, posteriormente se transfirió el producto a un crisol de corindón y se colocó en un horno tubular con atmósfera de nitrógeno (N₂) a 850 °C durante 1 h, usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, después fue enfriado a temperatura ambiente, como resultado obtuvieron WS₂ con estructura hexagonal. En este estudio se evaluaron las propiedades tribológicas del WS₂ (61).

En el año 2019, Gajić N. *et al*, obtuvieron WS₂ a través de síntesis en dos pasos. Primero, sintetizaron el precursor WO₃ y posteriormente obtuvieron al WS₂ mediante sulfuración. La síntesis de WO₃ se llevó a cabo mediante pirólisis por pulverización ultrasónica, utilizando metatungstato de amonio hidratado ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·XH₂O), diluido en agua destilada (10 mmol/L), utilizando 1.7 MHz de frecuencia de resonancia, una bomba de aire y vacío con un caudal de 5 L/min para introducir las gotas de aerosol generadas hacia el reactor tubular a 650 °C de temperatura. Como resultado, obtuvieron el WO₃ con mezcla de fases, monoclinica y hexagonal, con morfología de esferas de 300 nm de diámetro.

La obtención del WS₂ se llevó a cabo mediante síntesis en estado sólido, iniciando con el mezclado de los precursores durante 15 min, utilizando el WO₃ previamente sintetizado, azufre (S) y carbonato de potasio (K₂CO₃ 5% en peso) como aditivo, con una relación molar entre el precursor de W y S de 60:40. Posteriormente, la mezcla de sólidos se transfirió a un porta muestras y se colocó en un horno tubular con atmósfera de nitrógeno (N₂), a 200 °C durante 2 h con rampa de calentamiento de 10 °C/min, aumentando la temperatura a 900 °C con rampa de calentamiento de 5 °C/min, donde se mantuvo durante 2 h. El WS₂ sintetizado presentó mezcla de fases del WS₂ (hexagonal y romboédrica), presencia del aditivo K₂CO₃ y óxidos de tungsteno (WO₂ y WO₃). La morfología obtenida fue de nanohojuelas de 200-500 nm de largo (62). En este estudio se enfocaron en el análisis químico y parámetros termodinámicos para la obtención del WS₂.

En el año 2020, Su L. *et al*, realizaron la síntesis de WS₂ para la evaluación de sus propiedades como fotocatalizador para la evolución de H₂. La obtención del WS₂ se llevó a cabo mediante síntesis en dos pasos. Primero realizaron dispersión ultrasónica de 1 mmol de WO₃ comercial con 6 mmol de tiourea (CH₄N₂S) en 25 mL de etanol absoluto, durante 30 min, posteriormente el producto se secó a 50 °C. Como segundo paso se realizó tratamiento térmico, el producto de la dispersión ultrasónica se mezcló con 2 mmol de sulfito de sodio (Na₂SO₃) durante 15 min, la muestra se colocó en un porta muestras de porcelana y se colocó en un horno tubular donde se llevó a 200 °C por 3 h y posteriormente a 600°C por 3 h, sin utilizar atmósfera inerte. El producto resultante se lavó con hidróxido de sodio (NaOH) 2 M a 60°C para eliminar

impurezas, después se realizaron lavados con agua desionizada y etanol. Por último, el producto se secó a 60 °C durante 12 h. Como resultado obtuvieron WS₂ con estructura romboédrica y morfología de nanohojuelas con un tamaño menor a 1 micra de largo (63).

En el año 2018, Xu T. *et al*, reportaron la síntesis de WS₂, en dos pasos, primero realizaron síntesis hidrotermal y como segundo paso tratamiento térmico. Para la síntesis hidrotermal se disolvió tungstato de sodio dihidratado (Na₂WO₄·2H₂O), azufre y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C₁₉H₄₂BrN) en agua desionizada, hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, se ajustó a pH básico en un rango de 8-10 mediante la adición de hidróxido de amonio (NH₄OH). Por último, la mezcla de reacción se transfirió a un contenedor de acero inoxidable revestido de teflón y se colocó en un horno a 180 °C durante 48 h y fue enfriado naturalmente a 25 °C. El producto resultante fue lavado con etanol y agua alternado, y se secó en un horno de vacío a 80 °C por 6 h. El sólido obtenido se mezcló con azufre y se calentó a 200 °C y 800 °C durante 1 h cada temperatura, con una rampa de calentamiento de 15 °C/min, utilizando atmósfera de H₂/Ar= 1:1 y presión controlada de 133 Pa. Como resultado obtuvieron WS₂ con estructura hexagonal, presentando morfología de nanoláminas de aproximadamente 5 nm de grosor, el cual, fue evaluado como sensor de gas de NO₂ (64).

Como se ha observado en los antecedentes, ya ha sido reportado el uso del WO_3 como precursor para la obtención del WS_2 mediante diferentes rutas de síntesis, utilizando como segundo paso tratamiento térmico, donde se ha observado que es importante establecer las mesetas de temperatura y rampas de calentamiento adecuadas, para poder obtener el WS_2 sin impurezas como subproductos de reacción o precursores, además es importante el uso de atmósfera reductora para evitar la formación de óxidos durante el proceso.

1.2.2 Síntesis de WS_2 evaluado como electrocatalizador en la Reacción de Evolución de Hidrógeno

En el año 2017, Jie L. *et al*, obtuvieron el WS_2 mediante síntesis en dos pasos, iniciando con la obtención del precursor WO_{3-x} vía hidrotermal, seguido de sulfurización para la obtención del WS_2 . Para la síntesis hidrotermal se disolvió metatungstato de amonio hidratado ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) y tiourea (CH_4N_2S) en agua desionizada y la mezcla de reacción se transfirió a un contenedor de acero inoxidable revestido de teflón llevándolo a calentamiento a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, el producto obtenido fue lavado con agua desionizada y etanol y secado mediante congelamiento. Obteniendo como resultado WO_{3-x} en fase hexagonal con morfología de nanobarras.

La síntesis de WS_2 se llevó a cabo mediante sulfurización, colocando el óxido previamente sintetizado (WO_{3-x}) y azufre en un contenedor de cuarzo con atmósfera de N_2/H_2 con flujo de $15/20\text{ cm}^3/\text{min}$, tratado térmicamente a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h en cada temperatura. Por último, fue enfriado a temperatura

ambiente mediante enfriamiento natural. Como resultado obtuvieron WS₂ en fase hexagonal con morfología de nanocintas y fue evaluado como electrocatalizador en la HER en medio ácido, utilizando como electrolito H₂SO₄ 0.5 M, donde se obtuvo un potencial de inicio de 430 mV (Figura 4. a) y pendiente de Tafel de 135 mV/dec (Figura 4. b), presentando una baja densidad de corriente, menor a -10 mA/cm². En este estudio sintetizaron y evaluaron la actividad del WS₂, WSe₂ y WTe₂ como electrocatalizadores en la HER (65).

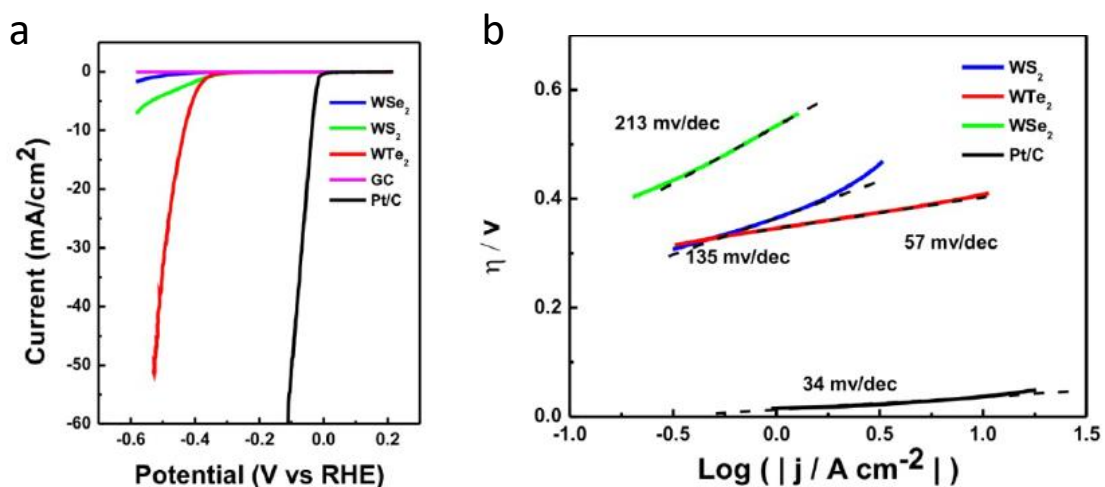


Figura 4. (a) Curvas de polarización de WS₂, WSe₂ y WTe₂ y (b) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (65).

En el año 2019, Xiangyong Z. *et al*, sintetizaron WS₂ vía hidrotérmal para evaluar su desempeño como electrocatalizador en la HER. Para la obtención de WS₂, se disolvió tungstato de sodio dihidratado (Na₂WO₄·2H₂O) con hipofosfito de sodio hidratado (NaH₂PO₂·H₂O) y tioacetamida (CH₃CSNH₂) en 50 mL de agua destilada, mediante agitación constante hasta obtener una solución homogénea,

posteriormente se añadió 0.75 mL de HCl concentrado mediante goteo y se dejó en agitación por 30 min. La mezcla de reacción se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón de 100 mL y se mantuvo a 180–220 °C durante 24 h y fue enfriado a temperatura ambiente mediante enfriamiento natural. El producto obtenido fue lavado mediante centrifugación con agua y etanol alternados, y secado en un horno de vacío a 80 °C por una noche. Como resultado obtuvieron el WS₂ en fase hexagonal con morfología de nanohojas ensambladas en forma de flores y espacio interplanar de 0.62 nm en el plano (002). La evaluación electroquímica como electrocatalizador para la HER se llevó a cabo en medio ácido utilizando como electrolito H₂SO₄ 0.5 M y se obtuvo como resultado un potencial de inicio de 306 mV evaluado a -8.5 mA/cm₂ (Figura 5. a) y pendiente de Tafel (Figura 5. b) de 70 mV/dec (66), presentando baja densidad de corriente.

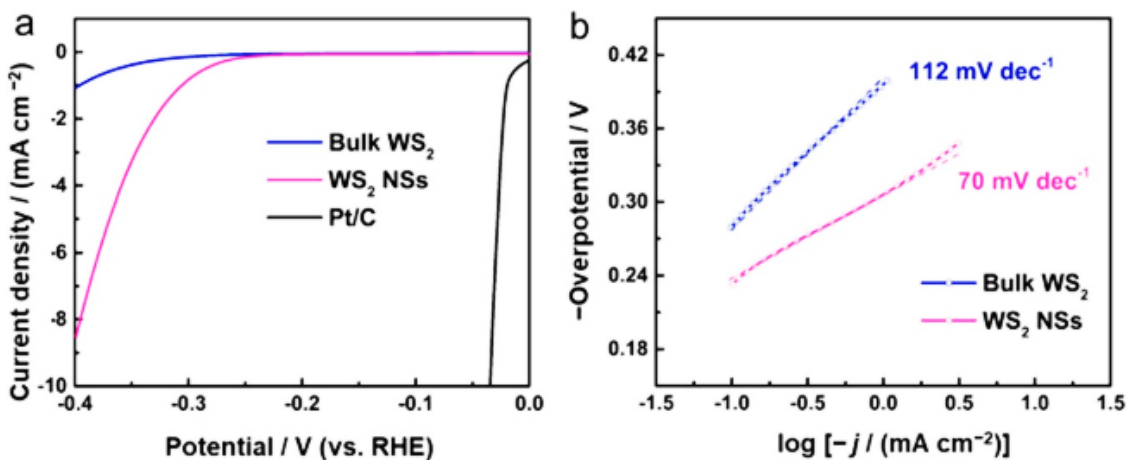


Figura 5. (a) Curvas de polarización de WS₂ Bulk y WS₂ NSs, (b) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (66).

En el año 2018, Yin W. *et al*, sintetizaron WS₂ mediante el método de sol-gel y evaluaron su rendimiento como electrocatalizador para la HER en medio ácido. Para la síntesis de WS₂, iniciaron disolviendo 0.125 mmol de hexacloruro de tungsteno (WCl₆) en 300 µL de ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂) con agitación constante, se añadió 3 mL de oleilamina (C₁₈H₃₅NH₂) y se mantuvo en agitación por 10 min, posteriormente se añadió 250 µL de disulfuro de carbono (CS₂) y continuando en agitación por 40 min. Como último paso, se realizó tratamiento térmico calentando la muestra a 450 °C por 30 min, utilizando una rampa de calentamiento de 20 °C/min, en atmósfera de N₂. Como resultado obtuvieron WS₂ con estructura hexagonal y morfología de nanoflores, presentando impurezas de O, C y N. En la caracterización electroquímica se evaluó el material sintetizado WS₂ (NFs) y WS₂ comercial (CA-WS₂) para comparar el rendimiento de ambos como electrocatalizador. Como resultado, en la Figura 6. a-b se presentas las curvas de polarización y pendientes de Tafel de CA-WS₂ y WS₂ NF, donde el compuesto sintetizado WS₂ NFs obtuvo un sobrepotencial de 290 mV evaluado a -10 mA/cm² y pendiente de Tafel de 65 mV/dec, mientras que CA-WS₂ no obtuvo suficiente densidad de corriente para llegar a -10 mA/cm², demostrando que tiene menor actividad electrocatalítica, siendo el WS₂ sintetizado (WS₂ NFs) el que presenta un mejor rendimiento como electrocatalizador en la HER (67).

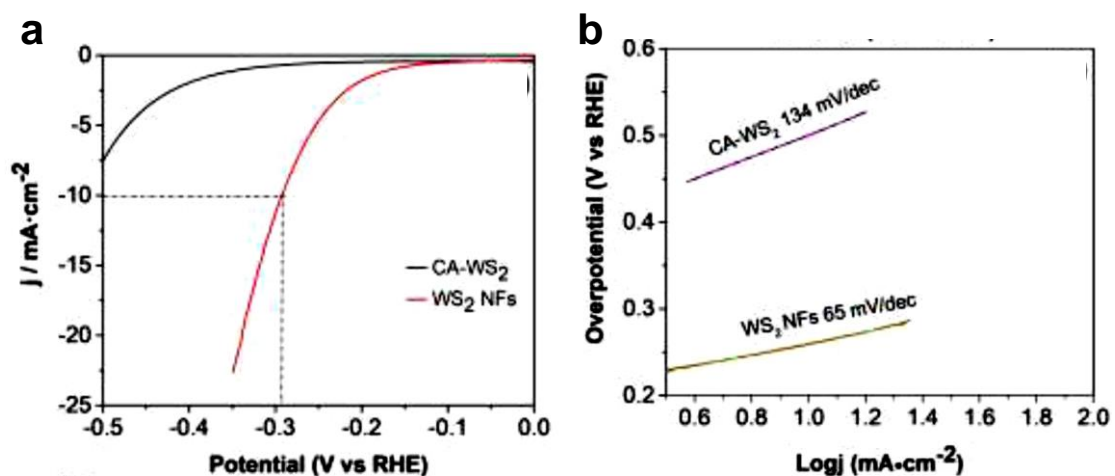


Figura 6. (a) Curvas de polarización de CA-WS₂ y WS₂ NF, (b) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (67).

Como se ha observado en los antecedentes presentados, se han empleado diferentes métodos de síntesis para la obtención de WS₂, donde se destacan diferentes aplicaciones debido a las propiedades químicas y físicas que proporciona este compuesto.

La investigación de las propiedades electroquímicas y evaluación del WS₂ como electrocatalizador para la reacción de evolución de hidrógeno se ha centrado alrededor de los últimos 10 años, por lo cual, la investigación de esta área ha ido avanzando junto con nuevos métodos de síntesis y estrategias para obtener un mejor rendimiento electroquímico.

Algunos métodos de síntesis reportados en los últimos 5 años son presentados en la Tabla 1, donde se puede observar que se ha logrado mejorar el desempeño del WS₂ como electrocatalizador en la HER.

Tabla 1. Comparación de WS₂ sintetizado por diferentes métodos y evaluación de su desempeño en la HER en medio ácido H₂SO₄ 0.5 M.

Método de síntesis	Morfología	* Sobrepotencial (mV)	Pendiente de Tafel (mV/dec)	Ref.
Coloidal. 2018 Tungstato de amonio ((NH ₄) ₂ WO ₄) y tiourea (CH ₄ N ₂ S) en oleilamina (OM) en agitación a 280 °C por 90 min.	Nanohojas	200	50.4	(68)
Transporte de vapor químico asistido por superficie (SACVT). 2019 Lámina de tungsteno y azufre en polvo en una ampolla de cuarzo, calentado a 600 °C por 10 min.	Nanohojas	137	54.0	(69)
Solvotermal. 2020 L-cisteína (C ₃ H ₇ NO ₂ S), hexacloruro de tungsteno (WCl ₆) y etanol a 180 °C, 24 h.	Nanoflores	130	45.0	(70)
PE-CVD. 2020 Depósito de W sobre lámina de poliamina a 150 °C en atmósfera de argón seguido de sulfurización en ambiente de H ₂ S/Ar, presión de 100 mTorr y potencia de plasma 550 W por 1.5 h.	Nanohojas	320	95.0	(71)

* Evaluado a -10 mA/cm²

Con base a los antecedentes presentados, no se encuentra reportada la síntesis de WS₂ asistida por líquido iónico, pero sí se ha reportado en la obtención de otro dicalcogenuro de transición (TMD), el MoS₂.

Se ha evaluado por diferentes autores el efecto que ejerce el líquido iónico sobre la estructura del MoS₂, dando como principal efecto el aumento en la distancia interplanar, mayor definición de la morfología y mayor área superficial.

1.2.3 Síntesis de MoS₂ asistida por el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato ([EMIM][CH₃CH₂SO₄])

En el año 2020, De la Parra *et al.* sintetizaron MoS₂ en ausencia y presencia de líquido iónico (LI) para analizar el efecto que generaba sobre la estructura y propiedades en la aplicación como cátodo en baterías de iones de magnesio y baterías de iones híbridos de litio-magnesio.

La síntesis de MoS₂ con se llevó a cabo mediante la reacción entre el molibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) y tioacetamida (C₂H₅NS) en etanol, posteriormente la solución se transfirió a un reactor de acero inoxidable revestido de teflón, la reacción solvotermal se llevó a cabo a 180 °C durante 18 h. El precipitado resultante se recolectó mediante centrifugación, se lavó con etanol y se secó a 80 °C durante 4 h; el producto obtenido se denominó MoS₂-w/o-LI. Para la obtención de MoS₂ con líquido iónico se llevó a cabo el procedimiento anterior, pero añadiendo el LI 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato, en relación estequiométrica 1:34, la muestra con LI se denominó MoS₂-w-LI.

La adición de líquido iónico durante la síntesis de MoS₂ mejoró las propiedades de capacidad de almacenamiento en las baterías Li⁺/Mg²⁺, mostrando una retención de la capacidad de descarga del 96%. Esto demostró que la presencia de LI en el medio de reacción favoreció la formación de arquitecturas tipo flor de MoS₂, aumentando la superficie específica, el tamaño de cristalito y la distancia interplanar, pasando de 0.68 nm sin LI a 0.85 nm con LI, lo cual benefició los comportamientos electroquímicos como cátodo en baterías Li⁺/Mg²⁺ (72).

1.2.4 Síntesis de MoS₂ asistida con líquido iónico y evaluación del rendimiento en la Reacción de Evolución de Hidrógeno

En el año 2020, Inta H. *et al*, sintetizaron MoS₂ 1-T y MoS₂ 2-H soportados con tela de carbón (CC), etiquetados como 1T-MoS₂@CC y 2H-MoS₂@CC respectivamente, mediante el método solvotermal para evaluar su desempeño como electrocatalizadores en la HER y comparar su rendimiento en ausencia de la tela de carbón. Para la obtención de 1T-MoS₂@CC, como primer paso se limpió la tela de carbón mediante sonicación con agua, etanol y HNO₃ diluido. En el segundo paso disolvieron molibdato de sodio (Na₂MoO₄) (1.5 mmol), tiourea (C₂H₅NS) (3 mmol) y bromuro de 1-metil-3-propil imidazolio (C₇H₁₅BrN₂) (6.5 mmol) como LI, en una mezcla de agua/etanol (1:1) y se mantuvo en agitación durante 30 min. Esta solución se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se colocó verticalmente en una CC de dimensión 1x1 cm² y se calentó a 210 °C durante 24 h. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y la película negra que se formó, se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C durante 10 h. Para la síntesis de 2H-MoS₂@CC, se recoció el 1T-MoS₂@CC a 400 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min bajo atmósfera de argón durante 2 h.

Como resultado, reportaron que el compuesto 1T-MoS₂@CC mostró un sobrepotencial de 210 mV (Figura 7.A) y pendiente de Tafel (Figura 7.B) de 68 mV/deca además, mostró alta capacidad de almacenamiento electroquímico de doble capa en comparación con el 2H-MoS₂@CC debido a la existencia de

planos basales conductores y al alto espaciado entre capas (~1 nm) causado por la intercalación del LI 1-metil-3-propil imidazolio en las capas de MoS₂ (73).

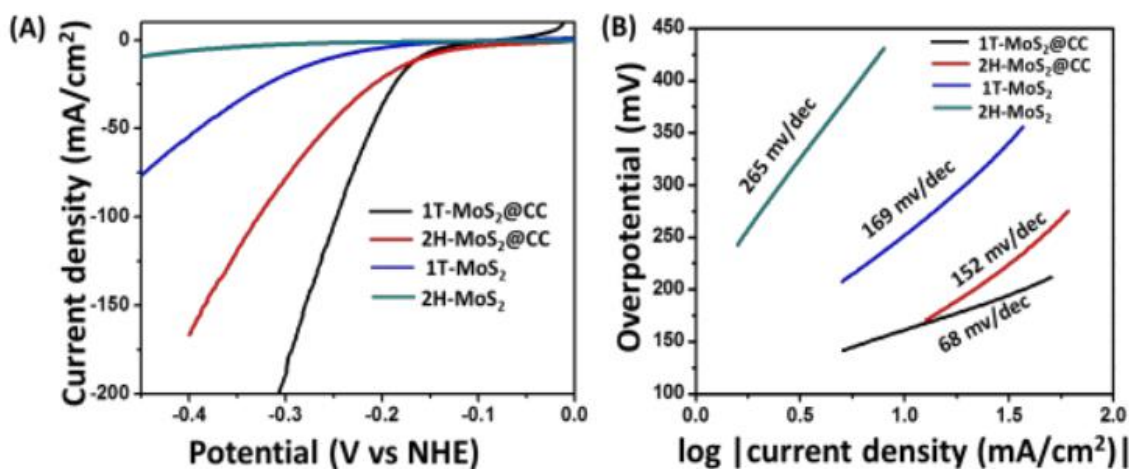


Figura 7. (A) Curvas de polarización de 1T-MoS₂, 2H-MoS₂, 1T-MoS₂@CC y 2H-MoS₂@CC, (B) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (73).

En el año 2020, Zhang X. *et al.* obtuvieron el MoS₂ mediante síntesis hidrotermal utilizando el líquido iónico Bromuro de nbutilpiridinio ([BPy]Br) como aditivo en diferentes proporciones para evaluar el efecto del líquido iónico sobre la estructura y propiedades electroquímicas para la evaluación del MoS₂ como electrocatalizador en la HER. La síntesis del MoS₂ se llevó a cabo mezclando molibdato de sodio dihidratado (Na₂MoO₄·2H₂O) y tioacetamida (CH₃CSNH₂) en relación molar 1:2, en 30 mL de agua desionizada, manteniendo en agitación por 15 min hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, la mezcla se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se calentó a 200 °C por 30 h. Una vez completada la reacción, la muestra se enfrió

naturalmente a temperatura ambiente, se lavó con agua desionizada y etanol alternados, finalmente se secó a vacío a 80 °C por 12 h. Esta ruta de síntesis se llevó a cabo para la obtención de los compuestos con diferente proporción de LI, por lo cual, se realizaron diferentes síntesis añadiendo 0, 6.7, 9, 11, 13.5, 15, 17 y 20 mg de [BPy]Br, los productos obtenidos se etiquetaron con MoS₂, MoS₂/IL 1, MoS₂/IL-2, MoS₂/IL-3, MoS₂/IL 4, MoS₂/IL-5, MoS₂/IL-6 y MoS₂/IL-7, respectivamente.

Mediante el análisis de DRX, ellos observaron que el MoS₂ en ausencia de líquido iónico presentó la fase 2-H, la cual se transformó en 1-T con la adición de líquido iónico, provocando que la reflexión del plano cristalino (002) se desplazara a menores ángulos en 2θ, mediante análisis de TEM, se observó que este cambio de fase presentó aumento en la distancia interplanar en el plano (002), pasando de 0.62 nm en el compuesto MoS₂ (sin LI) a 0.96 nm con el cambio de fase a 1-T.

En la evaluación como electrocatalizador en la HER, en los compuestos MoS₂, MoS₂/IL-1, MoS₂/IL-2 y MoS₂/IL-3, se observó que conforme se aumentó la cantidad de líquido iónico, el valor de sobrepotencial fue disminuyendo, siendo el MoS₂/IL-3 el que presentó un mejor desempeño en la HER, presentando un menor valor de sobrepotencial.

Al aumentar la cantidad de líquido iónico, en los compuestos MoS₂/IL-4, MoS₂/IL-5, MoS₂/IL-6 y MoS₂/IL-7, el valor de sobrepotencial fue aumentando, por lo cual, el desempeño como electrocatalizador empeoró al aumentar la cantidad de líquido iónico que presenta el MoS₂/IL-3 (11 mg).

El compuesto MoS₂/IL-3, presentó el menor valor de sobrepotencial, de 281 mV y pendiente Tafel de 68 mV/dec (Figura 8a-b) (74).

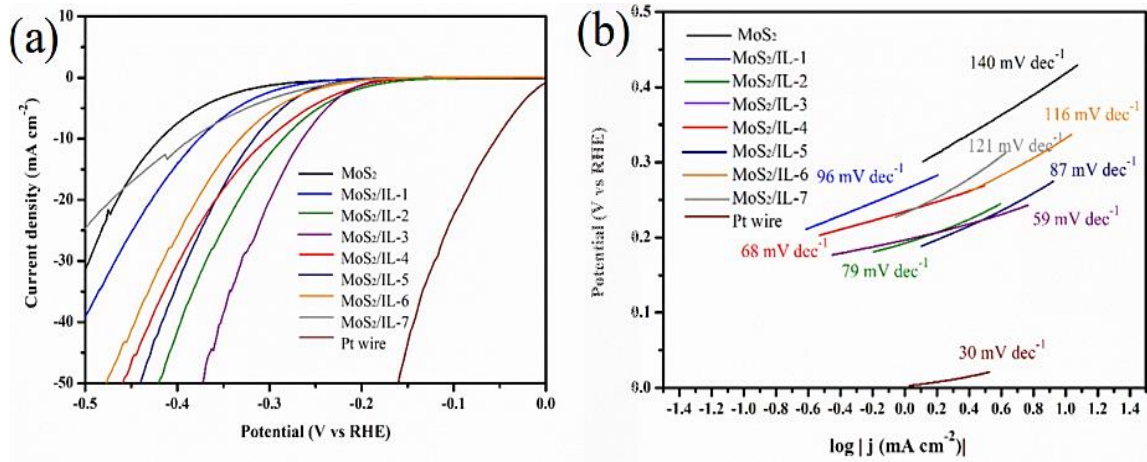


Figura 8. (a) Curvas de polarización de MoS₂ y MoS₂/IL-1 a MoS₂/IL-7, (b) Pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización (74).

1.3 Hipótesis

La síntesis asistida por líquido iónico permitirá la obtención de WS₂ 2-H, con un valor de sobrepotencial menor al que se obtenga sin líquido iónico, para su potencial aplicación como electrocatalizador.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar WS₂ asistido por líquido iónico y evaluar su desempeño como electrocatalizador en la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

1.4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar WS₂ empleando diferentes proporciones de líquido iónico: 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato ([EMIM][CH₃CH₂SO₄]), 0, 1, 2 y 3 mL.
- Dar seguimiento a la formación del compuesto mediante caracterización por DRX método de polvos; y evaluar el efecto del líquido iónico sobre la estructura.
- Caracterizar la morfología y composición de los materiales por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).
- Evaluar el desempeño de los compuestos sintetizados, como electrocatalizadores en la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

CAPÍTULO 2

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Síntesis hidrotermal

La síntesis hidrotermal es una ruta de síntesis donde la reacción se lleva a cabo en medio acuoso en un sistema cerrado, llevando la reacción a temperaturas mayores de 100 °C y presiones superiores a 1 bar. La temperatura más utilizada en esta técnica es entre 180°C a 300 °C. Estas condiciones modifican la química de los cationes en solución, favoreciendo la formación de estructuras complejas metaestables (75).

En las reacciones hidrotermal, el material utilizado es un contenedor de teflón (utilizado mayormente por sus propiedades térmicas y resistencia contra ácidos y bases) dentro de un reactor o autoclave de acero inoxidable (Figura 9), que se lleva a condiciones subcríticas o supercríticas del solvente.



Figura 9. Componentes de un reactor hidrotermal (76).

En este tipo de síntesis la presión que se genera en el sistema está relacionada con el volumen de llenado del recipiente que contiene la solución, por cuestiones de seguridad el llenado máximo es del 70% de la capacidad del contenedor, en la Figura 10 se puede observar un diagrama que muestra la presión en función de la temperatura para agua pura, con el factor de llenado (76).

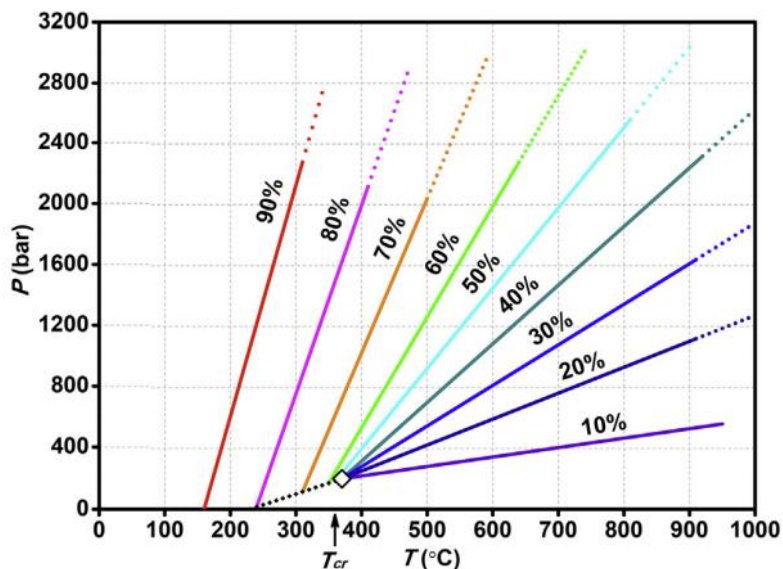


Figura 10. Diagrama que muestra la presión en función de la temperatura para agua pura, con el factor de llenado (% grado de llenado) de la autoclave, temperatura crítica ($T_{cr}=374.1^{\circ}\text{C}$) y presión ($p=221.2\text{ bar}$) (76).

Al utilizar el agua como solvente de reacción, presenta ciertas características que favorecen a la síntesis hidrotermal:

- La constante dieléctrica disminuye cuando aumenta la temperatura y aumenta con el aumento de la presión, por lo tanto, las soluciones hidrotermales se caracterizan por presentar constantes dieléctricas bajas. En este sistema, al tener temperaturas de alrededor de 200 °C y constantes dieléctricas bajas, se favorece la recombinación de los iones disociados.
- La viscosidad del agua disminuye con el aumento de la temperatura, lo que favorece a tener mayor movilidad de las especies disueltas que en condiciones normales.
- El producto iónico del agua aumenta fuertemente con la temperatura.

2.2 Síntesis en estado sólido

El método de síntesis en estado sólido es una ruta de síntesis que está asociada a altas temperaturas de trabajo para la obtención de compuestos policristalinos, es una técnica utilizada ampliamente en la obtención de cerámicos y compuestos metálicos. La síntesis en estado sólido se lleva a cabo principalmente en dos pasos:

1. Tratamiento preliminar: Este paso consiste en establecer la relación molar de los precursores y mezclarlos en un mortero o molino de bolas (cantidades pequeñas son mezcladas preferentemente en mortero). El polvo obtenido se puede colocar directamente en un porta muestras

adecuado (crisol de alúmina, contenedor de cuarzo o carburo de silicio) o hacer una pastilla del polvo obtenido y colocarlo en un portamuestras. En la primera etapa se utiliza un rango de temperatura alrededor de los 200-400 °C durante algunas horas para que se lleve a cabo la descomposición de los precursores.

2. Crecimiento de cristales: después de la fase de germinación, se empiezan a formar capas ordenadas debido a la migración de los cationes debido al tratamiento térmico previo, aumento de la temperatura hasta 1000°C para la calcinación de subproductos (77).

2.3 Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER)

La reacción de evolución del hidrógeno (HER) por electrólisis del agua es un método de producción de hidrógeno de alta pureza debido a la ruptura de la molécula del agua, formando como único subproducto agua. Para llevar a cabo la ruptura de la molécula del agua es necesario el uso de un catalizador para acelerar la reacción, el más utilizado es el Pt. El mecanismo de obtención de hidrógeno se lleva a cabo de diferente forma dependiendo el medio que presente el electrolito, ácido o básico.

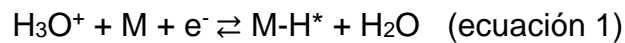
En la HER, el primer paso en su mecanismo es la reacción de Volmer, donde se genera un átomo de hidrogeno absorbido (H^*) por la reacción entre un protón y un electrón, en la superficie del material evaluado como electrocatalizador (M).

Posteriormente la formación de H₂ se puede llevar a cabo mediante la reacción de Heyrovsky o la reacción de Tafel o ambas.

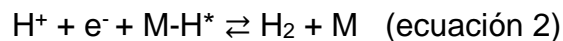
En la reacción de Heyrovsky, un protón se asocia al H* y reacciona con un segundo electrón para producir el H₂. En el paso de Tafel, dos H* cercanos se combinan en la superficie del electrodo para desarrollar H₂ (78).

Mecanismo de reacción de la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido

Reacción de Volmer: Adsorción electroquímica



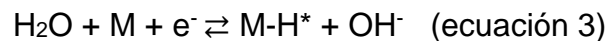
Reacción de Heyrovsky: Desorción electroquímica



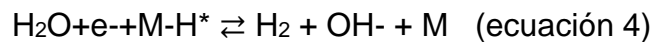
Mecanismo de reacción de la reacción de evolución de hidrógeno en medio

básico

Reacción de Volmer: Adsorción electroquímica



Reacción de Heyrovsky: Desorción electroquímica



Recombinación química: paso de Tafel



2.4 Sobrepotencial (η)

De acuerdo con la ecuación de Nernst, el potencial de la HER con referencia al electrodo normal de hidrógeno (NHE) es 0, en condiciones estándar. Sin embargo, para superar las barreras cinéticas, se requiere aplicar un mayor potencial, el valor del potencial va a depender de las características del material que se esté utilizando como catalizador. La diferencia entre el potencial de Nernst (E_{HER}) y el potencial requerido para generar la HER es el sobrepotencial (η) del catalizador. Por lo tanto, el potencial aplicado se puede expresar como:

$$E = E_{HER} + \eta \quad (\text{ecuación 6})$$

El sobrepotencial es un parámetro clave para evaluar la actividad de los catalizadores, por lo general, se evalúan tres valores de η correspondientes a la densidad de corriente, 1 (η_1), 10 (η_{10}) y 100 (η_{100}) mA/cm² para comparar la actividad de los catalizadores, un valor de η más pequeño sugiere una alta actividad.

El sobrepotencial η_1 se denomina “sobrepotencial de inicio o potencial de inicio”, lo que indica el punto de inicio de la HER. El sobrepotencial evaluado a 10 mA/cm² η_{10} , generalmente se usa para comparar la actividad de los catalizadores en HER. El η_{100} es importante para la evaluación de catalizadores en aplicaciones prácticas (79).

Para determinar y comparar la actividad real de los catalizadores desarrollados, es importante tomar en cuenta el pH del electrolito que se está utilizando y la carga del material activo sobre el electrodo de trabajo.

2.5 Pendiente de Tafel

La pendiente de Tafel (b), es la propiedad intrínseca de un catalizador y está ampliamente relacionada con la cinética de la HER. Para obtener la pendiente de Tafel se realiza un gráfico que relaciona el sobrepotencial (η) y el logaritmo de la densidad de corriente (j). La densidad de corriente es un parámetro que relaciona la transferencia de carga que hay entre los electrodos y el electrolito. La pendiente de Tafel designa la diferencia de potencial necesaria para aumentar o disminuir la densidad de corriente (mV/dec), lo que indica el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno.

La pendiente de Tafel tiene una relación inversamente proporcional con el coeficiente de transferencia de carga, donde una mayor pendiente de Tafel significa una menor capacidad de transferencia de carga.

La ecuación de la región lineal de la pendiente de Tafel es la ecuación 7 (80).

$$\eta = a + b \log j \quad (\text{ecuación 7})$$

Donde:

η = valor del sobrepotencial (mV)

b = pendiente de Tafel (mV/dec)

j = densidad de corriente (mA/cm²)

Cuanto menor pendiente de Tafel (b) significa que se requiere menos sobrepotencial (η) para obtener el mismo incremento de densidad de corriente, lo que implica una cinética de transferencia de electrones más rápida. Un electrocatalizador de alto rendimiento debe tener una densidad de corriente de

intercambio alta (j_0) que es la densidad de corriente en condiciones de equilibrio ($\eta \rightarrow 0$) y una b pequeña.

El mecanismo de la HER puede indicarse mediante los valores calculados de la pendiente de Tafel, los valores ~ 120 , ~ 40 y ~ 30 mV/dec indican el paso determinante de la velocidad (RDS por sus siglas en inglés Rate Determining Step) de Volmer, Heyrovsky y Tafel, respectivamente (81).

2.6 Métodos de caracterización

2.6.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética invisible con energía ionizante. La longitud de onda es entre 10^{-8} - 10^{-12} m, correspondiendo a frecuencias en el rango 10^{16} - 10^{20} Hz. La difracción de rayos X se utiliza ampliamente para la caracterización estructural de compuestos cristalinos (presentan agrupación periódica y ordenada de átomos) para la identificación de fases cristalinas.

En la interacción de los rayos X con la materia ocurren interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (82).

La ley de Bragg (ecuación 8) para análisis de difracción de rayos X, supone que los diferentes planos cristalinos reflejan especularmente la onda cuando la diferencia de camino óptico es múltiplo de λ se observará un máximo en la

dirección que forma un ángulo 2θ respecto del haz incidente, condición para tener una interferencia constructiva. La representación de la difracción de rayos X en una estructura cristalina se puede observar en la Figura 11.

$$2d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (\text{ecuación 8})$$

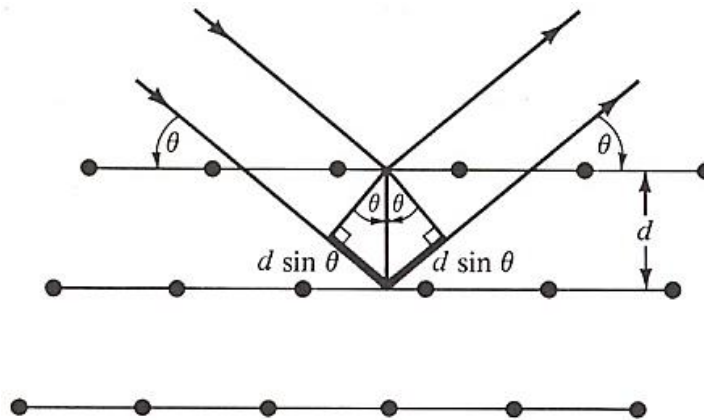


Figura 11. Difracción de rayos X en una estructura cristalina (82).

2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es un microscopio que utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo y produce imágenes de alta resolución, un requisito para el análisis de materiales por esta técnica es que sean conductoras, por lo cual algunos compuestos requieren un pretratamiento para cumplir este requisito, formando una cubierta con carbón o un metal como el oro.

La resolución del SEM oscila entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Los componentes principales de un equipo de microscopía electrónica de barrido son los siguientes:

- Cañón de electrones: Emisión de campo y Termo iónico
- Columna: Lente Condensadora, Bobinas de barrido, Lente Objetivo
- Cámara de muestras: Detectores de Electrones, Platina portamuestras, Puertos de entrada de accesorios, Motorización
- Sistema de vacío

En el microscopio electrónico de emisión de campo abreviado FESEM, que utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo, proporciona un haz de electrones de alta y baja energía focalizados, lo que favorece la resolución espacial y permite trabajar con potenciales bajos entre 0.02 - 5 kV; lo cual ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras y evita daños en las muestras.

En la interacción del haz de electrones con la muestra a analizar se puede penetrar hasta 1-5 micras, donde se puede penetrar las capas más internas dependiendo los kV aplicados. Los detectores más utilizados en esta técnica se encuentran los siguientes (83):

- Electrones secundarios (SE): se obtienen de la energía proveniente de los electrones secundarios generados en el material por la interacción del haz de electrones proveniente de la capa más externa (primera capa), aportando información topográfica más superficial. Normalmente se observan imágenes en blanco y negro con alta resolución.
- Electrones retrodispersados (BSE): se obtienen de la energía proveniente de los electrones retrodispersados (segunda capa), este detector es

sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie, pero posee menos resolución en comparación con el detector de los electrones secundarios.

- Energía dispersiva de rayos X (EDS): este detector obtiene la energía proveniente de los rayos X generados en la superficie (tercera capa) y son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que nos aportan información sobre la composición elemental de forma semicuantitativa.

2.7 Técnicas electroquímicas

2.7.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica o voltametría cíclica (VC), es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para evaluar los mecanismos de las reacciones redox, reversibilidad de una reacción y la cinética de transferencia de electrones de una especie electroactiva en solución. En esta técnica, el potencial del electrodo de trabajo se mide contra un electrodo de referencia, que mantiene un potencial constante y se evalúa al electrodo de trabajo sometido a diferentes potenciales para observar los fenómenos de reducción y oxidación de especies en la muestra, dando como respuesta la corriente resultante característica del material, además mediante el voltamperograma se puede establecer si las reacciones redox son cinéticamente favorables o desfavorables si un proceso redox implica una adsorción/desorción de especies en la muestra.

La velocidad de la medición se puede variar para evaluar el comportamiento del material a diferentes velocidades de barrido (84,85). En la Figura 12 se muestra un voltamperograma típico de una reacción reversible, con el potencial máximo E_p y la corriente I_p .

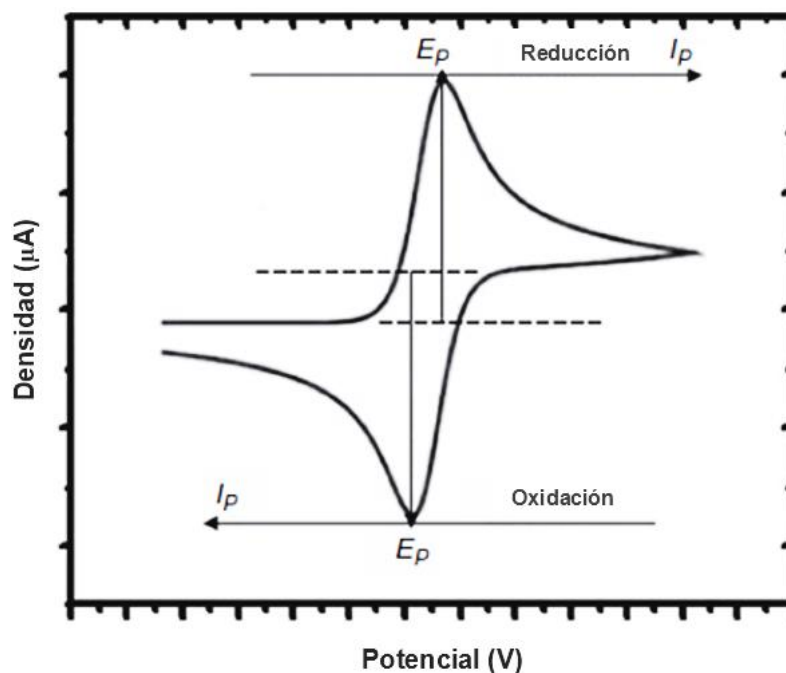


Figura 12. Voltamperograma típico de una reacción reversible (86).

2.7.2 Voltamperometría de barrido lineal

La voltamperometría de barrido lineal (LSV por sus siglas en inglés), es una técnica electroquímica, que mide linealmente el potencial del electrodo de trabajo con respecto al tiempo a velocidad constante, comenzando desde un potencial inicial (E_{in}) donde el electrodo de trabajo no presente reacción, dirigiéndose hacia un potencial final (E_f) donde sí ocurra reacción como la oxidación (valores positivos) o la reducción (valores negativos) (87). Las velocidades de exploración

se pueden variar, desde mV/s hasta V/s. En la Figura 13 se muestra un ejemplo de la representación gráfica de una voltamperometría de barrido lineal.

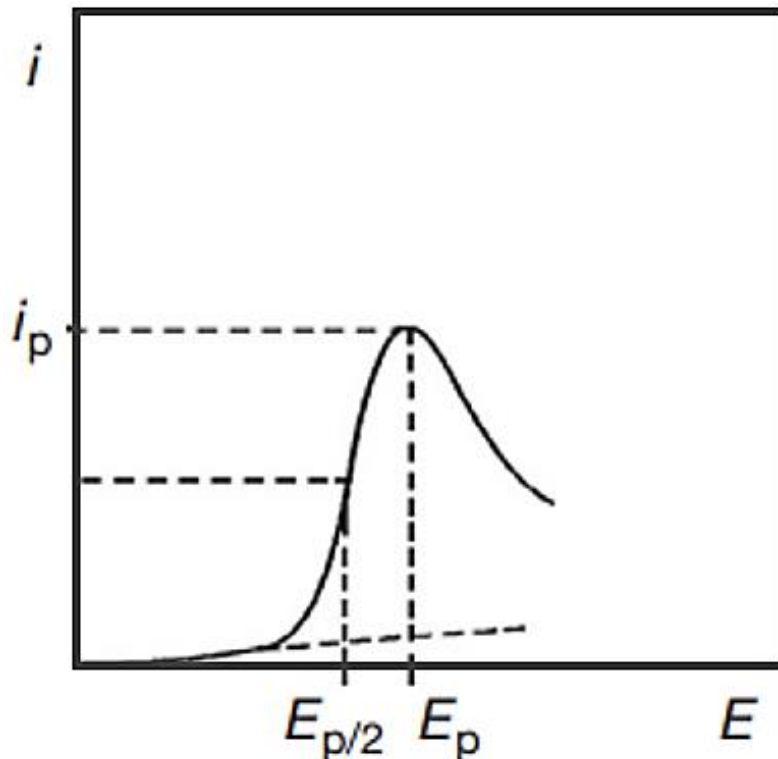


Figura 13. Representación gráfica de voltamperometría de barrido lineal (87).

El potencial instantáneo aplicado se puede escribir como lo indica la ecuación 9:

$$E_t = E_{in} \pm vt \quad (\text{ecuación 9})$$

donde E_t es el potencial de electrodo en el tiempo t , E_{in} es el potencial inicial y v es la velocidad de barrido, el valor absoluto de la velocidad constante del cambio de potencial, dE/dt . El signo depende de la dirección de exploración potencial (positivo para barridos anódicos y negativo para barridos catódicos).

2.7.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica EIS

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de análisis electroquímico utilizada para caracterizar materiales, evaluando la transferencia de electrones. La EIS utiliza corriente alterna para inducir reacciones electroquímicas en el electrodo de trabajo, consiste en aplicar una perturbación senoidal de potencial, de frecuencia variable, dando como resultado la respuesta del sistema a esta perturbación, medida en términos de amplitud y fase de corriente. Se varía la frecuencia de la señal de corriente alterna y se registra la impedancia general de la celda en función de la frecuencia.

La EIS asume que el comportamiento electroquímico de un electrodo de trabajo al experimentar una reacción electroquímica, su respuesta va a depender de distintos factores como la resistencia óhmica o no compensada del electrolito y el electrodo de referencia, la resistencia de capacitancia de doble capa, resistencia de transferencia de carga o resistencia de polarización que se da por reacciones anódicas y catódicas, efectos de difusión, adsorción de reactivos y productos en la superficie del electrodo de trabajo entre otros.

El resultado se representa gráficamente utilizando dos tipos de gráficos: el gráfico de Nyquist o gráfico de plano complejo (Figura 14.A), un gráfico de impedancia imaginaria frente a real a diferentes frecuencias y el gráfico de Bode (Figura 14. B), la impedancia absoluta frente a frecuencia. El comportamiento electroquímico general de un electrodo puede ser representado por un circuito equivalente compuesto por la resistencia, inductancia y capacitancia (Figura 14.C (88)).

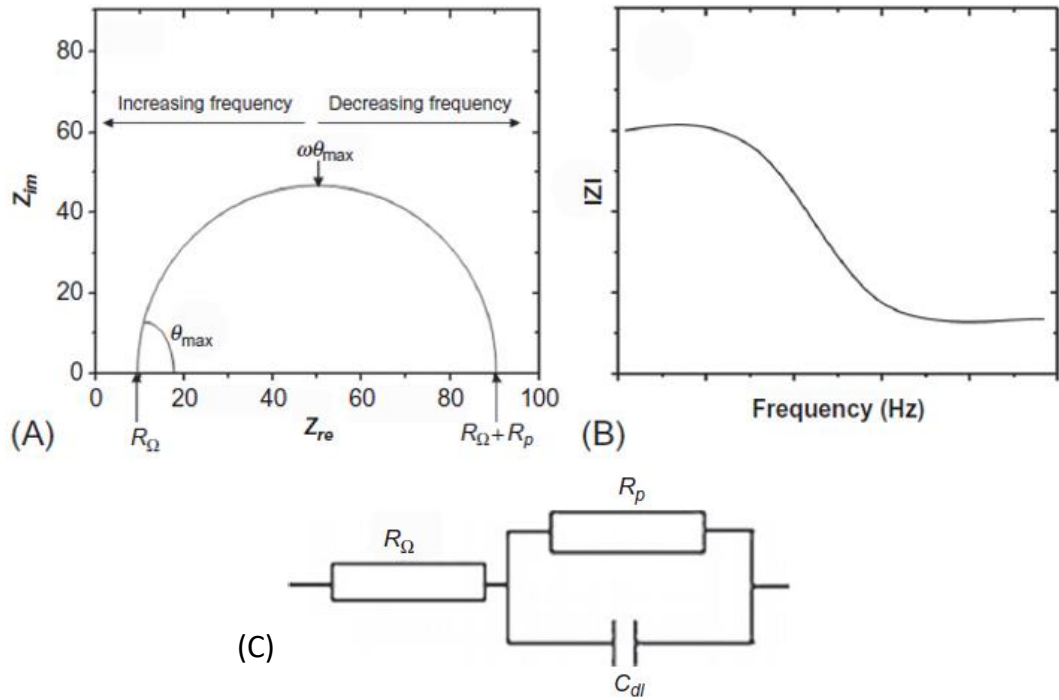


Figura 14. (A) Gráfico de Nyquist (gráfico de plano complejo), impedancia imaginaria frente a real a diferentes frecuencias, (B) Gráfico de Bode, impedancia absoluta frente a frecuencia y (C) Representación de un Circuito Equivalente de Randles para una sola celda electroquímica (89).

CAPÍTULO 3

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Reactivos

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico, sin purificación previa, todos adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich. Tungstato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99%), tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 98%), el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazol sulfato de Etilo ([EMIM][$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$]) ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} \geq 95\%$), Nafion al 5% (Nafion 1100 W), agua desionizada, ácido clorhídrico (HCl 37%) y etanol absoluto.

3.2 Síntesis del precursor WO_3

La obtención del compuesto WO_3 se llevó a cabo vía hidrotermal, disolviendo el $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ en 30 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados de 100 mL mediante agitación constante, hasta homogenizar. Posteriormente la solución se ajustó a pH 2 añadiendo HCl 2 M mediante goteo y se dejó en agitación durante 30 min. Una vez ajustado el pH, se agregó C_2H_5NS y se dejó en agitación por 30 min, por último, se añadió 1 mL de LI 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato y se mantuvo en agitación vigorosa por 3 h, posteriormente la mezcla de reacción se transfirió a un reactor hidrotermal de acero inoxidable recubierto de teflón de 100 mL y se colocó en un horno de secado marca Quincy Lab, modelo 206C. a 200 °C por 24 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se dejó enfriar a temperatura ambiente naturalmente. El sólido obtenido se recolectó mediante centrifugación y lavados con agua desionizada y etanol alternados, para eliminar impurezas. Por último, el producto obtenido se secó en un horno de vacío a 60°C durante toda la noche y fue etiquetado como WO_3 -1.

Con base al procedimiento descrito anteriormente, se realizó la síntesis de WO_3 añadiendo 2 y 3 mL de LI, etiquetando los compuestos como WO_3 -2 y WO_3 -3, respectivamente. También se realizó la síntesis de WO_3 en ausencia de LI, siguiendo la misma ruta de síntesis, etiquetando al producto como WO_3 -0.

3.3 Síntesis del WS₂ en estado sólido

Para la obtención del WS₂-0 se llevó a cabo la síntesis en estado sólido, mezclando en un mortero de ágata el WO₃-0 (previamente sintetizado) con C₂H₅NS, en relación molar 1:20, durante 20 min. Posteriormente el producto se colocó en un porta muestras en forma de barco de vidrio de sílice, en un horno tubular MTI modelo OTF-ROOX-5, con flujo de N₂ de 15 cm³/min, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente a 200 °C, la reacción se mantuvo a 200 °C por 3 h, donde se consideró 200 °C como la temperatura de inicio de reacción debido a que es mayor a la temperatura de fusión de la fuente de azufre (tioacetamida, P_f:115 °C) (90), por lo que a esta temperatura se asegura la presencia del azufre en fase gaseosa y el tiempo de exposición se ajustó a 3 h para mantener un mayor tiempo de contacto el azufre gaseoso y el precursor WO₃. Posteriormente se aumentó la temperatura de 200 °C a 900 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo la temperatura a 900 °C durante 3 h y se dejó enfriar a temperatura ambiente mediante enfriamiento natural. Para la obtención del WS₂ evaluado con diferentes proporciones de LI, se llevó a cabo la metodología descrita anteriormente, pero cambiando el óxido de tungsteno utilizado, se utilizó el WO₃-1, WO₃-2 y WO₃-3 para la obtención de los compuestos WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3; respectivamente.

La segunda rampa de calentamiento, donde se llegó hasta 900 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 3 h fue de suma importancia, debido a que se ha

reportado la obtención de WS_2 a temperaturas entre 600-900 °C (62), pero mayormente se ha reportado la presencia de impurezas, por lo cual se estableció que la temperatura adecuada era de 900 °C por 3 h, para asegurar la eliminación de impurezas como mezcla de óxidos de tungsteno, entre los antecedentes se encontró que a partir de 850 °C se puede obtener el WS_2 sin añadir algún aditivo, pero experimentalmente esta condición dio una estructura con poca cristalinidad, por lo que se decidió aumentar la temperatura a 900 °C, la cual es el límite que se tomó ya que a mayor temperatura se puede obtener tungsteno elemental.

3.4 Caracterización de los materiales WO_3 y WS_2

Una vez obtenidos los precursores mediante síntesis hidrotérmica utilizando 0, 1, 2 y 3 mL del líquido iónico ([EMIM][CH₃CH₂SO₄]), se obtuvieron los productos WO_3 -0, WO_3 -1, WO_3 -2, WO_3 -3, respectiva y posteriormente se caracterizaron para comprobar su estructura y morfología para continuar con la síntesis del WS_2 con diferente proporción de líquido iónico 0, 1, 2 y 3 mL para la obtención de los compuestos WS_2 -0, WS_2 -1, WS_2 -2 y WS_2 -3, respectivamente.

3.4.1 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

El análisis e identificación de las fases cristalinas de los compuestos sintetizados $\text{WO}_3\text{-0}$, $\text{WO}_3\text{-1}$, $\text{WO}_3\text{-2}$, $\text{WO}_3\text{-3}$, $\text{WS}_2\text{-0}$, $\text{WS}_2\text{-1}$, $\text{WS}_2\text{-2}$ y $\text{WS}_2\text{-3}$, se realizó por difracción de rayos X de polvos, usando un equipo Bruker D2-Phaser (Figura 15) con fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), ubicado en el Laboratorio de Materiales II, EGC, FCQ de la UANL.

Los análisis de difracción se realizaron utilizando un intervalo de 5 a 90° con tiempo de paso de 0.5 s y pasos de 0.05° . Los difractogramas obtenidos se compararon con los reportados en la base de datos PDF2-ICDD-2013 (International Center Of Diffraction Data).

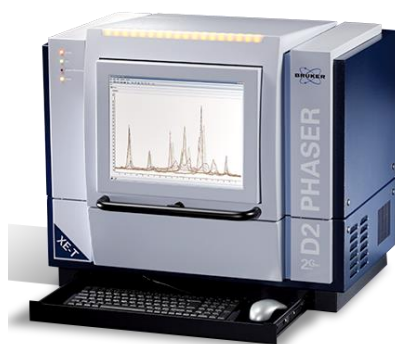


Figura 15. Equipo de Difracción de Rayos X de polvos, Bruker D2-Phaser.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico y elemental de los precursores sintetizados WO_3-1 , WO_3-2 y WO_3-3 se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) JSM-6701F ubicado en EGC, FCQ de la UANL (Figura 16). El compuesto WO_3-0 fue analizado en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JSM-6490LV, JEOL Instruments, ubicado en el departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil, de la UANL.



Figura 16. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) JSM-6701F.

Para el análisis morfológico y elemental de los compuesto WS_2-0 , WS_2-1 , WS_2-2 y WS_2-3 , se realizó mediante el equipo FEI, NOVA NanoSEM 200 (Figura 17), ubicado en el CIMAV unidad Monterrey, en el PIIT.



Figura 17. Microscopio electrónico de barrido de Emisión de Campo (FESEM) FEI, NOVA NanoSEM 200.

3.4.3 Caracterización Electroquímica

3.4.4 Preparación de electrodos de trabajo para evaluación de la HER

Una vez sintetizados los compuestos WS_2-0 , WS_2-1 , WS_2-2 , WS_2-3 se evaluó su comportamiento electroquímico en un Potenciostato-Galvanostato PGSAT302N (Figura 18), ubicado en el departamento de Ecomateriales y Energía, en el Instituto de Ingeniería Civil, UANL.



Figura 18. Potenciostato-Galvanostato PGSAT302N.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos (Figura 19), utilizando H_2SO_4 0.5 M como electrolito, un electrodo de Ag/AgCl 3 M como electrodo de referencia (ER), un alambre de Pt como contra electrodo (CE) y un electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro como electrodo de trabajo (WE), donde se depositaron los materiales sintetizados.



Figura 19. Celda electroquímica de tres electrodos utilizada para la evaluación de los materiales sintetizados como electrocatalizadores en la HER.

Antes de realizar las pruebas electroquímicas, el electrodo de trabajo fue limpiado y pulido. La limpieza se realizó eliminando restos de compuestos en la superficie utilizando un paño fino con etanol y posteriormente se pulió con polvo de alúmina y agua desionizada en una almohadilla de pulido realizando movimientos en forma de ocho y limpiando con agua desionizada para eliminar el resto de alúmina en la superficie.

Para la evaluación de los materiales sintetizados, se realizó la preparación de tintas. En un vial se colocaron 5 mg de material activo y 5 mg de Carbón Vulcan XC 72 con 1250 μL de agua destilada y 250 μL de Nafión (al 5 %), esta mezcla se sonicó durante 1 h. Una vez sonicado, se tomaron 3 μL de la dispersión con una micropipeta y se depositaron sobre el electrodo de carbón vítreo con 0.07068 cm^2 de área y se dejó secar a temperatura ambiente.

Antes de realizar el armado de la celda electroquímica, se colocó el electrolito H_2SO_4 0.5 M en la celda y se burbujeó con N_2 durante 10 min para eliminar el oxígeno presente. Posteriormente se armó la celda, sumergiendo los tres electrodos a la misma altura y a una distancia adecuada, sin tocarse.

3.4.5 Voltamperometría cíclica (VC)

Con el fin de evaluar el área superficial electroquímicamente activa (ECSA) de los materiales, se realizó el cálculo en función de la capacitancia de doble capa (Cdl) a través de voltamperometría cíclica (VC) a diferentes velocidades de barrido 20, 40, 60, 80, 100 mV/s, utilizando una ventana de potencial entre 0.50 y 0.78 V vs. RHE. Las diferencias entre la densidad de corriente, positiva y negativa en el centro de los rangos en el potencial de equilibrio, se representan frente a la tasa de exploración de la zona capacitiva. Se realizó el ajuste lineal para obtener el valor de Cdl (Capacitancia de doble capa por sus siglas en inglés double layer capacitance).

El sobrepotencial y otras medidas electroquímicas se calcularon con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl y se referenciaron posteriormente con el electrodo reversible de hidrógeno (RHE), según la ecuación 10:

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Ag/AgCl}) + E^\circ(\text{Ag/AgCl}) + 0.059(\text{pH}) \quad (\text{ecuación 10})$$

Donde el valor de $E(\text{Ag/AgCl})$ es la lectura del equipo y $E^\circ(\text{Ag/AgCl})$ es 0.215 V vs RHE. La concentración de protones es alta y se toma el valor de $\text{pH}=0$ (91).

3.4.6 Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

La actividad electrocatalítica de los materiales en la HER se evaluó mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV) utilizando una ventana de potencial de 0 a -0.44 V vs. RHE y una velocidad de barrido de 5 mV/s, iniciando con la medición del electrodo de trabajo (carbón vítreo) sin material depositado y posteriormente se midió una solución de nanopartículas de Pt/C al 20% para utilizarlo como referencia.

3.4.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La evaluación de la resistencia a la transferencia de carga se llevó a cabo mediante mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), evaluando las muestras a -350 V vs Ag/AgCl 3 M de sobrepotencial y un rango de frecuencias de 10000 Hz a 0.1 Hz.

3.4.8 Disposición de residuos

La disposición de los residuos de reacción, sustancias químicas y material desechable generados a lo largo de este trabajo se realizó de acuerdo con la normativa vigente de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, presentado en la Tabla 2.

Tabla 2. Disposición de los residuos generados

Residuo	Contenedor
Lavados con agua	A
Lavados con HCl:HNO ₃	A
Lavados con etanol	C
HCl	A
H ₂ SO ₄	A
Toallas, guantes impregnados	Basura industrial

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis hidrotérmal de los precursores de WO_3 en ausencia y presencia de líquido iónico

En este proyecto se realizó la síntesis del WO_3 en fase hexagonal vía hidrotérmal en un solo paso, donde se evaluaron diferentes factores para poder obtener este compuesto mediante una ruta de síntesis que no requiriera mucha energía. Entre la literatura consultada, se encontró reportada la obtención del WO_3 mediante síntesis en dos pasos, requiriendo tratamiento térmico como segundo paso para poder obtener el WO_3 cristalino. También se encontró reportado el uso de agentes reductores como el clorhidrato de hidroxilamina ($\text{H}_3\text{NO}\cdot\text{HCl}$), oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) y tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$), así como diferentes ajustes de pH tanto en medio ácido como en medio básico, para facilitar la obtención del WO_3 .

Entre las pruebas que se realizaron previamente, se probaron diferentes agentes reductores como el $\text{H}_3\text{NO}\cdot\text{HCl}$ (en medio básico) y el uso de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (en medio ácido), siendo este último el que favoreció la formación del WO_3 . Una vez establecido el uso de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ como agente reductor, se realizaron diferentes pruebas evaluando diferente porcentaje de llenado del reactor hidrotermal, 30, 40, 50 y 60 %, así como diferentes tiempos de reacción, 20, 24 y 28 h, dando como mejor resultado el 30% de llenado del contenedor de teflón.

En la síntesis establecida, se logró obtener el WO_3 en fase hexagonal a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, utilizando 30% de llenado del contenedor de teflón, donde el ajuste a pH ácido fue un factor de gran importancia para la obtención del H_2S mediante la hidrólisis de la $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ y así llevar a cabo la reducción del $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para la obtención del WO_3 (47,48,50).

En la síntesis de los precursores, se inició por la obtención del WO_3 sin líquido iónico, etiquetado como $\text{WO}_3\text{-0}$, el cual se obtuvo como un sólido color azul claro (Figura 20).



Figura 20. Sólido obtenido de la síntesis del WO_3 en ausencia de líquido iónico ($\text{WO}_3\text{-0}$).

La presencia de líquido iónico en las síntesis para la obtención de los compuestos WO_3 -1, WO_3 -2 y WO_3 -3, utilizando 1, 2 y 3 mL de líquido iónico respectivamente aumentó la tonalidad del color azul del producto, en comparación al óxido sintetizado sin líquido iónico, lo cual puede estar relacionado con el cambio en el tamaño de las partículas, lo cual se corroborará más adelante mediante el análisis de SEM. Las imágenes de los sólidos obtenidos mediante las síntesis con líquido iónico se presentan en la Figura 21.

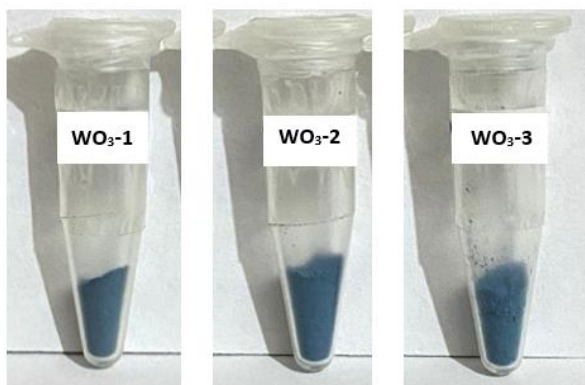


Figura 21. Sólidos obtenidos de las síntesis del WO_3 utilizando 1, 2 y 3 mL del líquido iónico ([EMIM][$CH_3CH_2SO_4$]) como aditivo.

4.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 22, se muestra el patrón de difracción de rayos X del WO_3 sintetizado sin añadir el líquido iónico ($[\text{EMIM}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4]$) como aditivo. Como se puede observar, el compuesto presenta alta cristalinidad con reflexiones bien definidas. El difractograma fue comparado con la base de datos International Centre for Diffraction Data (ICDD), presentando reflexiones más intensas a 13.90° , 23.51° , 24.21° , 27.39° , 28.02° , 33.97° y 36.85° en 2θ , asociadas a los planos correspondientes (100), (002), (110), (102), (200), (112) y (202) respectivamente, indexados con la ficha PDF 01-085-2459 del WO_3 en fase hexagonal y grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mcm}$.

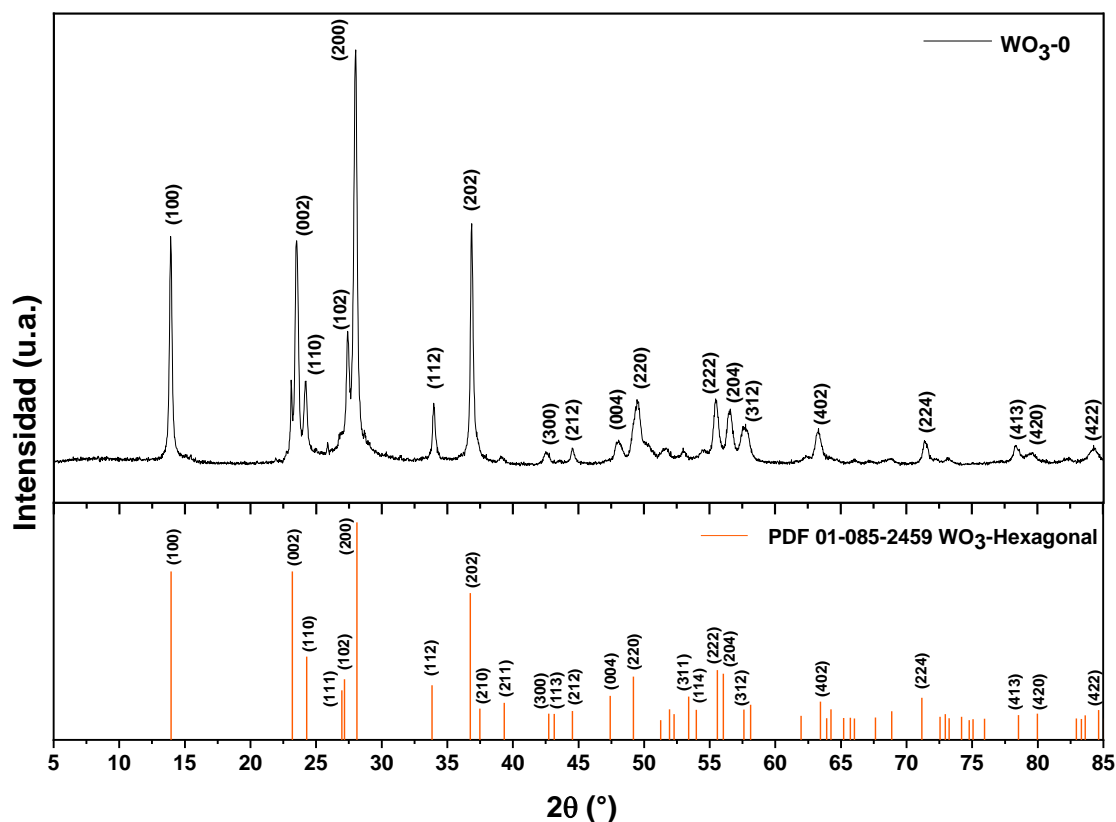


Figura 22. Patrón de DRX del WO_3 -0 indexado con la ficha PDF 01-085-2459 del WO_3 en fase hexagonal.

En la Figura 23 se presentan los difractogramas del WO_3 obtenidos con la adición de diferente proporción de líquido iónico (0, 1, 2 y 3 mL).

Los compuestos WO_3 -1, WO_3 -2 y WO_3 -3, sintetizados con 1, 2 y 3 mL de líquido iónico respectivamente, presentaron las mismas reflexiones, con un pequeño desplazamiento en valores de 2θ , estos fueron comparados con la base de datos International Centre for Diffraction Data (ICDD), presentando las reflexiones correspondientes a la tarjeta PDF 01-085-2459 del WO_3 en fase hexagonal. Los compuestos sintetizados con líquido iónico presentaron la misma estructura que presentó el WO_3 -0.

No se observó desplazamiento significativo en las reflexiones características (100), (002), (110), (102), (200), (112) y (202), sólo se presentó una pequeña variación de $\pm 0.40^\circ$ en 2θ .

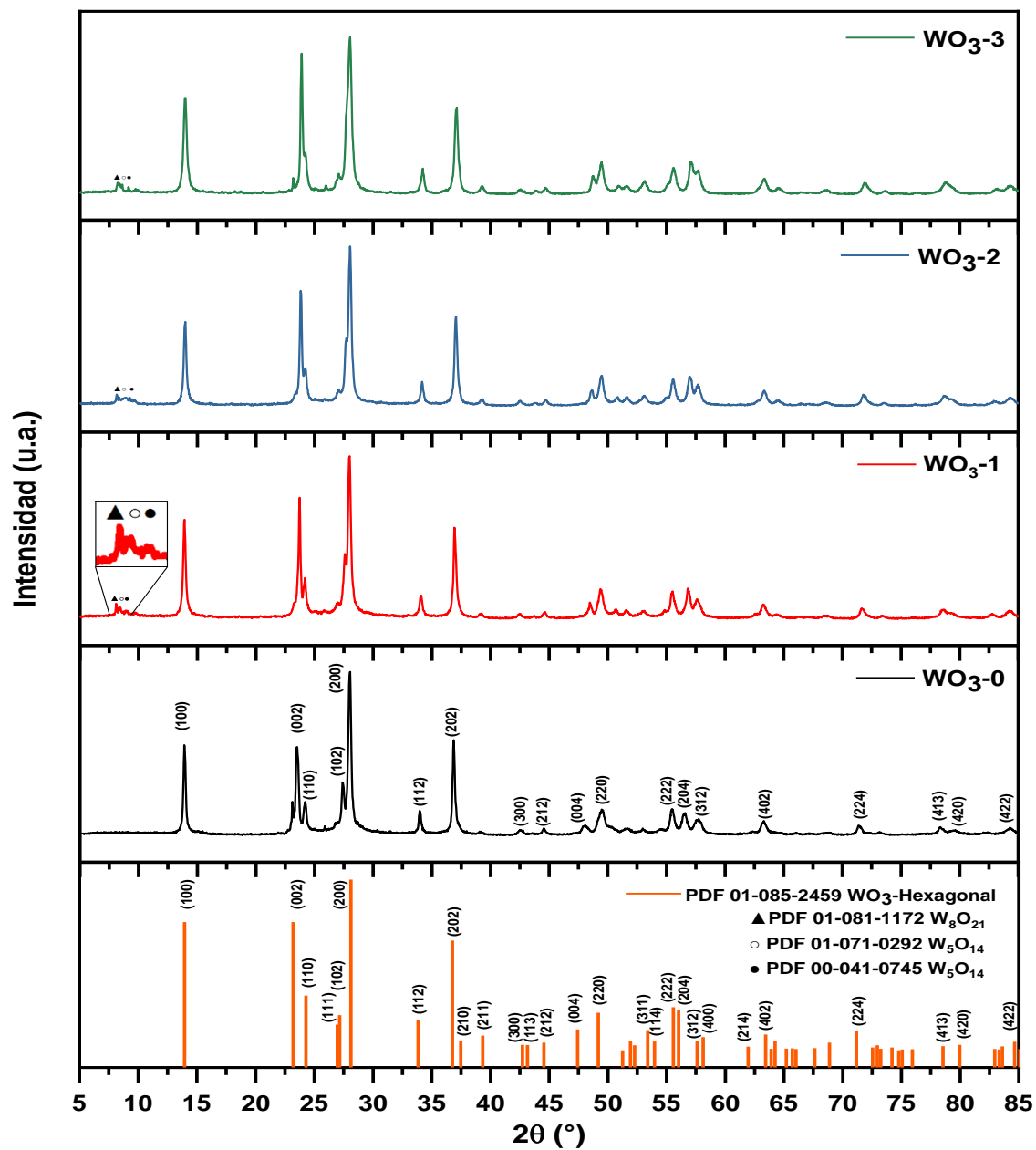


Figura 23. Patrón de DRX del WO₃ sintetizado con 0, 1, 2 y 3 mL de líquido iónico ([EMIM][CH₃CH₂SO₄]).

En todos los precursores sintetizados con líquido iónico: WO₃-1, WO₃-2 y WO₃-3, a valores bajos de 2θ se observaron reflexiones de baja intensidad en la región de 7-10°, las cuales se compararon con la base de datos ICDD y pertenecen a la tarjeta PDF 01-081-1172 correspondiente al W₈O₂₁ y a las tarjetas PDF 01-071-0292 y PDF 00-041-0745, ambas correspondientes al W₅O₁₄, por lo cual, se presentó mezcla de óxidos

El WO₃ se puede presentar en fase cúbica, monoclinica, hexagonal y ortorrómbica, así como mezcla de fases; en los compuestos obtenidos con diferente proporción de líquido iónico (0, 1, 2 y 3 mL) el WO₃ presentó la fase hexagonal, la cual, según lo reportado en la literatura, está asociada con la obtención de nanoestructuras 1-D (92), por lo que se podría tener morfología de nanoagujas o nanobarras en los compuestos obtenidos, lo cual se corroborará con el análisis de FESEM.

Se realizó el cálculo del tamaño de cristalito para el plano que presenta mayor intensidad, el plano (002), mediante la ecuación de Scherrer $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ donde K es la constante de Scherrer, con un valor de 0.9 correspondiente para este sistema (93), λ es la longitud de onda de rayos-X, θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho medio de pico, por sus siglas en inglés FWHM, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Tamaño de cristalito (nm) del plano (200) de los compuestos WO₃-0, WO₃-1, WO₃-2 y WO₃-3.

Compuesto	Plano	Tamaño de cristalito (nm)
WO ₃ -0	(200)	21.61
WO ₃ -1		20.42
WO ₃ -2		21.62
WO ₃ -3		14.13

Como se puede observar en los resultados obtenidos del cálculo del tamaño de cristalito para el plano (200), los compuestos presentan valores similares donde los compuestos WO₃-0 y WO₃-2, presentan los valores más altos del tamaño de cristalito, con valores de 21.61 y 21.62 nm respectivamente. El compuesto que presentó menor tamaño de cristalito fue el WO₃-3 con un valor de 14.13 nm, el cual fue sintetizado con 3 mL de líquido iónico, al agregar mayor cantidad de este, favoreció la disminución del tamaño de cristalito.

4.2 Síntesis en estado sólido del WS₂ en ausencia y presencia de líquido iónico

Previamente a encontrar las condiciones adecuadas para la síntesis de WS₂ en ausencia de líquido iónico, se realizaron diferentes síntesis variando las condiciones de reacción, las cuales se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones experimentales evaluadas para la obtención del WS₂.

Síntesis	WO ₃ (mmol)	TAA (mmol)	Tiempo (h) a 200 °C	Tiempo (h) a 900 °C	Atmósfera de N ₂
1	1	20	2	2	No
2			2	2	Sí
3			3	2	
4			3	3	

Como resultado de la síntesis 1, la ausencia de atmósfera de N₂ dio como resultado mezcla de fases de WS₂, WO₂ y WO₃.

En la síntesis 2 y 3 se presentó baja cristalinidad del WS₂, pero la síntesis 3 presentó ligeramente una mejoría en la definición de las reflexiones. En la síntesis 4 se vio gran cambio, presentando alta cristalinidad, donde las reflexiones se definieron y se obtuvo la fase hexagonal sin impurezas, por lo cual se manejaron estas condiciones para el tratamiento térmico de las muestras sintetizadas.

Una vez obtenidos los precursores WO₃₋₀, WO₃₋₁, WO₃₋₂ y WO₃₋₃, se procedió a la síntesis de los compuestos WS₂ con el precursor adecuado. Primero se sintetizó el WS₂ con el precursor WO₃₋₀, el producto obtenido después del

tratamiento térmico fue un sólido color negro, como se puede observar en la Figura 24.



Figura 24. Sólido obtenido de la síntesis del WS_2 -0 en ausencia de líquido iónico en el precursor.

Posteriormente se realizaron las síntesis del WS_2 con los precursores de WO_3 sintetizados con líquido iónico: WO_3 -1, WO_3 -2 y WO_3 -3, dando como resultado los compuestos WS_2 -1, WS_2 -2 y WS_2 -3 respectivamente. En la Figura 25 se presentan las imágenes de los productos obtenidos.

Los productos WS_2 -1 y WS_2 -2 se presentaron como sólidos color gris oscuro, con algunas partículas de color gris brillante, en cuanto al compuesto WS_2 -3, se presentó en forma de un sólido color negro.

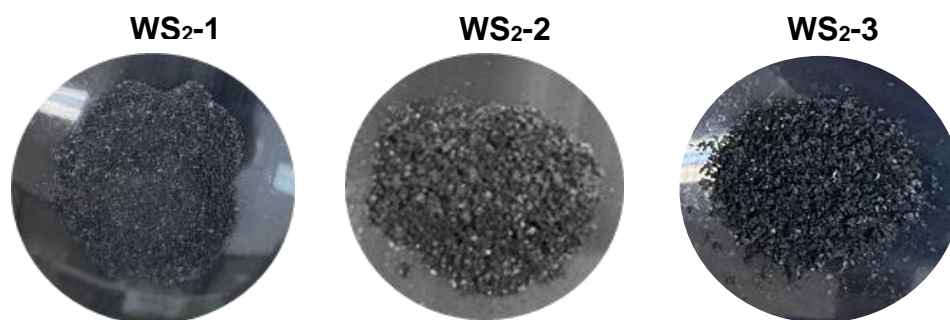


Figura 25. Sólidos obtenidos de las síntesis del WS_2 utilizando los precursores sintetizados con líquido iónico ($[EMIM][CH_3CH_2SO_4]$) como aditivo.

4.2.1 Difracción de rayos-X

En el patrón de DRX del WS_2 sintetizado con el precursor $\text{WO}_3\cdot 0$, presentado en la Figura 26, fue comparado con la base de datos ICDD para encontrar el tipo de estructura cristalina que presenta. Se pueden observar reflexiones en 14.17° , 28.65° , 35.53° , 39.52° y 43.38° en 2θ , correspondiente a los planos (002), (004), (101), (103) y (006), respectivamente; los cuales corresponden con la ficha PDF 00-008-0237 del WS_2 en fase hexagonal y grupo espacial $P6_3/mmc$, siendo el plano (002) el que presenta mayor intensidad.

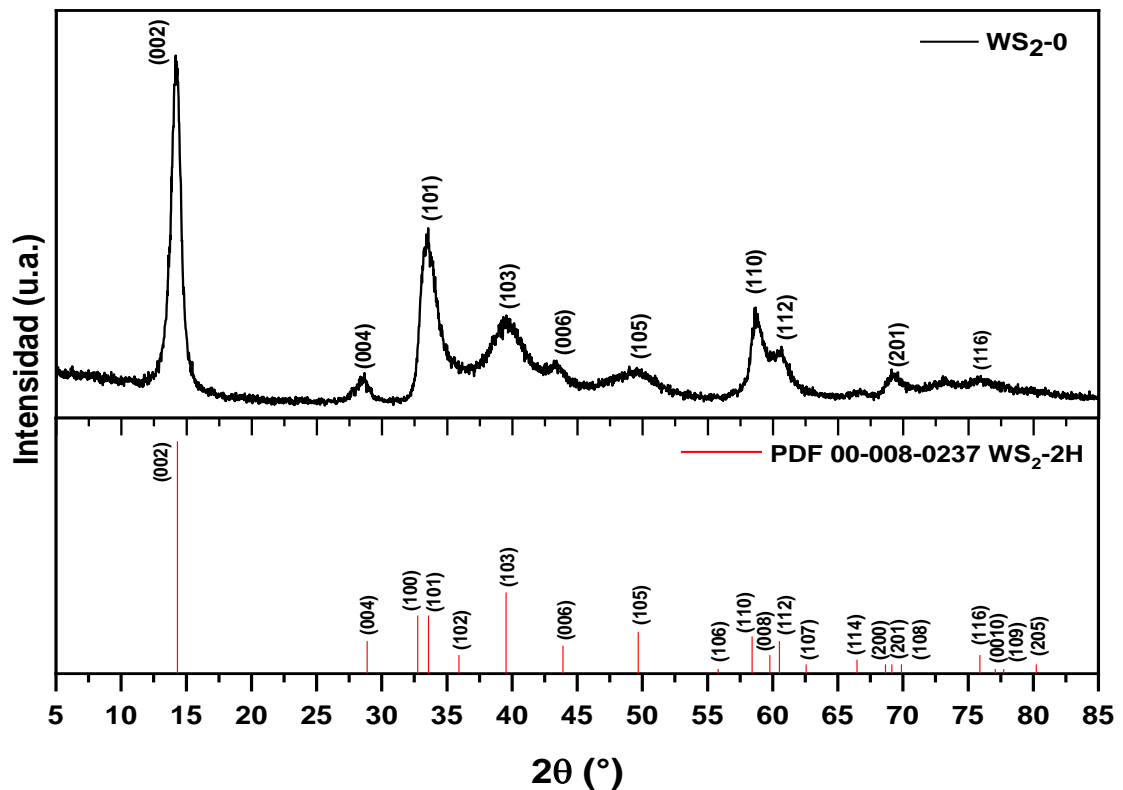


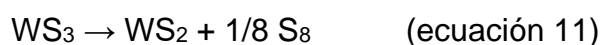
Figura 26. Patrón de DRX del $\text{WS}_2\text{-0}$ indexado con la ficha PDF 00-008-0237 del WS_2 en fase hexagonal.

En la Figura 27, se presentan los difractogramas de los WS₂ sintetizados con precursores con líquido iónico, donde se puede observar que no hubo cambio en la estructura cristalina, se mantuvo la estructura 2-H, presentando los mismos planos, sólo se presentó un pequeño desplazamiento a menores grados en 2θ en los planos (002) y (101) conforme fue aumentando la cantidad de líquido iónico en los precursores sintetizados.

El plano (101) en los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3, presentó la tendencia de la disminución en el desplazamiento en ángulos de 2θ conforme se aumentó la cantidad de líquido iónico en el precursor WO₃. Los planos (004) y (103) también presentaron desplazamiento a menores ángulos con la adición de líquido iónico.

Se puede observar en los difractogramas del compuesto WS₂-2 y WS₂-3 la presencia de una nueva reflexión alrededor de 22° en 2θ, la cual fue indexada con la ficha PDF 00-042-1251 correspondiente a azufre, el cual puede estar presente sobre el WS₂, debido al aumento en la cantidad de azufre añadido mediante la adición de líquido iónico, el cual presenta azufre en su estructura; además, el azufre es un subproducto de las reacciones involucradas para la formación del WS₂ (94).

Para la formación del WS₂, primero se lleva a cabo la sustitución del azufre en los sitios del oxígeno del precursor WO₃, pasando a WS₃ para posteriormente formar el WS₂, como se presenta en la siguiente reacción química:



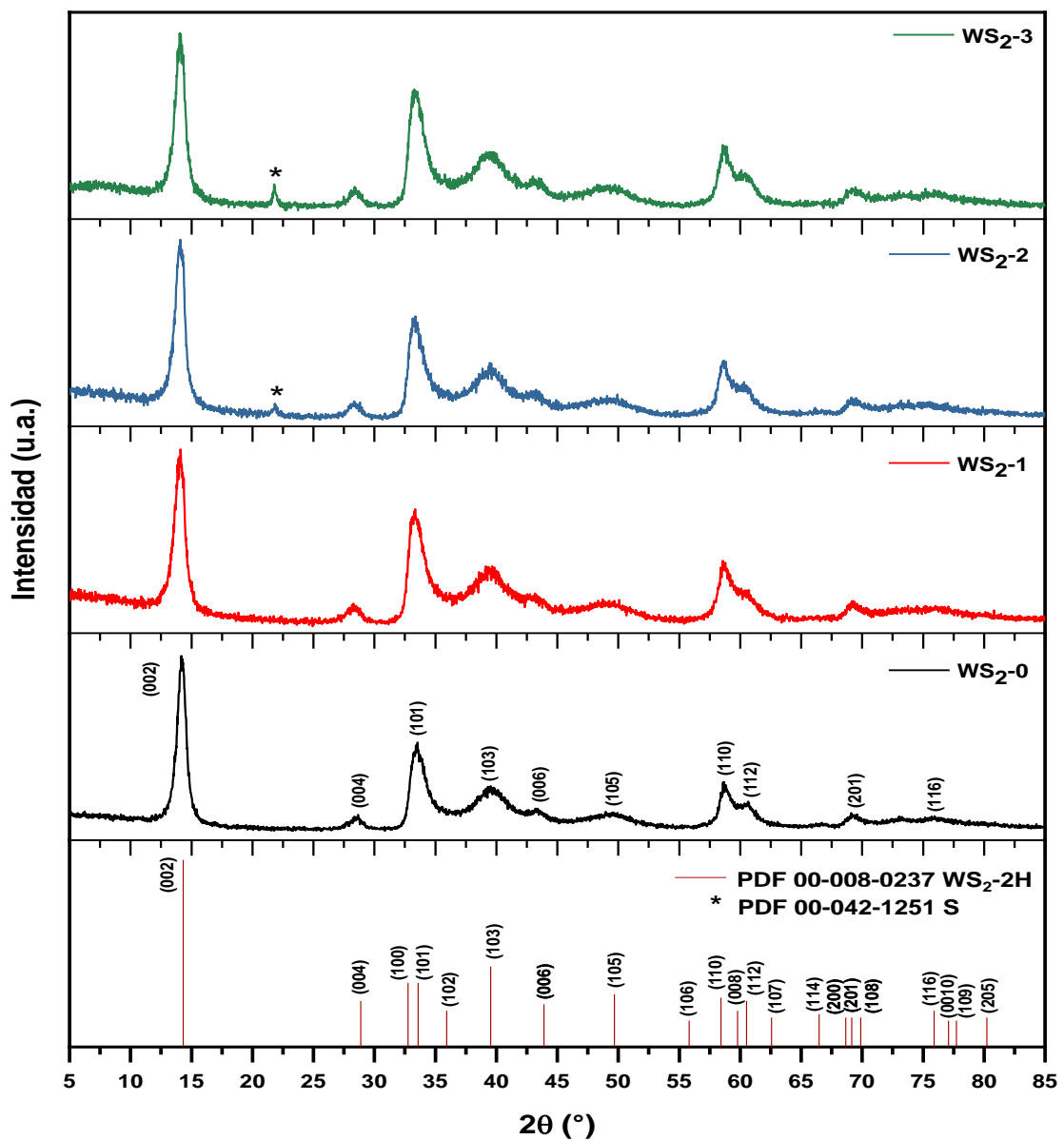


Figura 27. Patrón de DRX del WS₂ sintetizado con los precursores con líquido iónico ([EMIM][CH₃CH₂SO₄]) como aditivo, indexados con la ficha PDF 00-008-0237 del WS₂ en fase hexagonal.

Cabe señalar que para que se llevara la reacción de forma completa fue necesaria la presencia de atmósfera de N₂ y llegar a la temperatura de 900 °C por 3 h.

Se ha reportado en la literatura que el desplazamiento de las reflexiones a menores ángulos de 2θ , es característico del efecto del líquido iónico sobre la estructura, generando aumento en la distancia interplanar (72) y cambios en la morfología, ayudando a la homogenización o hasta generar una nueva morfología en comparación de los compuestos sintetizados sin líquido iónico, lo cual se corroborará más adelante con el análisis de FESEM.

Se realizó el cálculo del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ donde K es la constante de Scherrer, con un valor de 0.9 para este sistema (95), λ es la longitud de onda de rayos-X, θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho medio de pico, por sus siglas en inglés FWHM, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5. El compuesto que presentó mayor tamaño de cristalito fue el WS₂-0 con 9.641 nm, en este compuesto se utilizó precursor sin líquido iónico como aditivo en la síntesis.

Tabla 5. Tamaño de cristalito (nm) del plano (002) de los compuestos WS₂-0 a WS₂-3.

Compuesto	Plano	Tamaño de cristalito (nm)
WS ₂ -0	(002)	9.641
WS ₂ -1		8.486
WS ₂ -2		8.822
WS ₂ -3		8.494

En el caso de los compuestos que sí tuvieron líquido iónico como aditivo en los precursores, el compuesto WS₂-2 fue el que presentó mayor tamaño de cristalito con 8.822 nm, los compuestos WS₂-1 y WS₂-3 presentaron valores muy similares, 8.486 y 8.494 nm respectivamente.

Comparando el tamaño de cristalito de los precursores WO₃ con LI en comparación con los WS₂ sintetizados con el correspondiente precursor, el tamaño de cristalito disminuyó considerablemente al pasar de WO₃ a WS₂, presentando tamaños de cristalito de 14.1-21.6 nm en los precursores sintetizados con LI (WO₃-0, WO₃-1, WO₃-2 y WO₃-3) a presentar tamaños de cristalito de 8.49-9.64 nm, en los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3.

4.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Los compuestos sintetizados WO₃-0, WO₃-1, WO₃-2, WO₃-3, WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3, se soportaron en cinta de aluminio (Al) como parte de la preparación de la muestra para realizar el análisis de FESEM, por lo cual, se omitirá la presencia de este elemento en el análisis de EDS, ya que se observa su energía de ionización en 0.073 y 1.486 keV.

4.3.1 FESEM del WO₃ sintetizado sin LI

En la Figura 28.a, se presenta la micrografía obtenida mediante el análisis de FESEM del WO₃-0 sintetizado en ausencia de líquido iónico, donde se puede observar que este compuesto presenta una morfología uniforme de nanobarras. En la Figura 28.b, se presenta el gráfico de distribución del tamaño de partícula del WO₃-0, el cual presenta morfología de nanobarras con un promedio de 101.55 nm de ancho con una variación estándar de ± 1.2534 nm.

La Figura 29.b, muestra el análisis EDS, donde se puede observar como únicos elementos W y O en la muestra sintetizada, presentando las energías de ionización correspondientes 1.77 y 8.39 keV para el tungsteno (W) y 0.523 keV para el oxígeno (O). Se realizó el análisis de mapeo elemental para observar la distribución puntual de estos elementos, presentando al W en color verde y al O en color rojo (Figura 29.c-d). Se puede corroborar mediante esta técnica la pureza del WO₃ sintetizado sin líquido iónico, lo cual se había observado previamente mediante DRX.

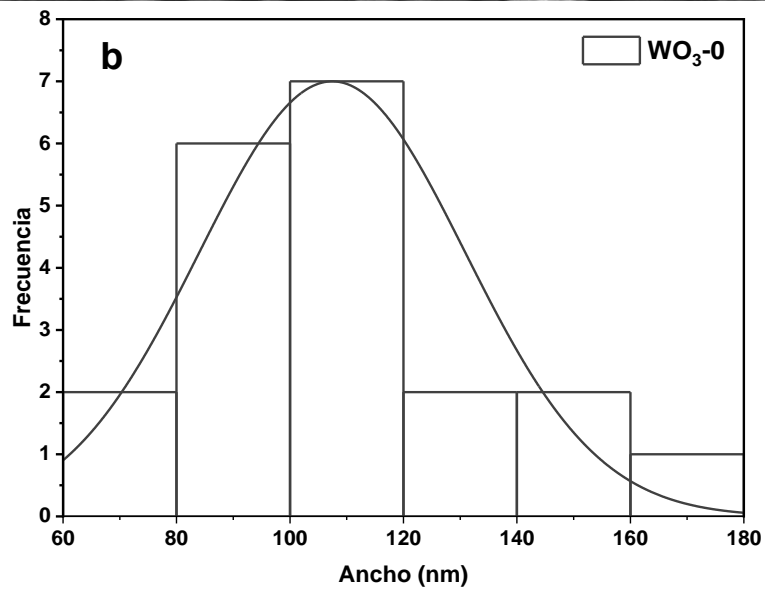
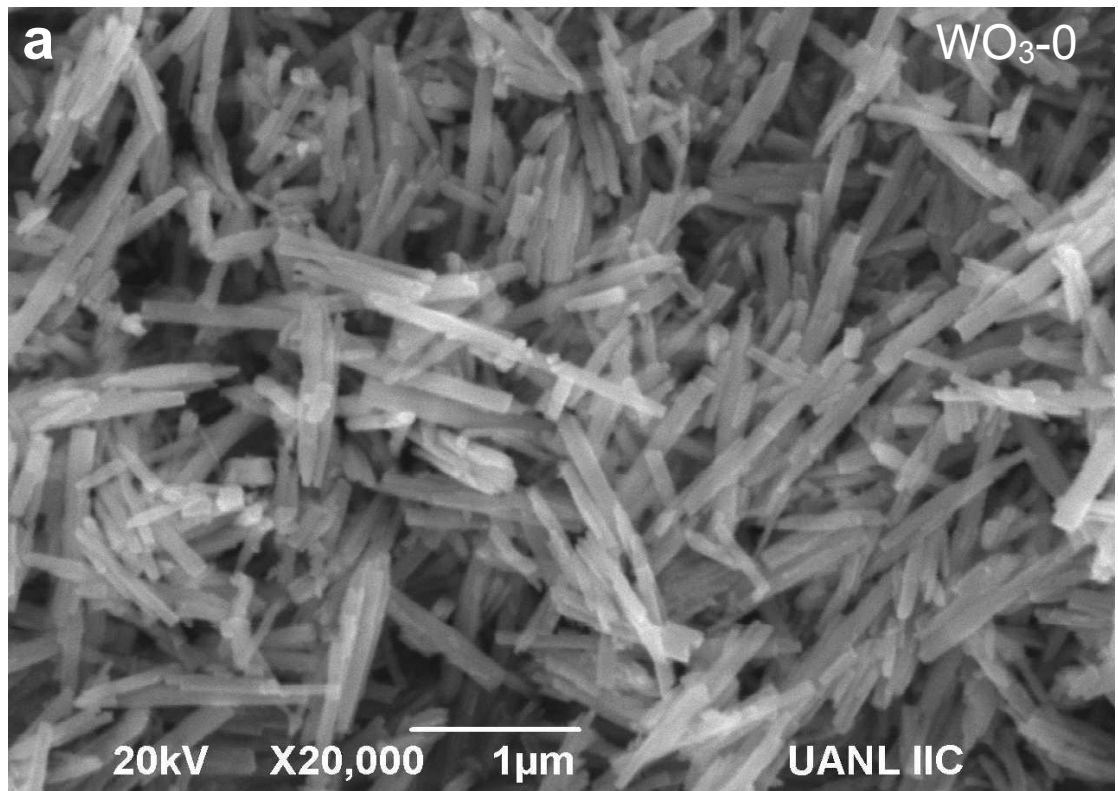


Figura 28. (a) Micrografía del WO₃ sintetizado sin líquido iónico a 20 000 X de magnificación y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.

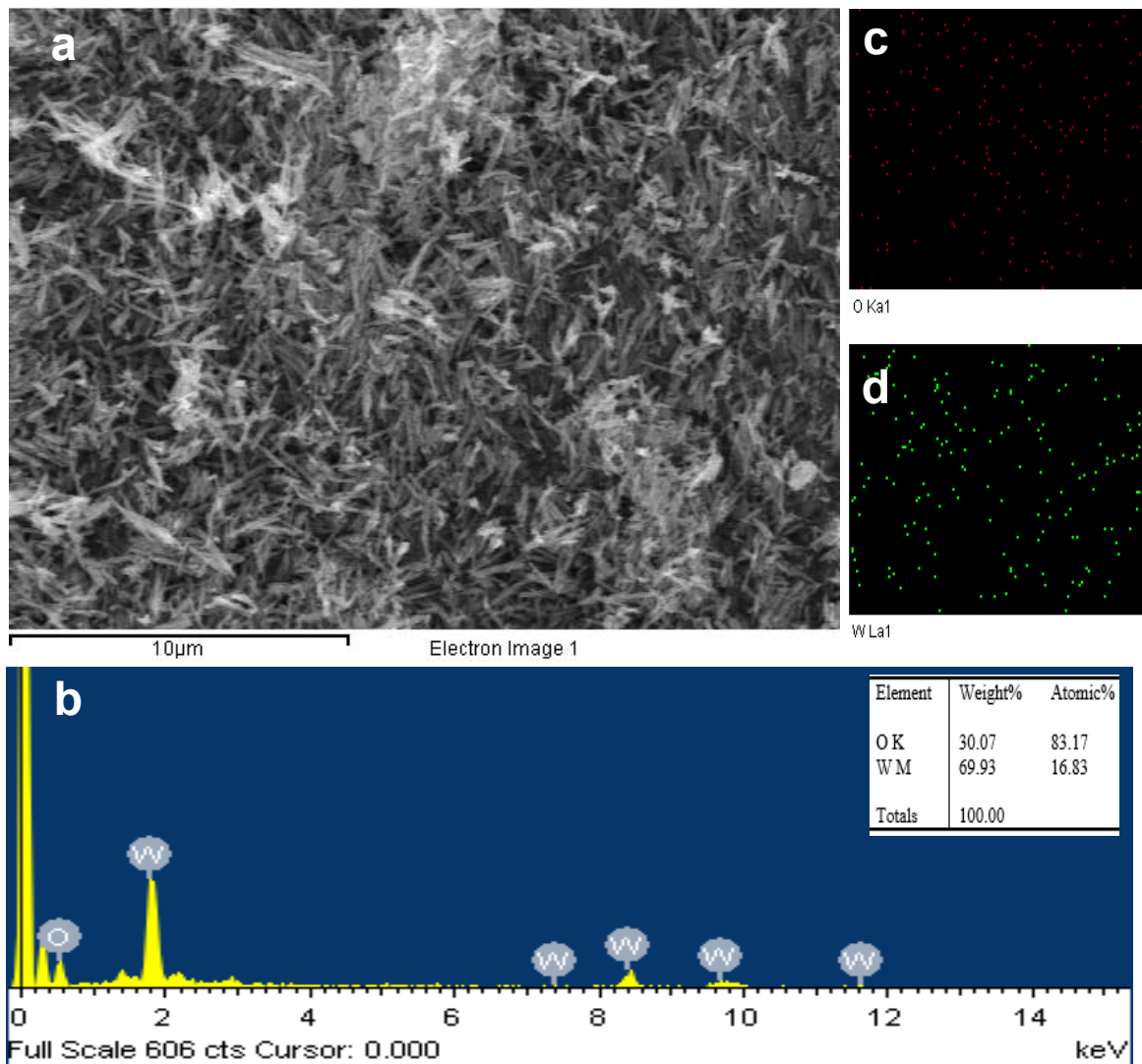


Figura 29. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado sin líquido iónico, (b) análisis de EDS y (c-d) mapeo elemental de tungsteno y oxígeno.

4.3.2 FESEM del WO₃ sintetizado con 1 mL de LI

En la Figura 30.a, se presenta la micrografía del WO₃-1 con magnificación de 20 000X, donde se puede observar que presenta morfología de barras alternadas con diferente tamaño, presentando barras de 400 a 1000 nm de ancho. Se realizó el gráfico de distribución del tamaño de partícula presentado en la Figura 30.b, donde se obtuvo que las barras presentan un promedio de 689.89 nm de ancho con una variación estándar de ± 1.8347 nm.

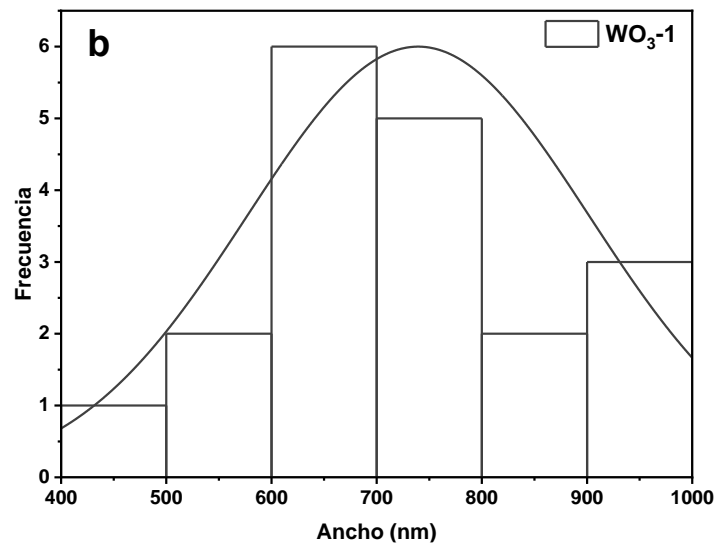


Figura 30. (a) Micrografía del WO₃ sintetizado con 1 mL de líquido iónico ([EMIM][CH₃CH₂SO₄]) a 20 000 X de magnificación y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.

En la Figura 31.b, se muestra el análisis de EDS, donde se puede observar como únicos elementos W y O en la muestra sintetizada, presentando las energías de ionización correspondientes de 1.77 y 8.39 keV para el tungsteno (W) y 0.523 keV para el oxígeno (O), presentando en relación atómica W:1 y O:2.92 aproximadamente. En la Figura 31.c-d, se presenta el análisis de mapeo elemental del W y O para observar la distribución puntual de estos elementos.

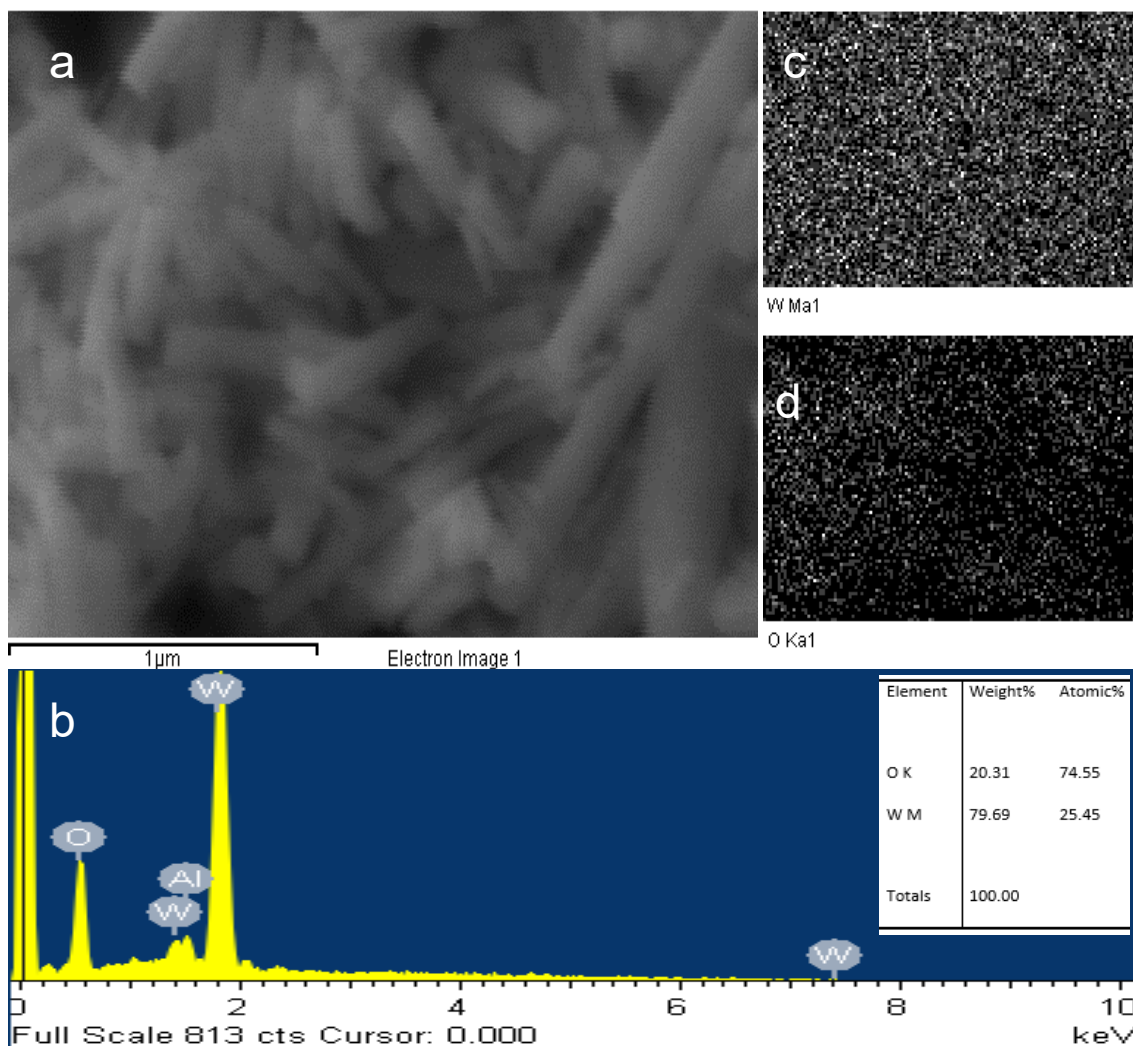


Figura 31. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado con 1 mL de líquido iónico ([EMIM][$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$]), (b) análisis de EDS y (c-d) mapeo elemental de tungsteno y oxígeno.

4.3.3 FESEM del WO₃ sintetizado con 2 mL de LI

En la Figura 32.a se presenta la micrografía del WO₃-2 con magnificación de 20 000X, donde se puede observar que presenta morfología de barras alternadas de aproximadamente 339.27 nm de largo y 108.77 nm de ancho; y alambres largos con aproximadamente 930.47 nm de largo y 590.72 nm de ancho, presentando diferente tamaño de partículas. En la Figura 32.b se presenta el gráfico de distribución del tamaño de partículas, mostrando la frecuencia del ancho que presentaron las barras y alambres.

En la Figura 33.b, se muestra el análisis de EDS, donde se puede observar la presencia de W (1.77 y 8.39 keV), O (0.523 keV) y C (0.277 keV) mediante la energía de ionización característica de cada elemento, además se estableció la relación atómica de estos, dando como resultado W:1.67, O:20884 y C:0.9318, aproximadamente. En la Figura 33.c-e, se presenta el mapeo elemental del W, O y C, respectivamente.

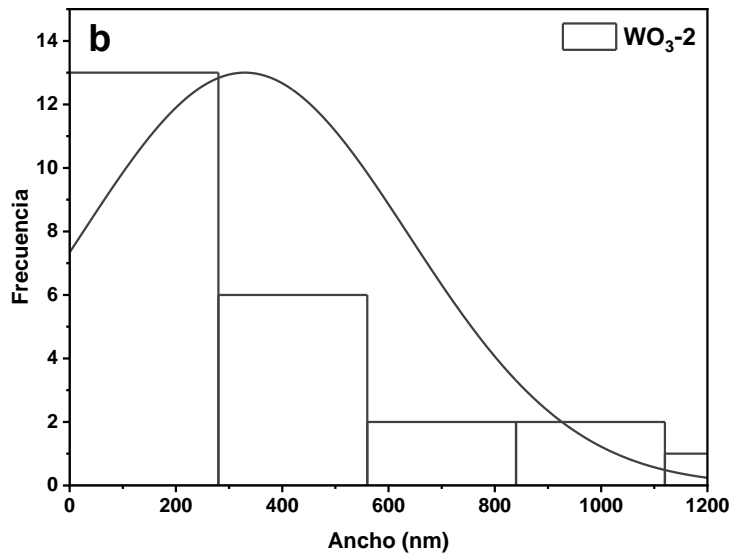
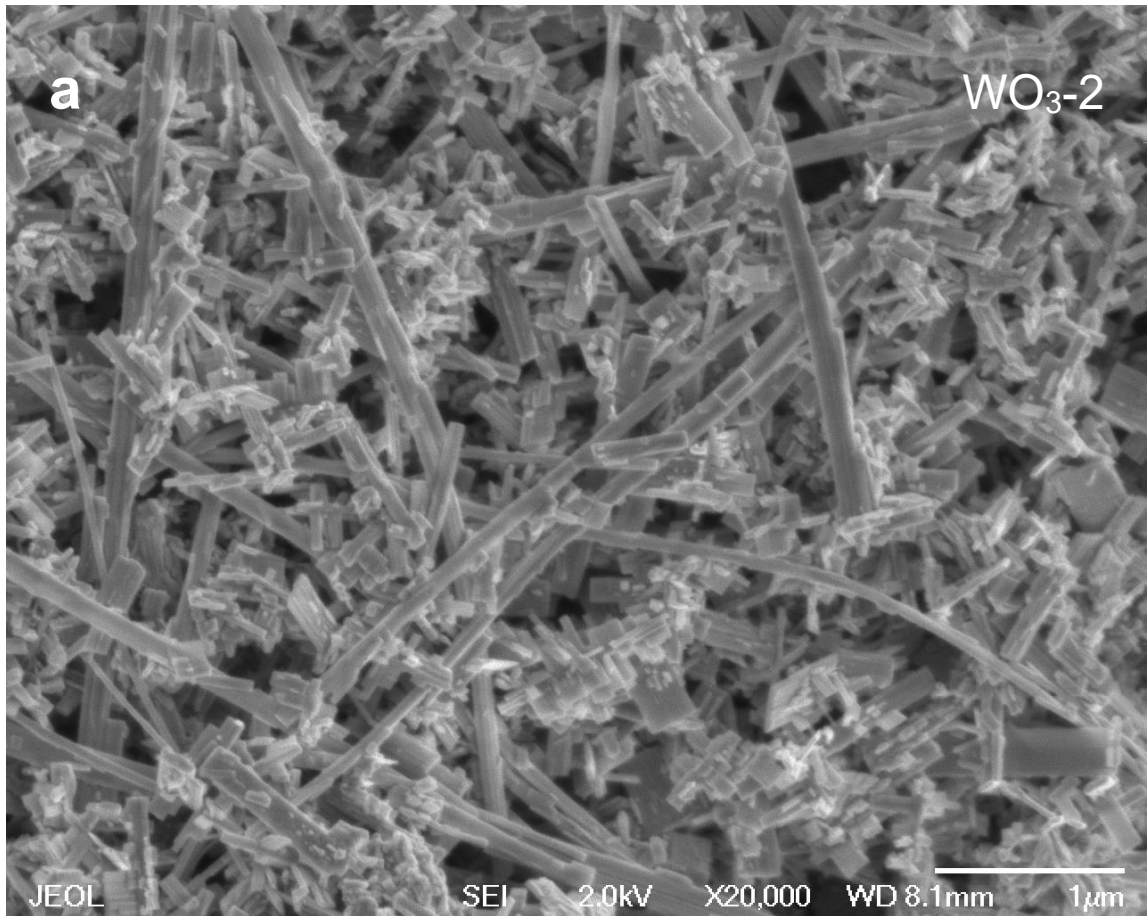


Figura 32. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado con 2 mL de líquido iónico ([EMIM][$CH_3CH_2SO_4$]), a 20 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.

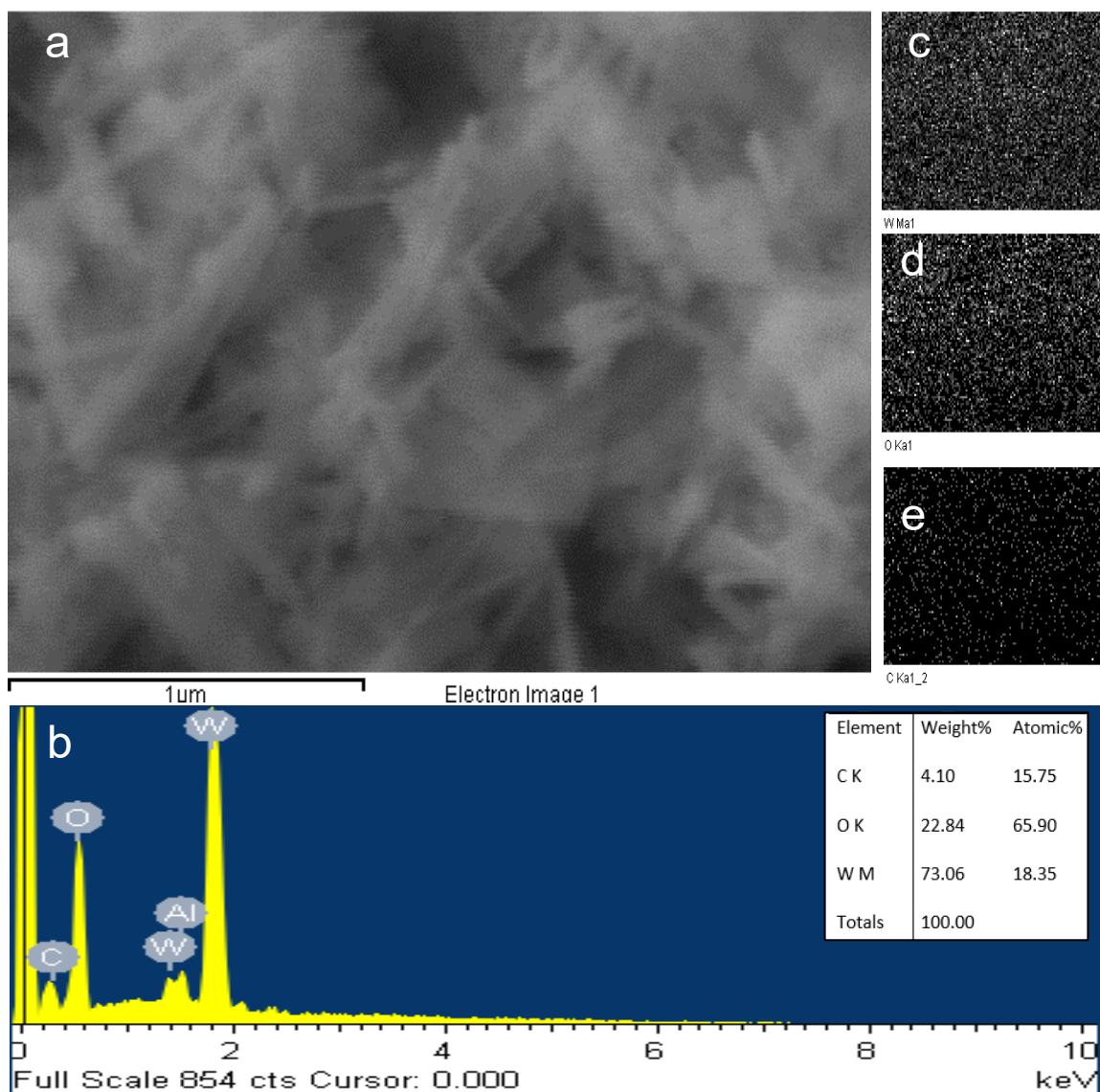


Figura 33. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado con 2 mL de líquido iónico ([EMIM][$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$]), (b) análisis de EDS y (c-e) mapeo elemental de tungsteno, oxígeno y carbón.

4.3.4 FESEM del WO₃ sintetizado con 3 mL de LI

En la Figura 34.a se presenta la micrografía del WO₃-3 a 20 000X de magnificación, donde se puede observar que presenta morfología de nanobarras alternadas que tienden a aglomerarse, con un tamaño de partícula más uniforme, en comparación con el compuesto WO₃-2, el cual presentó mezcla de morfologías (nanobarras y nanoalambres). En la Figura 34.b se presenta el gráfico de distribución del tamaño de partículas, presentando un promedio de 27.54 nm de ancho y desviación estándar de ± 47.6 nm.

En la Figura 35.b, se muestra el análisis de EDS, donde se puede observar la presencia de W (1.77 y 8.39 keV), O (0.523 keV) y C (0.277 keV) presentando la energía de ionización característica de cada elemento, además, se estableció la relación atómica aproximada de los elementos, dando como resultado W:1.67, O:20884 y C:0.9318. En la Figura 35.c-e, se presenta el mapeo elemental del W, O y C, respectivamente.

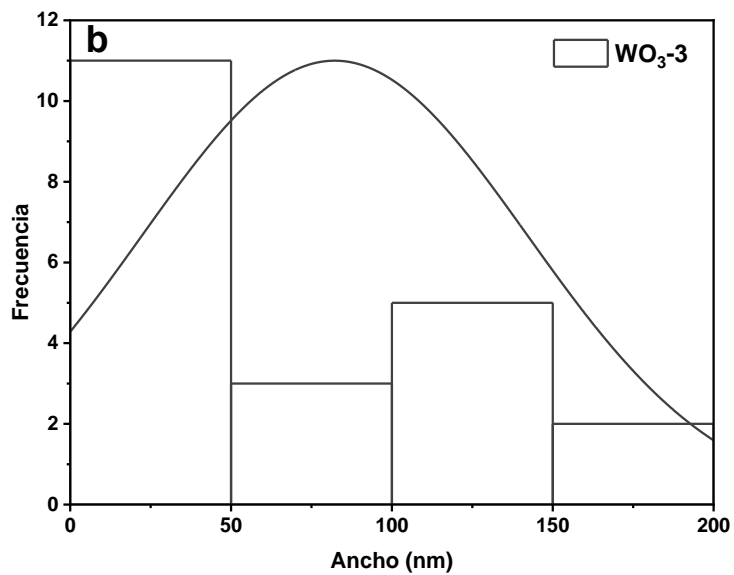
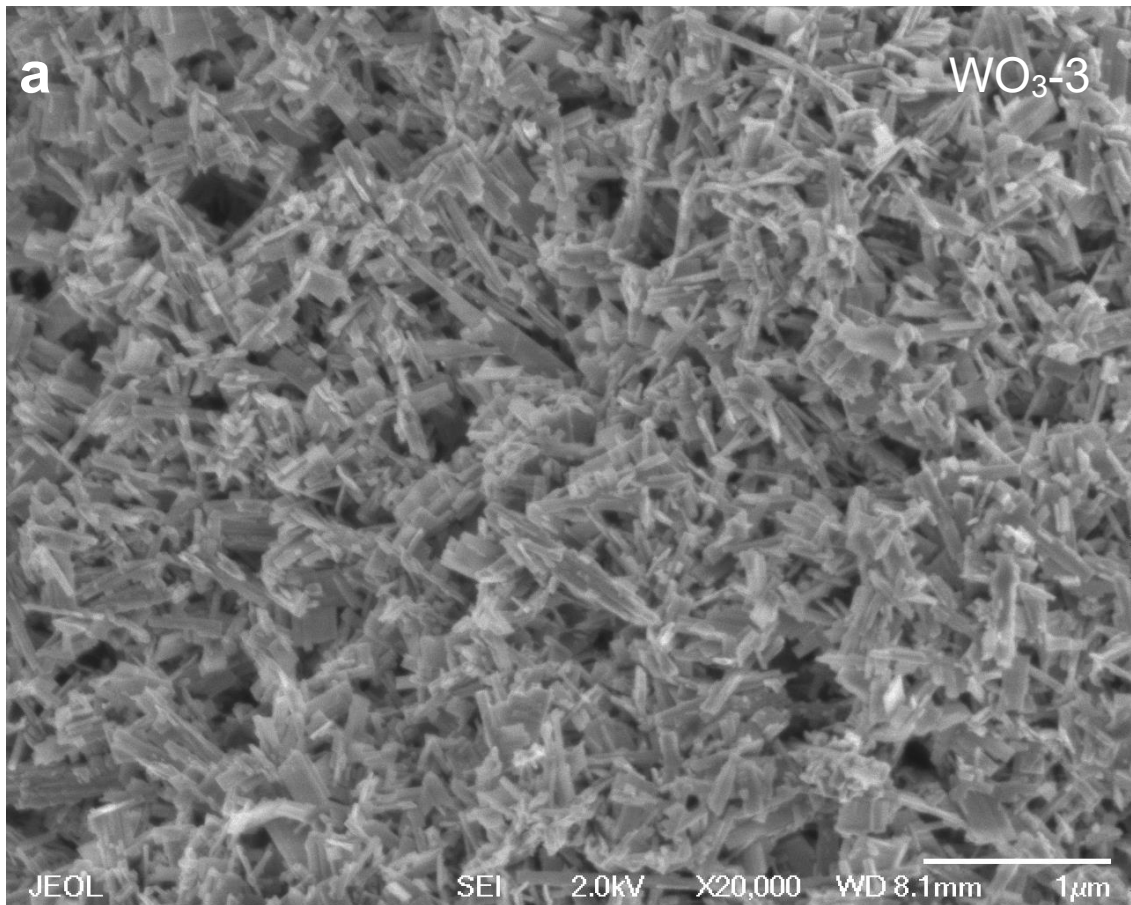


Figura 34. (a) Micrografía del WO₃ sintetizado con 3 mL de líquido iónico ([EMIM][CH₃CH₂SO₄]), a 20 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.

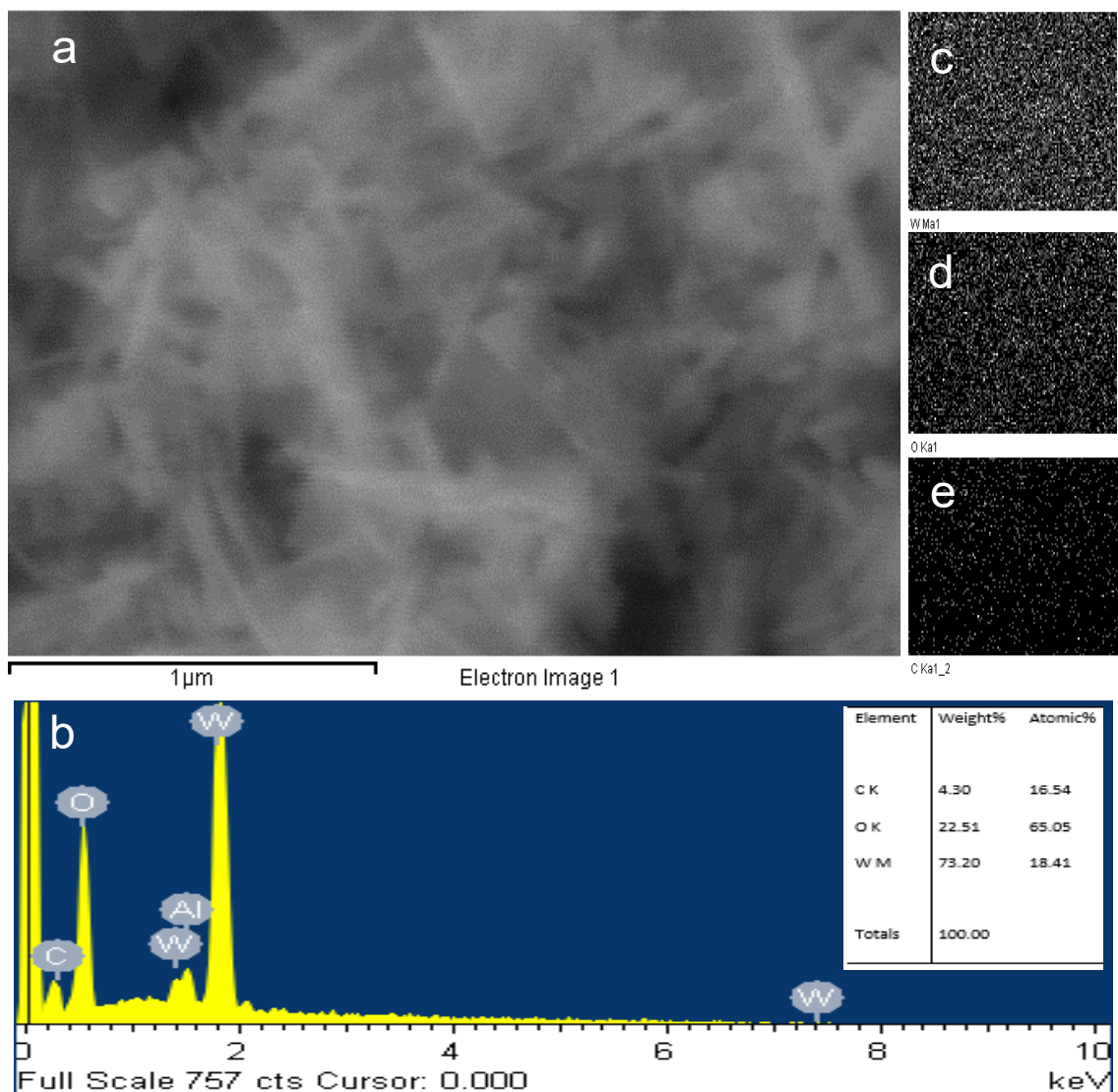


Figura 35. (a) Micrografía del WO_3 sintetizado con 2 mL de líquido iónico ([EMIM][$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$]), (b) análisis de EDS y (c-e) mapeo elemental de tungsteno, oxígeno y carbón.

Comparando el tamaño aproximado de las partículas presentadas en los diferentes precursores sintetizados, WO_3 -0, WO_3 -1, WO_3 -2 y WO_3 -3, el añadir 3 mL de líquido iónico ayudó a generar un tamaño de partícula menor en comparación con los otros precursores sintetizados.

El cambio en la morfología y generación de partículas de menor tamaño al añadir LI como aditivo se ha reportado ampliamente en la literatura para diferentes áreas, en este proyecto el interés es el área de electrocatálisis para la producción de H₂ mediante la HER, donde se busca obtener un menor tamaño de partícula dado que al disminuir el tamaño de partícula, aumenta el área superficial de los materiales y a su vez, se genera un mayor número de sitios activos, lo cual ayuda a requerir menor energía para la producción de H₂, generando valores de sobrepotencial menores, mejorando así el rendimiento en la HER (96,97).

Otro aspecto importante del líquido iónico sobre la estructura de los compuestos sintetizados es que solamente en los compuestos WO₃-2 y WO₃-3, sintetizados con 2 y 3 mL de LI respectivamente, se detectó la presencia de carbón, el cual aumentó de la muestra WO₃-2 a WO₃-3.

4.3.5 FESEM del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-0

En la Figura 36.a se presenta la micrografía del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-0, presentando morfología de nanohojuelas y algunos nanoalambres, por lo que no se presenta una morfología homogénea. En la Figura 36.b se puede observar el gráfico de distribución del WS₂-0 donde se presentó un tamaño de ancho promedio de 21.33 nm con una desviación estándar de ± 0.51957 nm.

Mediante el análisis de EDS (Figura 37. b) se logró corroborar, que el compuesto no presenta impurezas, presentando en el espectro sólo la energía de ionización correspondiente al W (1.77 y 8.39 keV) y al S (0.14 y 2.30 keV). Se determinó la relación atómica que presenta el WS₂-0, dando como resultado WS_{1.38}, WS_{1.5} y - WS_{1.6}, presentando deficiencia de azufre.

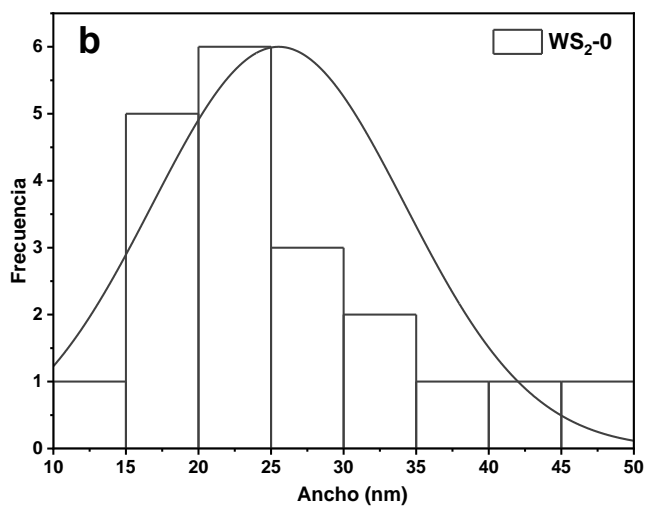
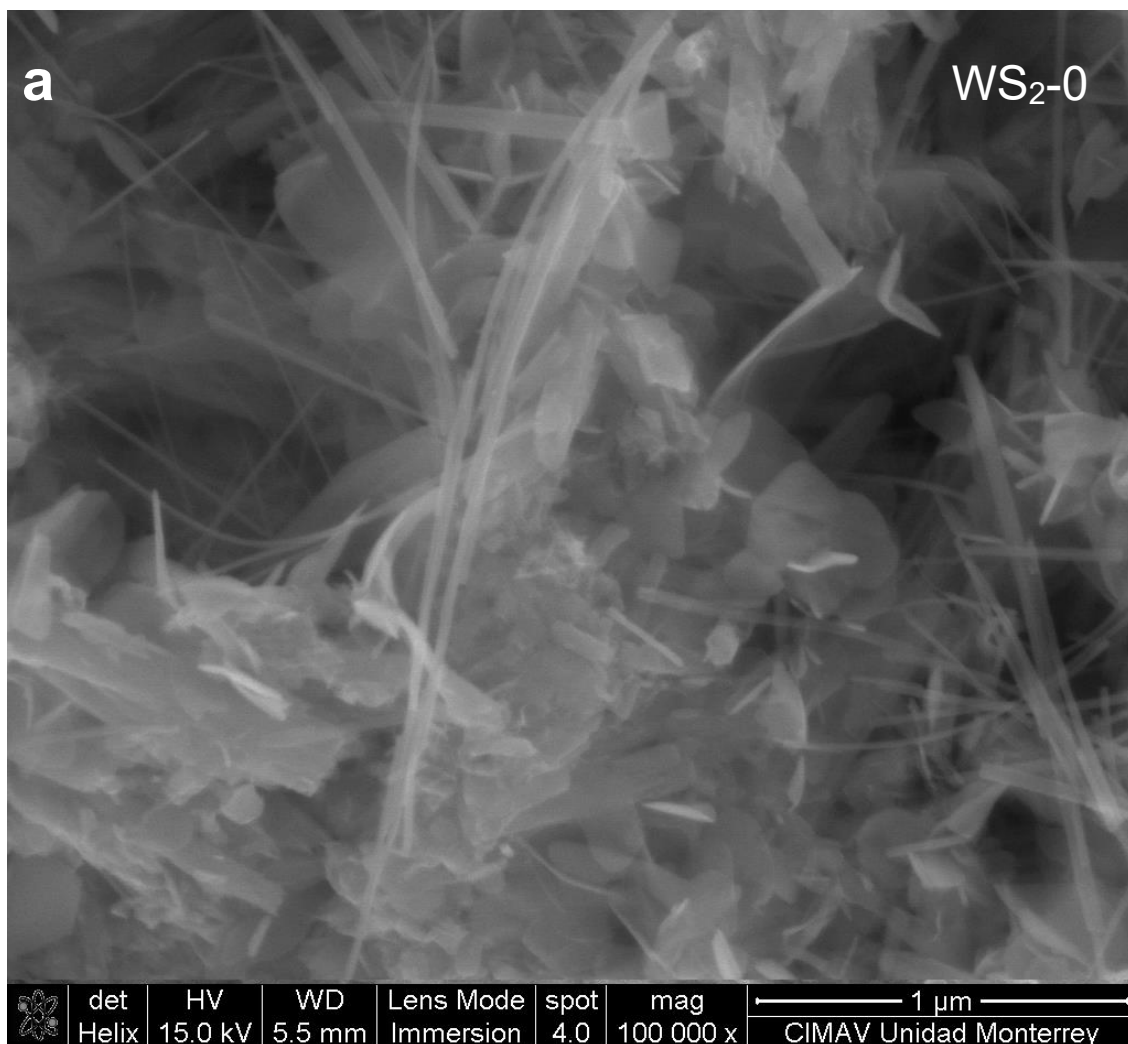


Figura 36. (a) Micrografía del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-0 a 100 000 X de magnificación y b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.

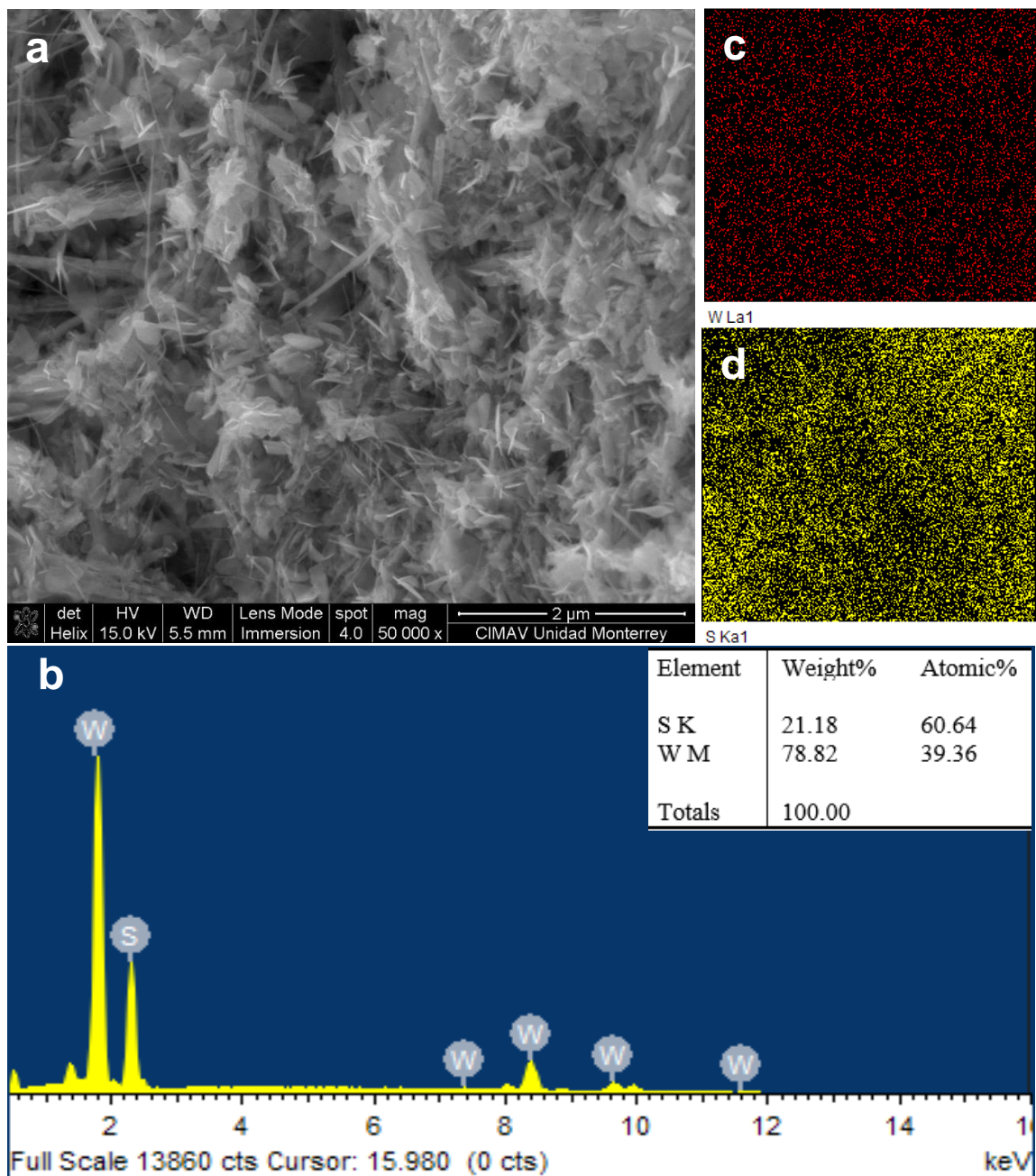


Figura 37. (a) Micrografía del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-0 (b) análisis de EDS y c-d) mapeo elemental (azufre en amarillo, tungsteno en rojo).

El presentar mezcla de morfologías es algo que se podría presentar, debido a que en la literatura se observaron antecedentes donde reportaron la mezcla de morfología mediante el método de síntesis por estado sólido. En el año 2016, Asres G. *et al* (94), obtuvieron el WS₂ mediante síntesis en dos pasos, primero sintetizaron el WO₃ en fase hexagonal vía hidrotermal y posteriormente llevaron a cabo la síntesis en estado sólido, mediante la reacción del WO₃ y polvo de azufre, como resultado, obtuvieron el WS₂ en fase hexagonal con morfología mixta de nanocables y nanohojuelas.

También se ha reportado la obtención de mezcla de morfologías al utilizar el WO₃ comercial, en el año 2019 Gajić N. *et al* (62), reportaron la síntesis del WS₂ mediante síntesis en estado sólido partiendo del WO₃ (comercial) como precursor, ellos obtuvieron partículas en forma de nanoplacas con diferente tamaño y aglomeradas, también obtuvieron partículas en forma de nanobarras con diferente longitud.

4.3.6 FESEM del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-1

En la Figura 38.a, se presenta la micrografía del compuesto WS₂-1, donde se logró observar que el compuesto presentó morfología uniforme de nanohobarras, presentando tamaño de ancho promedio de 74.90 nm con variación estándar de ± 3.33 nm, calculado mediante el gráfico de distribución que se presenta en la Figura 38.b.

Mediante el análisis de EDS (Figura 39.b) se logró corroborar que el compuesto no presenta impurezas, presentando en el espectro solamente la energía de ionización correspondiente al tungsteno (1.77 y 8.39 keV) y al azufre (0.14 y 2.30 keV).

Se determinó la relación atómica del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-1 y se logró obtener la relación deseada entre el azufre y tungsteno W:1, S:2.

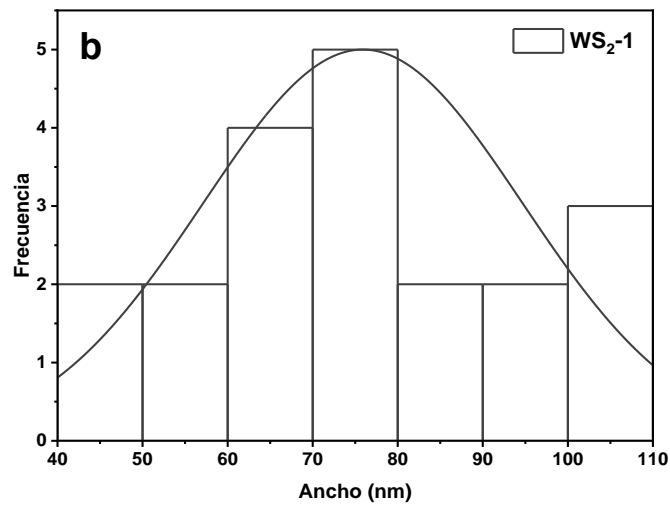
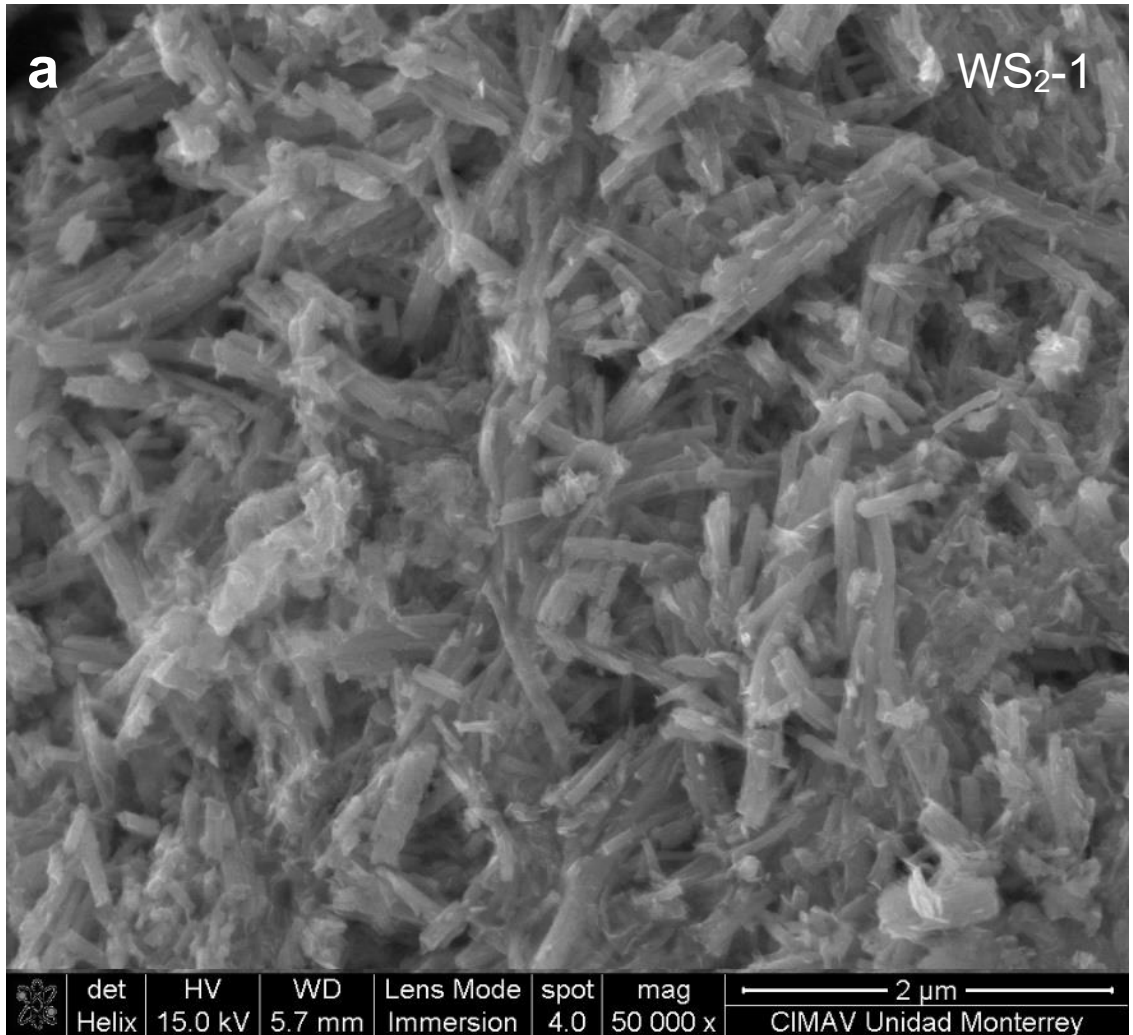


Figura 38. (a) Micrografía del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-1, a 50 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.

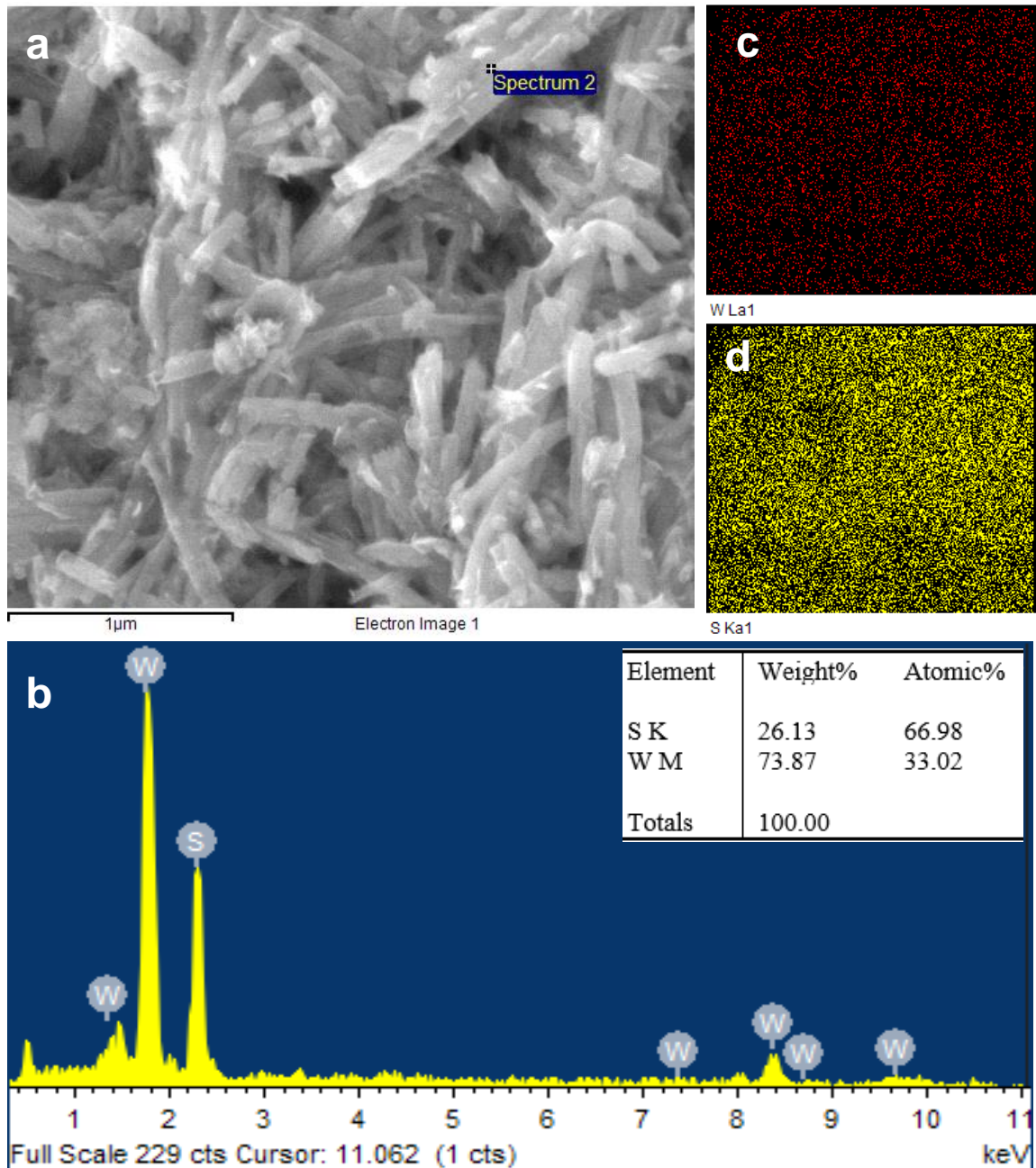


Figura 39. (a) Micrografía del WS_2 sintetizado con el precursor WO_3-1 , (b) análisis de EDS y (c-d) mapeo elemental (azufre en amarillo, tungsteno en rojo).

Comparando el WS₂-0 con el WS₂-1, se logró observar que el efecto que causó el líquido iónico fue generar un cambio en la morfología, pasando de mezcla de nanoalambres y nanohojuelas en el WS₂-0, a presentar morfología homogénea de nanobarras, en el WS₂-1. Este fenómeno en el cambio de la morfología al añadir el líquido iónico como aditivo, ha sido reportado en la literatura y es uno de los principales motivos por lo cual es ampliamente utilizado en las síntesis.

En el año 2009 Li H. *et al* (98), obtuvieron el MoS₂ en presencia y ausencia de líquido iónico como aditivo, donde obtuvieron dos morfologías diferentes. Ellos obtuvieron el MoS₂ mediante síntesis en 2 pasos, vía hidrotérmal utilizando el LI [BMIM][BF₄] como aditivo, añadiendo 0.03 mL, seguido de tratamiento térmico.

Además de realizar la síntesis en presencia de líquido iónico, también la llevaron a cabo en ausencia, para utilizarlo como blanco. Como resultado mediante la síntesis realizada sin líquido iónico, obtuvieron morfología de nanohojuelas y mediante la síntesis con 0.03 mL del líquido iónico [BMIM][BF₄] obtuvieron una arquitectura similar a la de una flor en 3D.

4.3.7 FESEM del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-2

En la Figura 40.a, se presenta la micrografía del compuesto WS₂-2 donde se logró observar que el compuesto presentó morfología de nanohojas que al aglomerarse forman huecos, presentando un tamaño de partícula de alrededor de 54.18 nm de ancho, con una desviación estándar de ± 6.04 nm, calculado mediante el gráfico de distribución que se presenta en la Figura 40.b.

Comparando los compuestos WS₂-0 y WS₂-1, con el sintetizado con 2 mL de líquido iónico en el precursor, el WS₂-2, se puede observar el cambio en la morfología en cada uno, pero también una gran disminución en el tamaño de partícula en el WS₂-2. Se ha reportado en la literatura que el líquido iónico además de generar cambio en la morfología puede generar nanoestructuras de menor tamaño (99).

Mediante el análisis de EDS (Figura 41.b) se logró observar que el compuesto está formado por azufre, tungsteno y carbón, presentando en el espectro de energía dispersiva la energía de ionización correspondiente al azufre (0.14 y 2.30 keV), tungsteno (1.77 y 8.39 keV) y carbón (0.277 keV). En la Figura 41.c-e se presenta el mapeo elemental, representando el W con rojo, S en amarillo y C en verde.

Se determinó la proporción atómica de los elementos presentes en la muestra, dando como resultado W:1, S:1.90 y C:1.83, donde se puede observar en el mapeo elemental que hay gran cantidad de carbón, la cantidad de azufre disminuyó en comparación de la muestra WS₂-1.

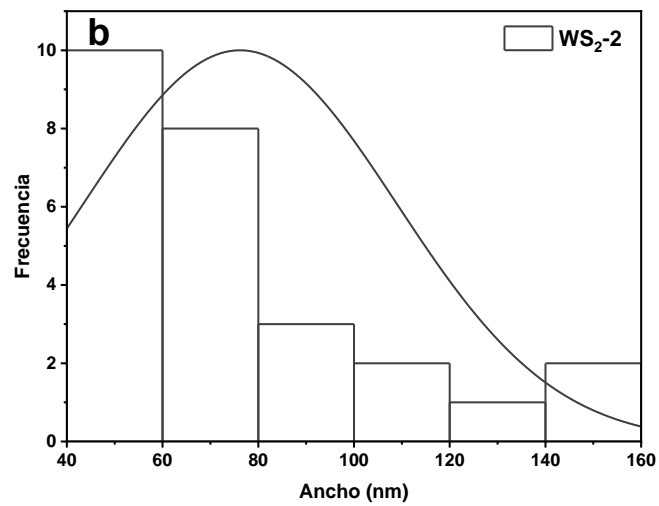
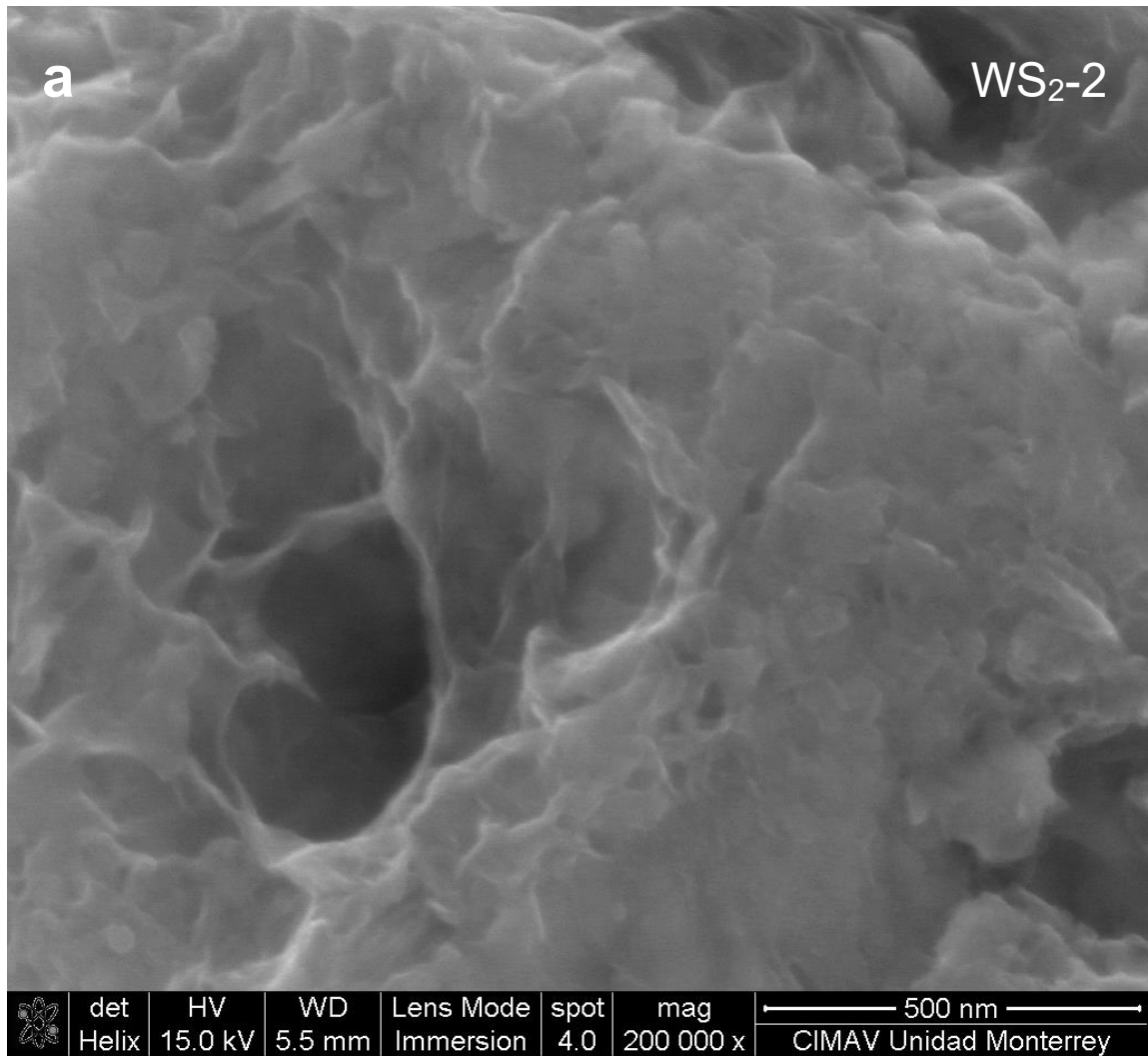


Figura 40. (a) Micrografía del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-2, a 200 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.

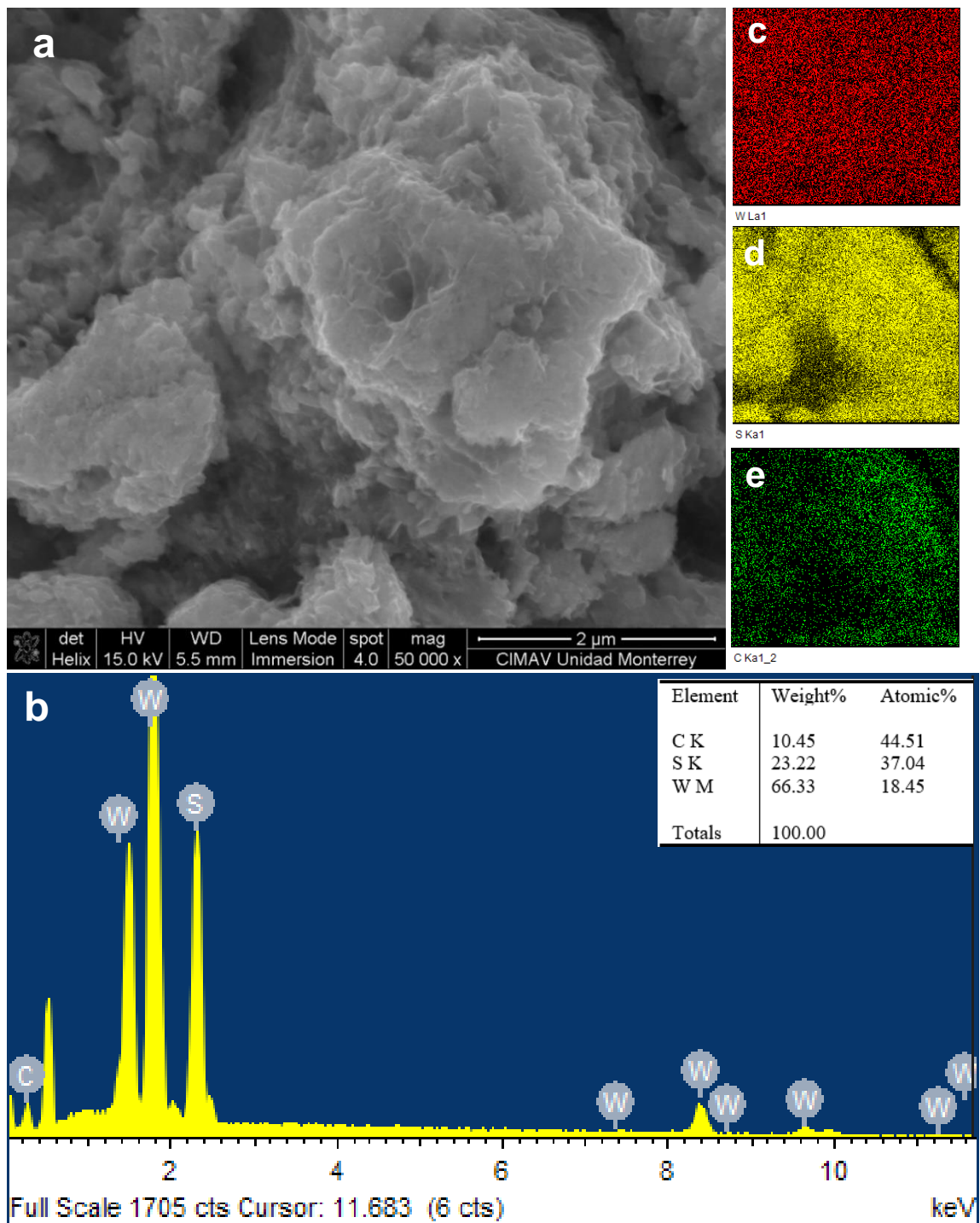


Figura 41. (a) Micrografía del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-2, (b) análisis de EDS y (c-e) mapeo elemental (azufre en amarillo, tungsteno en rojo y carbón en verde).

La presencia de carbón se atribuye a la intercalación del líquido iónico entre las capas del WS_2 , este efecto ya ha sido reportado por diferentes autores al utilizar el LI como aditivo en el método de síntesis. En el año 2020 Zhang X. *et al* (74), realizaron la síntesis del MoS_2 vía hidrotermal, donde utilizaron el LI ([BPy]Br) como aditivo, ellos determinaron la presencia de líquido iónico en la estructura mediante la intercalación de iones $[BPy]^+$ entre las capas del MoS_2 .

4.3.8 FESEM del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-3

En la Figura 42.a, se presenta la micrografía del compuesto WS₂-3 donde se observó que el compuesto presentó morfología de nanohojuelas con un tamaño de diámetro aproximado de 143.23 nm, morfología que se ha reportado en el WS₂ mediante diferentes rutas de síntesis. En el año 2016 Zhang X. *et al* (61), reportaron la obtención del WS₂ mediante síntesis en estado sólido, entre la reacción del WO₃ comercial con tiourea, en atmósfera de N₂, ellos obtuvieron morfología de nanohojuelas ultradelgadas, donde atribuyeron la obtención de esta morfología, debido a que el WS₂ es un TMDC, análogo al grafeno, donde se tiende a presentar estructuras en 2D, que con facilidad tienden a formar estructuras laminares curvadas y cerradas.

Mediante el análisis de EDS (Figura 43.b) se logró observar que el compuesto está formado por azufre, tungsteno y carbón, presentando en el espectro de energía dispersiva la energía de ionización correspondiente al azufre 0.14 y 2.30 keV, tungsteno 1.77 y 8.39 keV y al carbón 0.277 keV. En la Figura 43.c-e se presenta el mapeo elemental, representando el W con rojo, S en amarillo y C en verde.

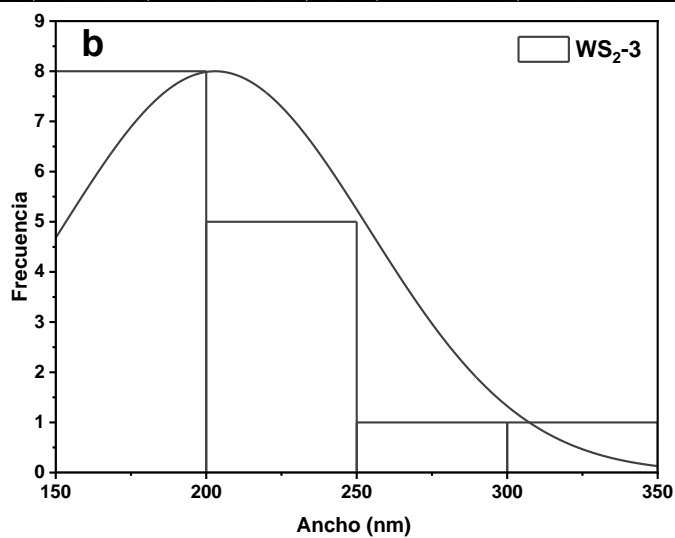
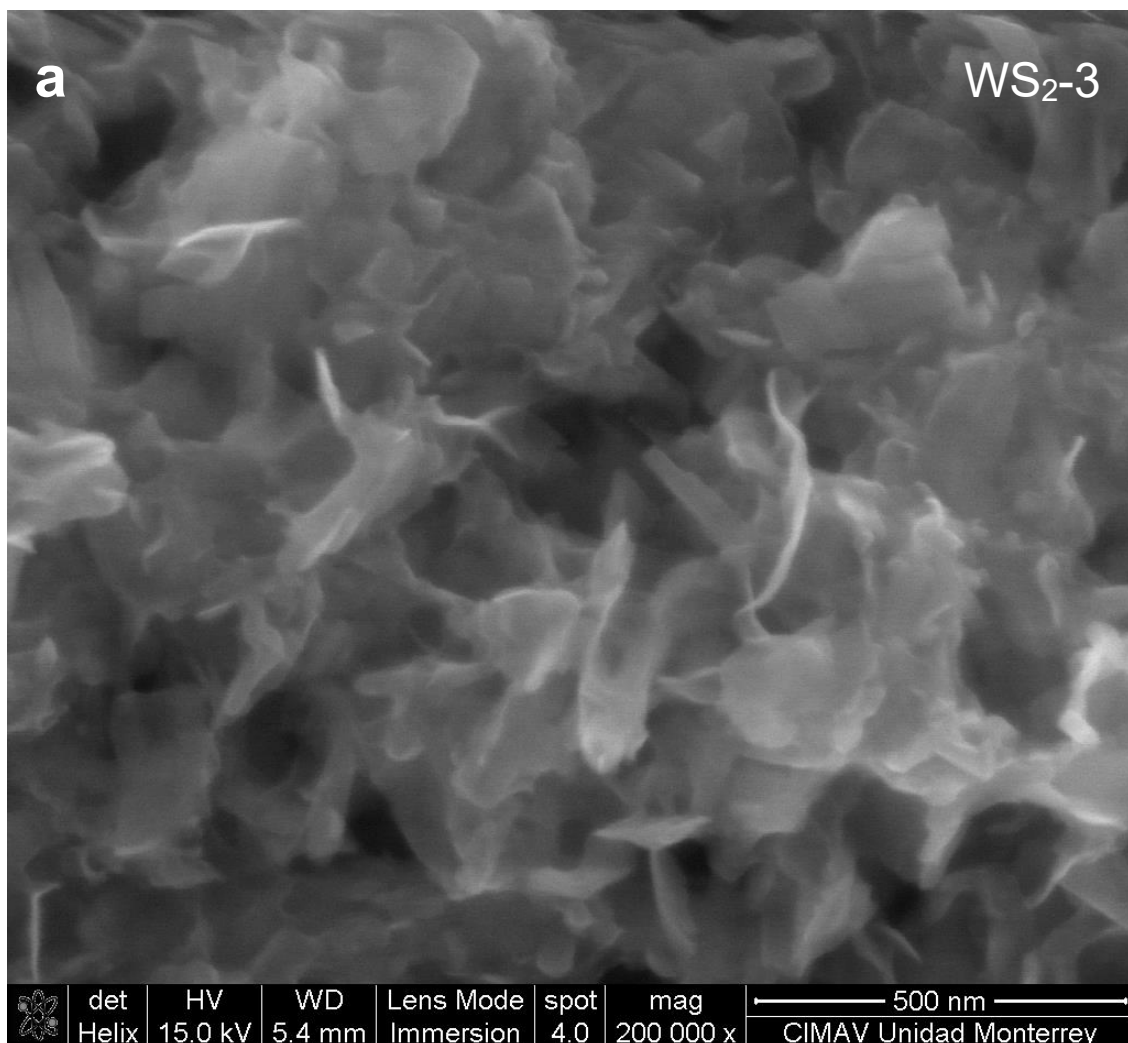


Figura 42. (a) Micrografía del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-3, a 200 000 X y (b) gráfico de distribución del tamaño de partícula.

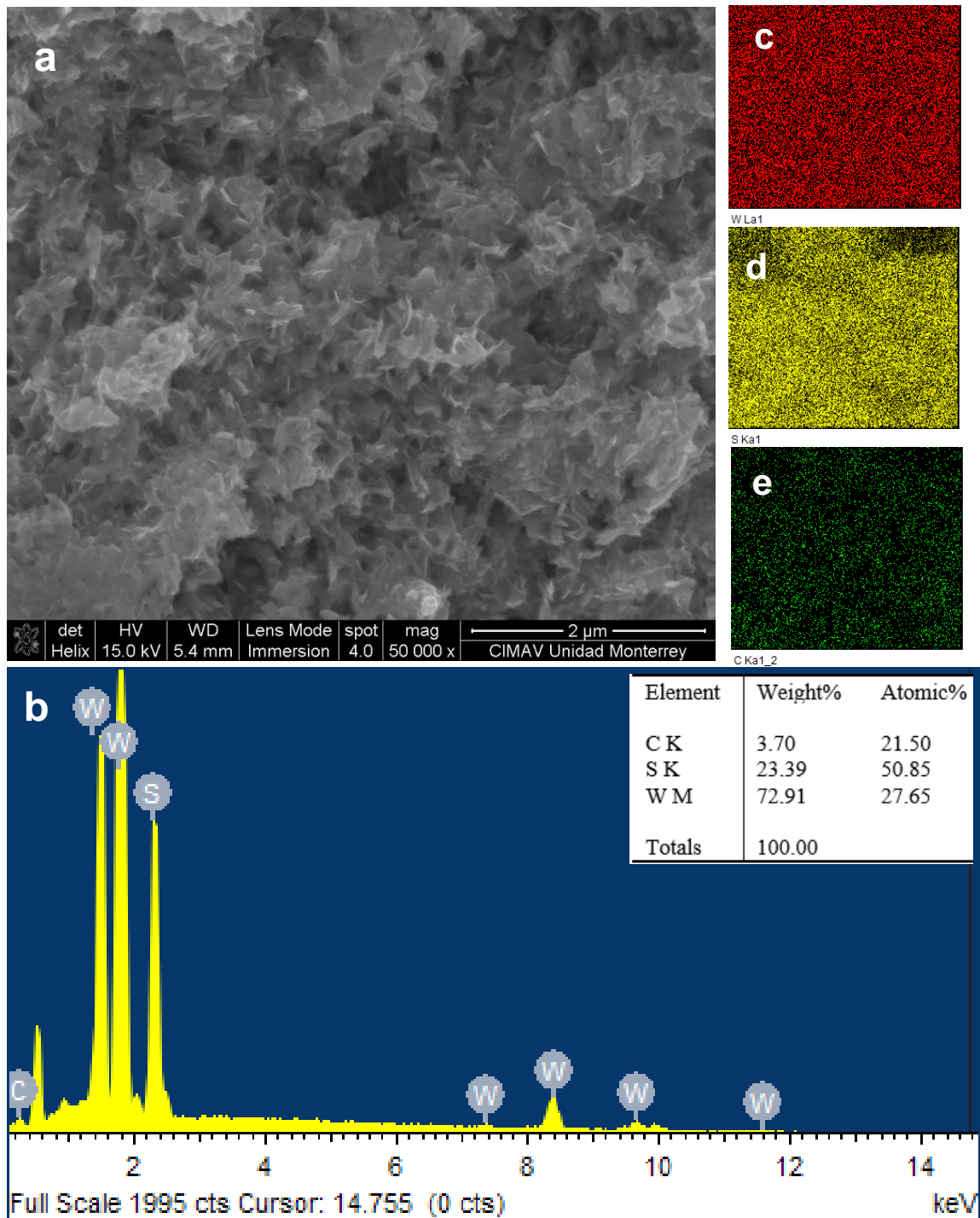


Figura 43. (a) Micrografía del WS₂ sintetizado con el precursor WO₃-3, (b) análisis de EDS y (c-d) mapeo elemental (azufre en amarillo, tungsteno en rojo y carbono en verde).

Se determinó la proporción atómica de los elementos presentes en la muestra, dando como resultado 1.86 de W, 3.15 de S y 1 de C, donde se puede observar en el mapeo elemental que hay gran cantidad de azufre, por lo cual, este cambio puede favorecer el gran cambio en la morfología.

En la Figura 44, se muestran las micrografías de los WS₂ obtenidos con los precursores utilizados respectivamente para cada compuesto, con el fin de observar de una forma más clara el efecto del líquido iónico en la morfología de los precursores sintetizados, WO₃-0, WO₃-1, WO₃-2 y WO₃-2; así como en el cambio que generó en la morfología al obtener los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3.

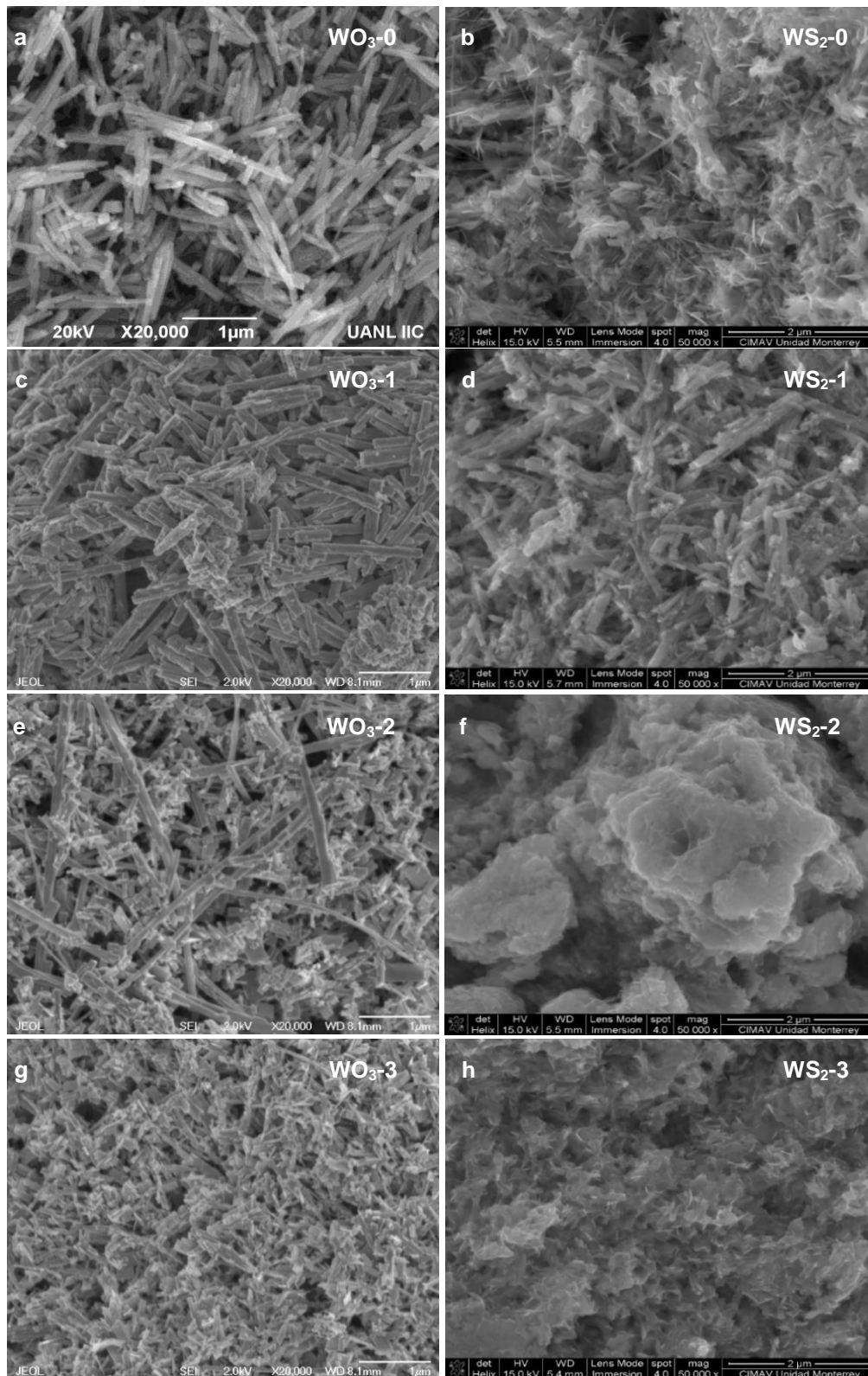


Figura 44. Micrografías de los precursores (a) WO_3-0 , (c) WO_3-1 , (e) WO_3-2 y (g) WO_3-3 , con la micrografía correspondiente al WS_2 obtenido, (b) WS_2-0 , (d) WS_2-1 , (f) WS_2-2 y (h) WS_2-3 , respectivamente.

4.4 Evaluación electroquímica del WS₂

4.4.1 Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

En la Figura 45, se observan las curvas de los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3 y en la Figura 46, las pendientes de Tafel obtenidas a partir de las curvas de polarización de la voltamperometría de barrido lineal (LSV).

Se puede observar en la curva de polarización (Figura 45) que el WS₂-0 presentó baja densidad de corriente, alcanzando como valor máximo -6.97 mA/cm², mientras que las muestras WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3 (sintetizadas con los precursores con 1, 2 y 3 mL de LI, respectivamente) presentaron densidad de corriente mayor a -15 mA/cm², por lo cual, se demostró que el líquido iónico ayudó a aumentar la densidad de corriente, lo que está asociado con una mejor actividad electrocatalítica para la HER, debido a que se requiere menor energía para impulsar la producción de hidrógeno (100).

Además, se logró observar que el líquido iónico ayudó a la obtención de valores menores en el potencial de inicio, en comparación con el WS₂ sintetizado sin líquido iónico. Los valores del potencial de inicio que presentaron los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3, fueron -6, -12.6, -28 y -9.5 mA/cm², respectivamente.

El potencial de inicio es un parámetro importante en la HER, ya que representa el potencial necesario para iniciar la producción de hidrógeno y se ve reflejado en la curva de polarización, pasando de un estado estacionario a la generación

de densidad de corriente en valores de potencial negativo, en la zona de reducción, iniciando la producción de H₂ (101).

En la HER, normalmente se evalúa el valor del sobrepotencial a -10 mA/cm² de densidad de corriente (η_{10}), calculado de la curva de polarización a partir de la LSV, para realizar la comparación del desempeño entre catalizadores, por lo cual, los materiales sintetizados se compararon con lo reportado en la literatura a -10 mA/cm² de densidad de corriente, al igual que el electrodo de Pt utilizado en la celda electroquímica (Pt/C al 20%), debido a que es el electrocatalizador utilizado por excelencia, al presentar valores bajos de sobrepotencial (~30 mV) (102) y en el área de electrocatálisis siempre se comparan los nuevos materiales con este, ya que se busca generar materiales estables químicamente, accesibles económicamente y que presenten el valor de sobrepotencial lo más cercano al del platino.

Evaluando el valor del sobrepotencial del Pt/C (al 20%), WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3 a -10 mA/cm², se obtuvo como resultado 21, 154.35, 120.15 y 147.42 mV vs RHE, respectivamente.

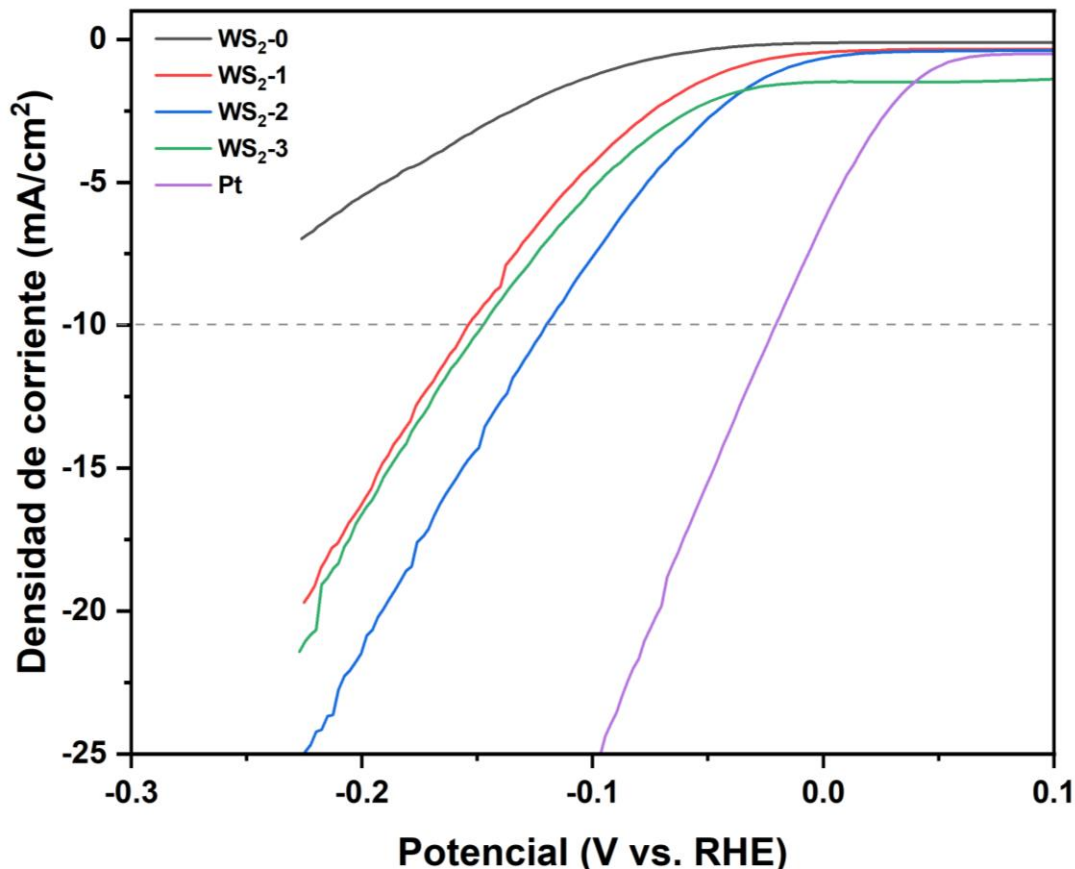


Figura 45. Curvas de polarización de los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2, WS₂-3 y Pt.

La muestra que generó mayor densidad de corriente y menor valor de sobrepotencial fue el WS₂-2, muestra sintetizada con el precursor WO₃-2, cantidad que favoreció a requerir menor energía para la HER.

Para la muestra WS₂-3, sintetizada con el precursor WO₃-3, aumentó el valor de sobrepotencial y la densidad de corriente disminuyó, presentando valores similares a los de WS₂-1, por lo que esta cantidad representa un exceso para el sistema, lo que puede estar provocando interferencias en la HER y presentar la reducción/oxidación de impurezas, en este caso, del WS₂-3, se presentó un

exceso de azufre (determinado mediante el análisis de EDS), el cual puede estar reaccionando e interfiriendo en el proceso de la HER.

Para evaluar el comportamiento cinético de los compuestos sintetizados, se realizó el gráfico de la pendiente de Tafel (Figura 46). Este valor es un parámetro cinético muy importante para la evaluación de materiales aplicados en electrocatálisis, debido a que ayuda a conocer la relación que hay entre la densidad de corriente del estado estacionario y el sobrepotencial (103).

Los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3 presentaron una pendiente de Tafel de 102, 97, 85 y 153 mV/dec respectivamente. El compuesto que presentó una menor pendiente de Tafel fue el WS₂-2 con 85 mV/dec, concordando con el valor de sobrepotencial obtenido a partir de la curva de polarización, donde este compuesto presentó el menor valor.

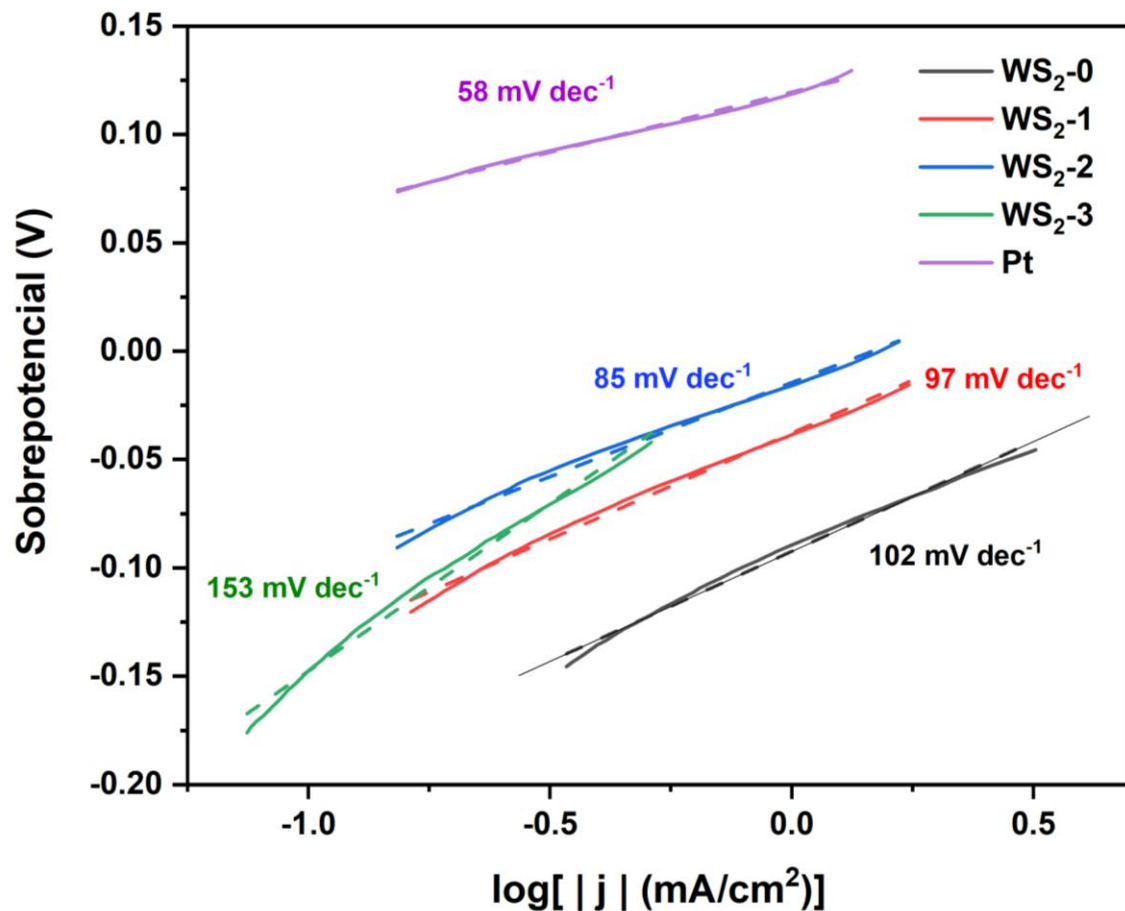


Figura 46. Pendientes de Tafel de los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2, WS₂-3 y Pt.

Los valores de sobrepotencial obtenidos a partir de las curvas de polarización (Figura 45) y pendientes de Tafel (Figura 46) de los compuestos sintetizados se presentan en la Tabla 6, junto con otros valores de WS₂ reportados en la literatura en los últimos 5 años, evaluados a -10 mA/cm² de densidad de corriente, en medio ácido H₂SO₄ 0.5 M, la muestra WS₂-0 se omitió en la tabla por no alcanzar -10 mA/cm² de densidad de corriente.

Tabla 6. Comparación de WS₂ sintetizado por diferentes métodos y evaluación de su desempeño en la HER en medio ácido H₂SO₄ 0.5 M.

Ref.	Material	Morfología	Sobrepotencial (mV) evaluado a -10 mA/cm ²	Pendiente de Tafel (mV/dec)
En este trabajo	WS ₂ -0 (2-H)	Nanohojuelas/nanoalambres	NA	NA
	WS ₂ -1(2-H)	Nanobarras	154	97.0
	WS ₂ -2 (2-H)	Nanohojas	120	85.0
	WS ₂ -3 (2-H)	Nanohojuelas	147	153
(66)	WS ₂ (2-H)	Nanohojas	306	70.0
(67)	WS ₂ (2-H)	Nanoflores	290	65.0
(68)	WS ₂ (1-T')	Nanohojas	200	50.4
(69)	WS ₂ (2-H)	Nanohojas	137	54.0
(70)	WS ₂ (2-H) Dopado con N	Nanoflores	130	45.0
(71)	WS ₂ (1-T')	Nanohojas	320	95.0

Se puede observar en la Tabla 6, que en los últimos 5 años se ha logrado disminuir el valor de sobrepotencial del WS₂, por lo que se ha ido mejorando el rendimiento de este material en la HER implementando diferentes estrategias para la generación de más sitios activos, entre ellos se encuentra, la generación de vacancias, dopaje, control de la morfología, preferencia en la estructura cristalina, entre otros.

El material que presenta menor valor de sobrepotencial en la Tabla 6, es el WS₂-2, compuesto sintetizado en este proyecto, presentando un sobrepotencial de 120 mV, mientras que el WS₂ de la referencia 57, presentó un sobrepotencial de

130 mV, siendo el segundo material que presenta un menor valor de sobrepotencial, cabe mencionar, que el WS₂ sintetizado en esa referencia lo doparon con nitrógeno como método para mejorar el rendimiento en la HER. En el año 2020, Nayak AK *et al* (70), sintetizaron el WS₂ dopado con nitrógeno mediante síntesis solvotermal, utilizando como precursores el WCl₆ (fuente de W) y L-cisteína (fuente de N y S) en etanol, llevando la reacción a 180 °C por 24 h, ellos explican que implementaron el dopaje como estrategia para disminuir el valor de sobrepotencial, debido a que los dopantes de nitrógeno poseen una alta afinidad por los metales de transición y pueden mejorar la transferencia de carga interfacial.

Comparando el sobrepotencial obtenido y pendiente de Tafel de los compuestos sintetizados en este proyecto de investigación, se puede observar que se presentaron valores comparables con lo reportado en la literatura, los compuestos WS₂-1, WS₂-2 y WS₂-3, presentaron un sobrepotencial de 154, 120 y 147 mV respectivamente, mientras que en la Tabla 6 se presentan valores de sobrepotencial de hasta 320 mV (71), por lo cual, el utilizar el LI ([EMIM][CH₃CH₂SO₄]) como aditivo en el precursor WO₃, fue un factor importante para mejorar el rendimiento como electrocatalizador en la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido.

4.4.2 Voltamperometría Cíclica (VC)

Se realizó el análisis de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido para posteriormente realizar el cálculo del valor de capacitancia de doble capa de los compuestos WS₂-0, WS₂-1, WS₂-2, WS₂-3, como se puede observar en la Figura 47 (a-d); donde se puede observar la respuesta de los materiales a 20, 40, 60, 80 y 100 mV/s como velocidad de barrido, dando como resultado que, al aumentar la velocidad, aumenta el área de respuesta, lo cual se observó en todos los compuestos evaluados.

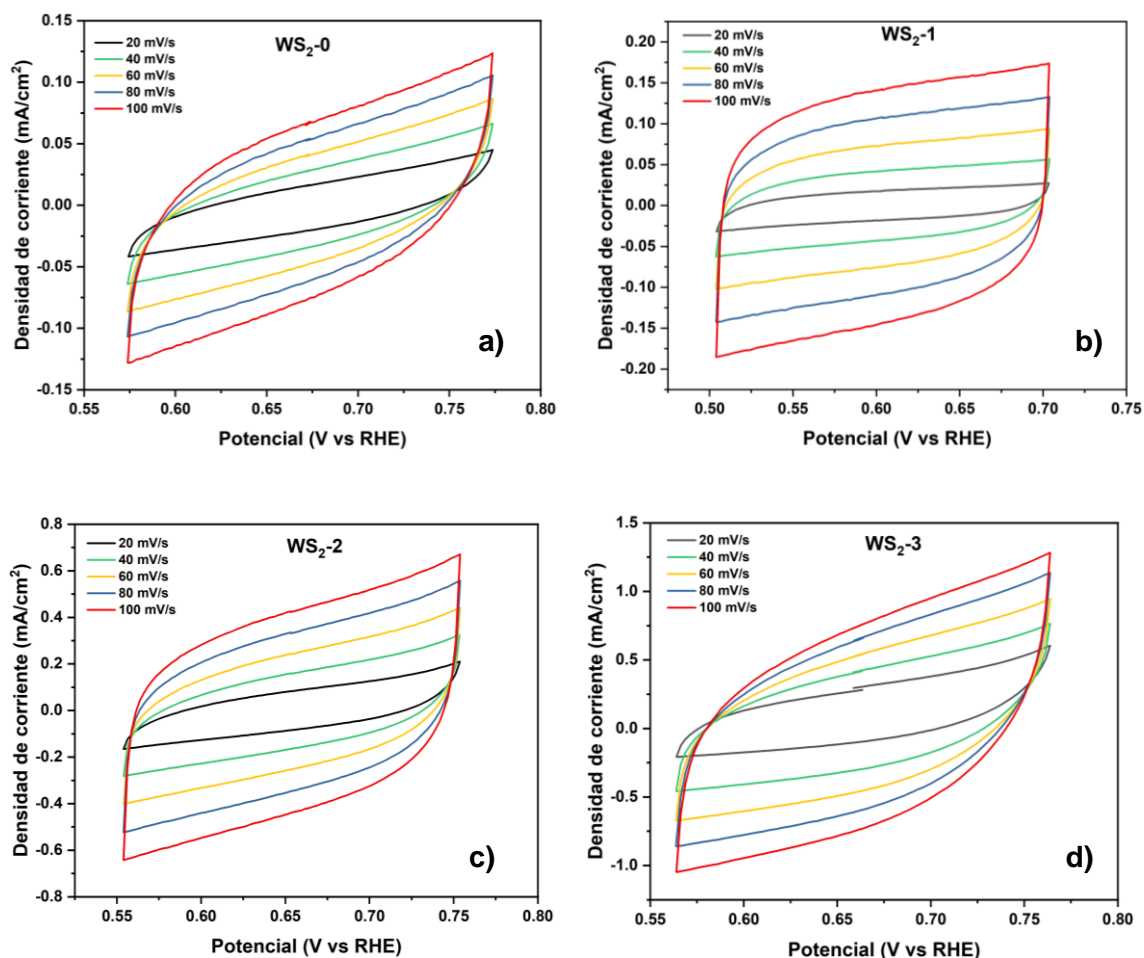


Figura 47. Voltamperometría cíclica (VC) de (a) WS₂-0, (b) WS₂-1, (c) WS₂-2 y (d) WS₂-3 a diferentes velocidades de barrido 20, 40, 60, 80, 100 mV/s.

Una vez realizado los análisis de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, se realizó el cálculo del valor de la capacitancia de doble capa (Cdl) de los materiales evaluados, como se puede observar en la Figura 48 a-d.

Se logró observar que la muestra con menor valor de Cdl fue la muestra WS₂-0, presentando un valor de Cdl de 6.62201×10^{-4} mF/cm², resultado que concuerda con el resultado de las pruebas electroquímicas anteriores, menor densidad de corriente, mayor valor de sobrepotencial y pendiente de Tafel.

Los compuestos WS₂-2 y WS₂-3 presentaron mayor valor de Cdl, 4.36000×10^{-3} mF/cm² y 6.75000×10^{-3} mF/cm², respectivamente; donde el WS₂-3 fue el que presentó mayor valor, por lo cual tiene una mayor área superficial electroquímicamente activa (ECSA).

Se ha reportado que el exceso de líquido iónico puede aumentar el área superficial, pero sin aumentar los sitios activos para realizar la HER, por lo cual, sería necesario complementar con otras técnicas de caracterización electroquímica para poder determinar el rendimiento del material.

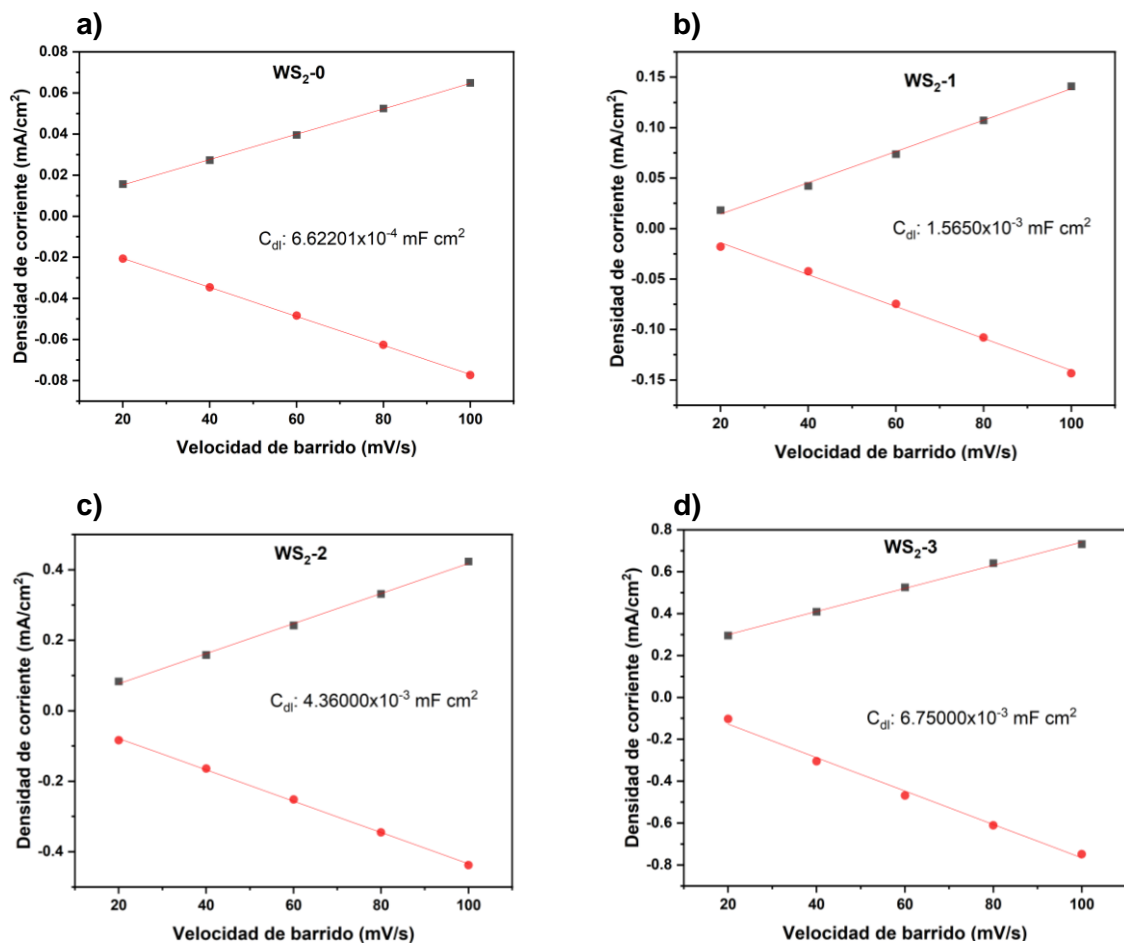


Figura 48. Gráficos de capacitancia de doble capa obtenidos a partir de las VC a diferentes velocidades, en función del área superficial electroquímicamente activa de los electrocatalizadores (a) WS₂-0, (b) WS₂-1, (c) WS₂-2 y (d) WS₂-3.

4.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se realizó el análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica con el fin de conocer la resistencia a la transferencia de carga en los materiales sintetizados, donde una menor resistencia a la transferencia de carga es una característica deseada para presentar un mejor rendimiento electroquímico en la HER.

Como se puede observar en el gráfico de Nyquist (Figura 49), la muestra WS_2-0 presentó mayor resistencia a la transferencia de carga, lo cual se puede asociar a la respuesta que se obtuvo de la curva de polarización, donde presentó menor densidad de corriente y potencial de inicio mayor.

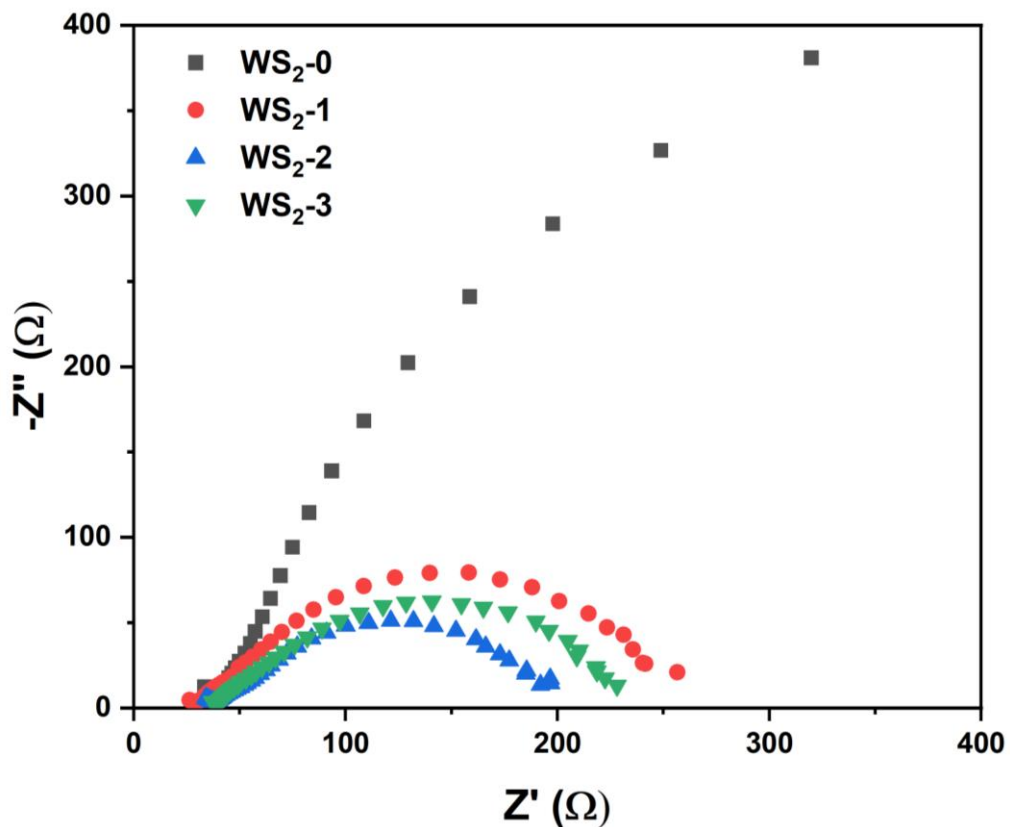


Figura 49. Gráfico de Nyquist del WS_2-0 , b) WS_2-1 , c) WS_2-2 y d) WS_2-3 .

La muestra que presenta una menor resistencia a la transferencia de carga es la muestra WS₂-2, presentando el semicírculo más reprimido. En los compuestos WS₂-1 y WS₂-3 se presenta una respuesta similar en el gráfico de Nyquist, presentando poca variación en la resistencia a la transferencia de carga.

Al analizar todas las pruebas electroquímicas y asociar la información que proporciona cada una, se puede observar que el WS₂-2 fue el material que presentó mejor desempeño como electrocatalizador para la reacción de evolución de hidrógeno, presentando un menor valor de sobrepotencial, mayor densidad de carga, menor pendiente de Tafel y menor resistencia a la transferencia de carga.

Analizando al efecto del líquido iónico como aditivo en la síntesis de materiales utilizados para la HER, se ha demostrado que los líquidos iónicos han sido utilizados para generar estructuras jerárquicas y así obtener materiales con propiedades específicas inducidas, como morfología, aumento en los sitios activos, distribución deseada de sitios activos, crecimiento preferencial, entre otras; características que ayudan a mejorar la transferencia de carga en el proceso de la HER.

En este proyecto, al utilizar el líquido iónico como aditivo en el precursor WO₃, para la obtención del WS₂ generó mejor rendimiento en comparación del WS₂ sintetizado en ausencia de líquido iónico (WS₂-0). El rendimiento en la HER mejoró al añadir líquido iónico, utilizando 1 y 2 mL como aditivo, lo cual puede estar asociado a la disminución del tamaño de partícula en estos los compuestos,

lo cual genera una mayor área superficial y conduce a la exposición de más sitios activos (97), además, la presencia del carbón en el compuesto WS₂-2 ayudó a presentar menor resistencia a la transferencia de carga y presentar un valor de sobrepotencial menor favoreciendo, el proceso de la HER (104). Por otra parte, al añadir 3 mL en el precursor, el compuesto WS₂-3 presentó un mayor valor de sobrepotencial en la HER en comparación del WS₂-2, el cual fue un exceso de líquido iónico y no favoreció el desempeño del material en esta aplicación, por lo cual, la cantidad de líquido iónico es un factor de control muy importante.

Mediante el análisis de EDS se determinó la proporción atómica aproximada del compuesto WS₂-2, presentando como proporción atómica W:1, S:1.90 y C:1.83, presentando la relación aproximada que se quería de W y S, pero debido a la proporción presente del carbono se puede explicar que este compuesto haya presentado el menor valor de sobrepotencial en la HER, ya que se ha reportado en la literatura que la presencia de carbón ayuda a aumentar el número de sitios activos y mejorar la transferencia de carga del material, ayudando a mejorar el desempeño en la actividad electrocatalítica, debido a su alta conductividad eléctrica (105,106), lo cual concuerda con el valor de sobrepotencial que presentó el WS₂-2, ya que presentó el menor valor de sobrepotencial y mediante el análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica, se logró observar que este material fue el que presentó menor resistencia a la transferencia de carga.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Mediante la síntesis hidrotérmal en un solo paso a 200 °C por 24 h, se logró obtener los precursores WO_3-0 , WO_3-1 , WO_3-2 , WO_3-3 con diferentes proporciones de líquido iónico 0, 1, 2 y 3 mL respectivamente. El análisis de DRX reveló que todos los precursores presentan estructura cristalina hexagonal. Mediante el análisis de SEM se logró observar que todos los compuestos generaron morfología de barras, la presencia del líquido iónico generó cambio en el tamaño de partículas, generando el menor tamaño en la muestra WO_3-3 , sintetizada con 3 mL de líquido iónico. Además, el líquido iónico ayudó a la incorporación de carbón en la estructura del WO_3-2 y WO_3-3 , sintetizados con 2 y 3 mL, respectivamente.

El método de síntesis en estado sólido entre la reacción de WO_3 y tioacetamida, en relación molar 1:20, permitió la formación de los compuestos $\text{WS}_2\text{-0}$, $\text{WS}_2\text{-1}$, $\text{WS}_2\text{-2}$, $\text{WS}_2\text{-3}$, presentando la fase 2-H en todos los compuestos sintetizados. Mediante el análisis de FESEM se logró observar que el LI generó cambios en la morfología, además favoreció a la formación de partículas de menor tamaño y gracias al análisis de EDS se logró detectar que los compuestos $\text{WS}_2\text{-0}$ y $\text{WS}_2\text{-1}$ presentan solamente W y S, mientras que los compuestos $\text{WS}_2\text{-2}$ y $\text{WS}_2\text{-3}$ presentaron W, S y C.

En cuanto el efecto del líquido iónico en el tamaño de partícula, el diámetro promedio aproximado de los compuestos sintetizados, $\text{WS}_2\text{-0}$, $\text{WS}_2\text{-1}$, $\text{WS}_2\text{-2}$ y $\text{WS}_2\text{-3}$ fueron 173.85, 75.00, 56.12 y 143.23 nm, respectivamente; generando un menor tamaño de partícula al añadir líquido iónico y con la proporción de 2 mL el compuesto $\text{WS}_2\text{-2}$ obtuvo el menor tamaño de partícula.

Como resultado de la evaluación electroquímica, se logró observar que entre los compuestos sintetizados $\text{WS}_2\text{-0}$, $\text{WS}_2\text{-1}$, $\text{WS}_2\text{-2}$ y $\text{WS}_2\text{-3}$, el compuesto que presentó mejor rendimiento para la HER fue el $\text{WS}_2\text{-2}$, presentando un sobrepotencial de 120 mV, pendiente de Tafel de 85 mV/dec y una menor resistencia a la transferencia de carga, donde el carbón presente en este compuesto fue de gran importancia para poder aumentar la conductividad, densidad de corriente y resistencia a la transferencia de carga, todo gracias a la incorporación mediante el uso de líquido iónico como aditivo por lo cual, se comprueba la hipótesis que el líquido iónico ayuda a mejorar el rendimiento como electrocatalizador en la HER presentando un menor valor de sobrepotencial en

comparación del WS₂ sintetizado sin líquido iónico en el precursor (WS₂-0), ayudando a tener una mayor densidad de corriente y menor resistencia a la transferencia de carga, además mediante el efecto que ejerce sobre la estructura, donde generó un cambio de morfología, ayudó a definir y homogenizar la morfología.

Cabe resaltar que el LI es un factor de control en la estructura cristalina y morfología, para poder obtener un material con las características adecuadas para ser utilizado como electrocatalizador en la HER, ya que se puede llegar a añadir en exceso y no mejorar el desempeño del material como electrocatalizador, así como se logró observar en el compuesto WS₂-3.

5.2 Recomendaciones

- Complementar con más técnicas de caracterización como TEM para realizar el análisis de espacio interplanar de los compuestos sintetizados y realizar análisis textural mediante la técnica de fisorción de nitrógeno por el método BET.

REFERENCIAS

1. Li KN, Yang CL, Han YX, Wang MS, Ma XG, Wang LZ. Generating H₂ from a H₂O molecule by catalysis using a small Al₆Cu cluster. *Energy*. 2016;106:131-6. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.027>
2. Maestre VM, Ortiz A, Ortiz I. Challenges and prospects of renewable hydrogen-based strategies for full decarbonization of stationary power applications. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021;152:111628. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111628>
3. Fragiaco P, Piraino F, Genovese M. Insights for Industry 4.0 Applications into a Hydrogen Advanced Mobility. *Procedia Manuf*. 2020;42:239-45. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.02.077>
4. Yáñez M, Ortiz A, Gorri D, Ortiz I. Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams. *Int J Hydrog Energy*. 2021;46(33):17507-21. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.026>
5. McCay MH, Shafiee S. 22 - Hydrogen: An Energy Carrier. En: Letcher TM, editor. *Future Energy (Third Edition)*. Elsevier; 2020;475-93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00022-0>
6. Yoo J, Park S, Song JH, Yoo S, Song IK. Hydrogen production by steam reforming of natural gas over butyric acid-assisted nickel/alumina catalyst. *Int J Hydrog Energy*. 2017;42(47):28377-85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.148>
7. Midilli A, Kucuk H, Topal ME, Akbulut U, Dincer I. A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities. *J Hydrog Energy*. 2021;46(50):25385-412. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.088>
8. Abohamzeh E, Salehi F, Sheikholeslami M, Abbassi R, Khan F. Review of hydrogen safety during storage, transmission, and applications processes. *J Loss Prev Process Ind*. 2021;72:104569. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2021.104569>
9. Holm T, Borsboom-Hanson T, Herrera OE, Mérida W. Hydrogen costs from water electrolysis at high temperature and pressure. *Energy Convers Manag*. 2021;237:114106. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.02.077>
10. Roper-Vega JL, Pedraza-Avella JA, Niño-Gómez ME. Hydrogen production by photoelectrolysis of aqueous solutions of phenol using mixed oxide semiconductor films of Bi–Nb–M–O (M=Al, Fe, Ga, In) as photoanodes. *Catal Today*. 2015;252:150-6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.007>

11. Boretta A. A perspective on the production of hydrogen from solar-driven thermal decomposition of methane. *Int J Hydrog Energy*. 2021;46(69):34509-14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.234>
12. Sengmee D, Cheirsilp B, Suksaroge TT, Prasertsan P. Biophotolysis-based hydrogen and lipid production by oleaginous microalgae using crude glycerol as exogenous carbon source. *Int J Hydrog Energy*. 2017;42(4):1970-6. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.089>
13. Sher F, Yaqoob A, Saeed F, Zhang S, Jahan Z, Klemeš JJ. Torrefied biomass fuels as a renewable alternative to coal in co-firing for power generation. *Energy*. 2020;209:118444. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118444>
14. Yan Y, Xia BY, Zhao B, Wang X. A review on noble-metal-free bifunctional heterogeneous catalysts for overall electrochemical water splitting. *J Mater Chem A*. 2016;4(45):17587-603. <http://doi.org/10.1039/C6TA08075H>
15. Younis MA, Lyu S, Zhao Q, Lei C, Zhang P, Yang B, et al. Noble metal-free two dimensional carbon-based electrocatalysts for water splitting. *BMC Mater*. 2019;1(1):1–26. <https://doi.org/10.1186/s42833-019-0006-2>
16. Ning X, Zhou X, Luo J, Ma L, Xu X, Zhan L. Glycerol and formic acid electro-oxidation over Pt on S-doped carbon nanotubes: Effect of carbon support and synthesis method on the metal support interaction. *Electrochimica Acta*. 2019;319:129-37. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.147>
17. Lin L, Lei W, Zhang S, Liu Y, Wallace GG, Chen J. Two-dimensional transition metal dichalcogenides in supercapacitors and secondary batteries. *Energy Storage Mater*. 2019;19:408-23. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.02.023>
18. Li H, Jia X, Zhang Q, Wang X. Metallic Transition-Metal Dichalcogenide Nanocatalysts for Energy Conversion. *Chem*. 2018;4(7):1510-37. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.03.012>
19. Barhoumi M, Lazaar K, Said M. Electronic and vibrational properties of TMDs heterogeneous bilayers, nontwisted bilayers silicene/TMDs heterostructures and photovoltaic heterojunctions of fullerenes with TMDs monolayers. *Phys E Low-Dimens Syst Nanostructures*. 2018;104:155-64. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.07.030>
20. Chen X, Berner NC, Backes C, Duesberg GS, McDonald AR. Functionalization of Two-Dimensional MoS₂: On the Reaction Between MoS₂ and Organic Thiols. *Angew Chem Int Ed*. 2016;55(19):5803-8. <https://doi.org/10.1002/anie.201510219>
21. Gupta A, Sakhuja N, Jha RK, Bhat N. Ultrasensitive chemiresistive humidity sensor based on gold functionalized WS₂ nanosheets. *Sens Actuators Phys*. 2021;331:113008. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113008>

22. Choi D, Kim D, Jo Y, Kim JH, Yoon E, Lee HC, et al. Directly grown Te nanowire electrodes and soft plasma etching for high-performance MoTe₂ field-effect transistors. *Appl Surf Sci.* 2021;565:150521. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150521>
23. Patel AB, Chauhan P, Machhi HK, Narayan S, Sumesh CK, Patel KD, et al. Transferrable thin film of ultrasonically exfoliated MoSe₂ nanocrystals for efficient visible-light photodetector. *Phys E Low-Dimens Syst Nanostructures.* mayo de 2020;119:114019. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114019>
24. Le QV, Kim CM, Nguyen TP, Park M, Kim TY, Han SM, et al. (NH₄)₂WS₄ precursor as a hole-injection layer in organic optoelectronic devices. *Chem Eng J.* 2016;284:285-93. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.142>
25. Chia X, Ambrosi A, Lazar P, Sofer Z, Pumera M. Electrocatalysis of layered Group 5 metallic transition metal dichalcogenides (MX₂, M = V, Nb, and Ta; X = S, Se, and Te). *J Mater Chem A.* 2016;4(37):14241-53. <https://doi.org/10.1039/c6ta05110c>
26. Wang Z, Su Q, Yin GQ, Shi J, Deng H, Guan J, et al. Structure and electronic properties of transition metal dichalcogenide MX₂ (M = Mo, W, Nb; X = S, Se) monolayers with grain boundaries. *Mater Chem Phys.* 2014;147(3):1068-73. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.060>
27. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. *Phys Rev B.* 2011;83(24):245213. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213>
28. Zhou X, Sun H, Bai X. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Biomedical Applications and Biosafety Evaluation. *Front Bioeng Biotechnol.* 2020;8:1–13. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00236>
29. Ivanenko I, Dontsova T, Fedenko Y. Applications perspectives of nanodispersed chalcogenides of transition metals in photocatalysis. *Springer Proc Phys.* 2018;214:99–113. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_7
30. Dai C, Li B, Li J, Zhao B, Wu R, Ma H, Duan X. Controllable synthesis of NiS and NiS₂ nanoplates by chemical vapor deposition. *Nano Res.* 2020;13:2506-2511, <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2887-5>.
31. Cao S, Liu T, Hussain S, Zeng W, Peng X, Pan F. Hydrothermal synthesis of variety low dimensional WS₂ nanostructures. *Materials Letters.* 2014. 129:205–208. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.013>
32. Chae S, Chae S. S, Choi M, Park H, Chang H, Lee J, Lee T. Blocking of the 1T-to-2H Phase Transformation of Chemically Exfoliated Transition

- Metal Disulfides by Using a “Lattice Lock.” *Nano Energy*. 2018. <https://doi:10.1016/j.nanoen.2018.11.009>
33. Shamshina J, Zavgorodnya O, Rogers R. Ionic Liquids. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. 2018 <http://doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.13931-9>
 34. Li J, Wang D, Ma H, Pan Z, Jiang Y, Li M, Tian Z. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of hollow core/shell MoS₂ microspheres. *Materials Letters*. 2015;160:550–554. <http://doi:10.1016/j.matlet.2015.08.049>
 35. Deng S, Li L, Li M. Stability of direct band gap under mechanical strains for monolayer MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. *Phys E Low-dimensional Syst Nanostructures*. 2018;101:44–9.
 36. Wang D, Yang L, Cao J. Thermal properties of monolayer MoS₂ and WS₂/MoS₂ heterojunction under three strain states. *Chemical Physics*. 2021;549:111260. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111260>
 37. Ray SK, Pant B, Park M, Hur J, Lee SW. Cavity-like hierarchical architecture of WS₂/α-NiMoO₄ electrodes for supercapacitor application. *Ceram Int*. 2020;46(11):19022-7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.232>
 38. Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*. 2012;7(11):699-712. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-817678-8.00008-7>
 39. Devadoss A, Srinivasan N, Devarajan VP, Grace AN, Pitchaimuthu S. Electrocatalytic properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their hetrostructures in energy applications. *2D Nanoscale Heterostructured Materials*; 2020;215–241. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-817678-8.00008-7>
 40. Eftekhari A. Tungsten dichalcogenides (WS₂, WSe₂, and WTe₂): Materials chemistry and applications. *J Mater Chem A*. 2017;5(35):18299–325. <https://doi.org/10.1039/c7ta04268j>
 41. Zhang Y, Shi J, Han G, Li M, Ji Q, Ma D, et al. Chemical vapor deposition of monolayer WS₂ nano- sheets on Au foils toward direct application in hydrogen. 2015;2:1–10. <http://doi.org/10.1007/s12274-015-0793-z>

42. Liu S, Lv R, Wang Y, Wang J, Wang Y, Wang H. Passively Mode-Locked Fiber Laser with WS₂/SiO₂Saturable Absorber Fabricated by Sol-Gel Technique. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020;12(26):29625–30. <http://doi.org/10.1021/acsami.0c05318>
43. Guo S, Guo H, Wang X, Zhu Y, Yang M, Zhang Q, et al. Synthesis and electrochemical performance of WS₂ nanosheet for thermal batteries. *Mater Lett*. 2019;249:81–3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.030>
44. Chen TW, Rajaji U, Chen SM, Jothi Ramalingam R. A relative study on sonochemically synthesized mesoporous WS₂ nanorods & hydrothermally synthesized WS₂ nanoballs towards electrochemical sensing of psychoactive drug (Clonazepam). *Ultrason Sonochem*. 2019;54:79-89. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.02.012>
45. Liu D, Tang Z, Zhang Z. Comparative study on NO₂ and H₂S sensing mechanisms of gas sensors based on WS₂ nanosheets. *Sens Actuators B Chem*. 2020;303:127114. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127114>
46. Wang Y, Li J, Wei Z. Transition-metal-oxide-based catalysts for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A*. 2018;6(18):8194-209. <https://doi.org/10.1039/C8TA01321G>
47. Shang X, Rao Y, Lu SS, Dong B, Zhang LM, Liu XH, et al. Novel WS₂/WO₃ heterostructured nanosheets as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Mater Chem Phys*. 2017;197:123-8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.027>
48. Hatel R, Baitoul M. Nanostructured Tungsten Trioxide (WO₃): synthesis, structural and morphological investigations. *J Phys Conf Ser*. 1292(1):012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1292/1/012014>
49. Rajendran V, Deepa B. Pronounced effects of the nominal concentrations of WO₃ and Ag: WO₃ nano-plates (obtained by a co-precipitation method) on their structural, morphological and optical properties. *Appl Phys A*. 124(3):230. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1653-y>
50. Zhang D, Fan Y, Li G, Ma Z, Wang X, Cheng Z, et al. Highly sensitive BTEX sensors based on hexagonal WO₃ nanosheets. *Sens Actuators B Chem*. 293:23-30. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.110>
51. Székely I, Kovács G, Baia L, Danciu V, Pap Z. Synthesis of Shape-Tailored WO₃ Micro-/Nanocrystals and the Photocatalytic Activity of WO₃/TiO₂ Composites. *Materials*. 2016;9(4):258. <https://doi.org/10.3390/ma9040258>

52. Olejníček J, Hrubantová A, Volfová L, Dvořáková M, Kohout M, Tvarog D, et al. WO₃ and WO_{3-x} thin films prepared by DC hollow cathode discharge. *Vacuum*. 2022;195:110679. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110679>
53. Dong C, Zhao R, Yao L, Ran Y, Zhang X, Wang Y. A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties. *J Alloys Compd*. 2020;820:153194. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153194>
54. Chen X, van Huis MA. Formation Pathways of Lath-Shaped WO₃ Nanosheets and Elemental W Nanoparticles from Heating of WO₃ Nanocrystals Studied via In Situ TEM. *Materials*. 2023;16(3):1291. <https://doi.org/10.3390/ma16031291>
55. Wang F, Di Valentin C, Pacchioni G. Electronic and Structural Properties of WO₃: A Systematic Hybrid DFT Study. *J Phys Chem C*. 2011;115(16):8345-53. <https://doi.org/10.1021/jp201057m>
56. Dören R, Panthöfer M, Prädell L, Tremel W, Mondeshki M. Lithium confinement and dynamics in hexagonal and monoclinic tungsten oxide nanocrystals: a ⁷Li solid state NMR study. *Nanoscale*. 2022;14(41):15348-63. <https://doi.org/10.1039/d2nr02492f>
57. Yan X, Xia M, Xu B, Wei J, Yang B, Yang G. Fabrication of novel all-solid-state Z-scheme heterojunctions of 3DOM-WO₃/Pt coated by mono-or few-layered WS₂ for efficient photocatalytic decomposition performance in Vis-NIR region. *Appl Catal B Environ*. 2018;232:481-91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.068>
58. Li N, Chai Y, Li Y, Tang Z, Dong B, Liu Y, et al. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of hollow vesicle-like MoS₂ microspheres. *Mater Lett*. enero de 2012;66(1):236-8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.068>
59. Zhao XX, Dong B, Chai YM, Li YP, Liu YQ, Liu CG. Ionic liquid assisted hydrothermal synthesis of uniform MoS₂ microspheres using (NH₄)₂MoS₄ as precursors. *Mater Res Innov*. 2014;18(5):365-9. <https://doi.org/10.1179/1433075X13Y.0000000159>
60. Yu Z, Ye J, Chen W, Xu S. Fabrication of MoS₂/reduced graphene oxide hybrid as an earth-abundant hydrogen evolution electrocatalyst. *Mater Lett*. 2017;188:48-51. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.088>
61. Zhang X, Xu H, Wang J, Ye X, Lei W, Xue M, et al. Synthesis of Ultrathin WS₂ Nanosheets and Their Tribological Properties as Lubricant Additives. *Nanoscale Res Lett*. 2016;11(1):442. <http://doi.org/10.1186/s11671-016-1659-3>

62. Gajić N, Kamberović Ž, Anđić Z, Trpčevská J, Plešingerova B, Korać M. Synthesis of Tribological WS₂ Powder from WO₃ Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP). *Metals*. 2019;9(3):277. <http://doi:10.3390/met9030277>
63. Su L, Luo L, Song H, Wu Z, Tu W, Wang Z jun, et al. Hemispherical shell-thin lamellar WS₂ porous structures composited with CdS photocatalysts for enhanced H₂ evolution. *Chem Eng J*. 2020;388:124346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124346>
64. Xu T, Liu Y, Pei Y, Chen Y, Jiang Z, Shi Z, et al. The ultra-high NO₂ response of ultra-thin WS₂ nanosheets synthesized by hydrothermal and calcination processes. *Sens Actuators B Chem*. 2018;259:789-96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124346>
65. Li J, Hong M, Sun L, Zhang W, Shu H, Chang H. Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution from Large-Scale, Facile-Prepared, Highly Crystalline WTe₂ Nanoribbons with Weyl Semimetallic Phase. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(1):458-67. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13387>
66. Zhang X, Fei H, Wu Z, Wang D. A facile preparation of WS₂ nanosheets as a highly effective HER catalyst. *Tungsten*. 2019;1(1):101-9. <https://doi.org/10.1007/s42864-019-00008-7>
67. Yin W, Ye Z, Bai X, He D, Zhang X, Song H, et al. Low-temperature one-pot synthesis of WS₂ nanoflakes as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Nanotechnology*. 2018;30(4):045603. <http://doi:10.1088/1361-6528/aaec27>
68. Liu Z, Li N, Su C, Zhao H, Xu L, Yin Z, et al. Colloidal synthesis of 1T' phase dominated WS₂ towards durable electrocatalysis. *Nano Energy*. 2018;50:176-81. <http://doi:10.1016/j.nanoen.2018.05.019>
69. Wang M, Zhang L, Huang M, Zhang Q, Zhao X, He Y, et al. One-step synthesis of a hierarchical self-supported WS₂ film for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *J Mater Chem A*. 2019;7(39):22405-11. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.019>
70. Nayak AK, Enhtuwshin E, Kim SJ, Han H. Facile Synthesis of N-Doped WS₂ Nanosheets as an Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Media. *Catalysts*. 2020;10(11):1238. <http://doi:10.3390/catal10111238>
71. Kim HU, Kanade V, Kim M, Kim KS, An BS, Seok H, et al. Wafer-Scale and Low-Temperature Growth of 1T-WS₂ Film for Efficient and Stable Hydrogen Evolution Reaction. *Small*. 2020;16(6):1905000. <https://doi.org/10.1002/smll.201905000>

72. De la Parra-Arciniega SM, González-Juárez E, Hernández-Carrillo RA, Briones-Martínez R, Jiménez-Barrera RM, Garcia-Gómez NA, et al. A Mg^{2+}/Li^+ hybrid-ion battery based on MoS_2 prepared by solvothermal synthesis with ionic liquid assistance. *J Mater Sci Mater Electron*. 2020;31(17):14702-13. <http://doi:10.1007/s10854-020-04034-x>
73. Reddy Inta H, Biswas T, Ghosh S, Kumar R, Kanti Jana S, Mahalingam V. Ionic Liquid-Intercalated Metallic MoS_2 as a Superior Electrode for Energy Storage Applications. *ChemNanoMat*. 2020;6(4):685-95. <http://doi.org/10.1002/cnma.202000005>
74. Zhang X, Li H, Yang H, Xie F, Yuan Z, Zajickova L, et al. Phase-Engineering of 1T/2H Molybdenum Disulfide by Using Ionic Liquid for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemElectroChem*. 2020;7(15):3347-52. <http://doi:10.1002/celec.202000745>
75. O'Hare D. Hydrothermal Synthesis. En: Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer EJ, Mahajan S, et al., editores. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [Internet]. Oxford: Elsevier; 200. 3989-92. <http://doi:10.1016/b0-08-043152-6/00701-4>
76. Rabenau A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl*. 1985;24(12):1026-40.
77. Ben S, Marzouki R, Kaya S, Erkan S, Faouzi M. Synthesis Methods in Solid-State Chemistry. *Synthesis Methods and Crystallization*. 2020. <http://doi:10.5772/intechopen.93337>
78. Zhu J, Hu L, Zhao P, Lee L, Wong K. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2019. <http://doi:10.1021/acs.chemrev.9b00248>
79. Gao Q, Zhang W, Shi Z, Yang L, Tang Y. Structural Design and Electronic Modulation of Transition-Metal-Carbide Electrocatalysts toward Efficient Hydrogen Evolution. *Adv Mater*. 2019;31(2):1802880. <https://doi.org/10.1002/adma.201802880>
80. Prats H, Chan K. The determination of the HOR/HER reaction mechanism from experimental kinetic data. *Phys Chem Chem Phys*. 2021;23(48):27150-8. <https://doi.org/10.1039/D1CP04134G>
81. Thiehmed Z, Shakoor A, Altahtamouni T. Recent Advances in WS_2 and Its Based Heterostructures for Water-Splitting Applications. *Catalysts*. 2021;11(11):1283. <https://doi.org/10.3390/catal11111283>

82. Warren BE. X-ray diffraction. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co; 1969. 381 p. (Addison-Wesley series in metallurgy and materials engineering).
83. Yurdakal S, Garlisi C, Özcan L, Bellardita M, Palmisano G. (Photo)catalyst Characterization Techniques. Heterogeneous Photocatalysis. 2019;87–152. <http://doi:10.1016/b978-0-444-64015-4.00004-3>
84. Manea F. Electrochemical Techniques for Characterization and Detection Application of Nanostructured Carbon Composite. Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science. <http://doi:10.5772/58633>
85. Gosser DK. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. VCH; 1993. 176 p.
86. InTech, Rijeka, Croatia. Surface and Corrosion Science. 2014. ISBN 978-953-51-1586-1.
87. Wei C, Rao RR, Peng J, Huang B, Stephens IEL, Risch M, et al. Recommended Practices and Benchmark Activity for Hydrogen and Oxygen Electrocatalysis in Water Splitting and Fuel Cells. Adv Mater Deerfield Beach Fla. 2019;31(31). <http://doi:10.1002/adma.201806296>
88. Orazem E, Tribollet B, Electrochemical Impedance Spectroscopy. Wiley. 2017. ISBN: 978-1-118-52739-9
89. Kounaves P. Voltammetric techniques. Settle (Ed.), Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1997.
90. Ho VC, An H, Hong M, Lee S, Kim J, Park MB, et al. A Low Temperature Self-Assembled ZrO₂ Layer as a Surface Modification for High Energy Density Ni-Rich Cathode Materials in a Lithium-Ion Battery. Energy Technol. 2021;9(2):2000800.
91. Nnamchi P, Obayi C. Electrochemical Characterization of Nanomaterials. En: Characterization of Nanomaterials. 2018. p. 103-27.
92. R. R, A. R, C. V, N. P. Evolution of intrinsic 1-3D WO₃ nanostructures: Tailoring their phase structure and morphology for robust hydrogen evolution reaction. Chem Eng J. 2022;428:132013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132013>
93. Kaplan SS, Sonmez MS. Single step solution combustion synthesis of hexagonal WO₃ powders as visible light photocatalysts. Mater Chem Phys. 2020;240:122152. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122152>

94. Asres GA, Dombovari A, Sipola T, Puskás R, Kukovecz A, Kónya Z, et al. A novel WS₂ nanowire-nanoflake hybrid material synthesized from WO₃ nanowires in sulfur vapor. *Sci Rep.* 2016;6(1):25610. <https://doi.org/10.1038/srep25610>
95. Nguyen TP, Choi KS, Kim SY, Lee TH, Jang HW, Van Le Q, et al. Strategy for controlling the morphology and work function of W₂C/WS₂ nanoflowers. *J Alloys Compd.* 2020;829:154582. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154582>
96. Chen K, Xu B, Shen L, Shen D, Li M, Guo LH. Functions and performance of ionic liquids in enhancing electrocatalytic hydrogen evolution reactions: a comprehensive review. *RSC Adv.* 2022;12(30):19452-69. <https://doi.org/10.1039/D2RA02547G>
97. Lau VW hei, Masters AF, Bond AM, Maschmeyer T. Promoting the Formation of Active Sites with Ionic Liquids: A Case Study of MoS₂ as Hydrogen-Evolution-Reaction Electrocatalyst. *ChemCatChem.* 2011;3(11):1739-42. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100212>
98. Li H, Li W, Ma L, Chen W, Wang J. Electrochemical lithiation/delithiation performances of 3D flowerlike MoS₂ powders prepared by ionic liquid assisted hydrothermal route. *J Alloys Compd.* 2009;471(1-2):442-7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.133>
99. Ma L, Chen WX, Li H, Xu ZD. Synthesis and characterization of MoS₂ nanostructures with different morphologies via an ionic liquid-assisted hydrothermal route. *Mater Chem Phys.* 2009;116(2-3):400-5. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.007>
100. Wang, M., Zhang, L., He, Y., & Zhu, H. Recent advances in transition-metal-sulfide-based bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A.* 2021;9(9), 5320–5363. <https://doi.org/10.1039/D0TA12152E>
101. Sanchis-Gual R, Seijas-Da Silva A, Coronado-Puchau M, Otero TF, Abellán G, Coronado E. Improving the onset potential and Tafel slope determination of earth-abundant water oxidation electrocatalysts. *Electrochimica Acta.* 2021;388:138613.
102. Hansen JN, Prats H, Toudahl KK, Mørch Secher N, Chan K, Kibsgaard J, et al. Is There Anything Better than Pt for HER? *ACS Energy Lett.* 2021;6(4):1175-80. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00246>
103. Yu P, Wang F, Shifa TA, Zhan X, Lou X, Xia F, et al. Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: A focus on

- electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*. 2019;58:244-76. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.017>
104. Zhang B, Xue Y, Jiang A, Xue Z, Li Z, Hao J. Ionic Liquid as Reaction Medium for Synthesis of Hierarchically Structured One-Dimensional MoO₂ for Efficient Hydrogen Evolution. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(8):7217-23. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00722>
105. Lu Q, Yu Y, Ma Q, Chen B, Zhang H. 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. *Adv Mater*. 2016;28(10):1917-33. <https://doi.org/10.1002/adma.201503270>
106. Zhao G, Rui K, Dou SX, Sun W. Heterostructures for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Adv Funct Mater*. 2018;28(43):1803291. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803291>

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Adriana Alvarez Ramos

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

Tesis: SÍNTESIS DE WS₂ ASISTIDA POR LÍQUIDO IÓNICO Y SU
EVALUACIÓN COMO ELECTROCATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE
EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO (HER)

Adriana Alvarez Ramos, nació en Mazatlán Sinaloa, México, el 21 de mayo de 1996. Sus padres son Alfonso Alvarez Martínez[†] y María Guadalupe Ramos Nequiz.

En octubre de 2021 recibió el título de Licenciado en Química Industrial en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la UANL. La tesis desarrollada para la obtención del grado de Licenciado en Química industrial fue “Sonosíntesis de dos nuevas hidrazonas luminiscentes de boro con potencial aplicación como sonda de imagen”.

Se desarrolló en la industria durante diciembre del 2020 a junio del 2021, con cargo de analista de calidad en una industria alimentaria.

En agosto del 2021 inició sus estudios de Posgrado en la Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales, con beca CONACyT en la FCQ de la UANL.