

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$   
PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE LA  
TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD**

**Por**

**EDUARDO DE JESÚS RODRÍGUEZ MORENO**

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

**Mayo, 2024**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Comité de aprobación de tesis:

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE  
Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE  
HIDRÓGENO MEDIANTE LA TEORÍA FUNCIONAL DE LA  
DENSIDAD**

---

**Dra. Nora Aleyda García Gómez**

Presidente

---

**Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes**

Secretario

---

**Dr. Ricardo Briones Martínez**

Vocal

---

**Dr. Alejandro Vázquez Dimas**

Suplente

---

**Dra. María Elena Cantú Cárdenas**

Subdirectora de Estudios de Posgrado

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE  
Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE  
HIDRÓGENO MEDIANTE LA TEORÍA FUNCIONAL DE LA  
DENSIDAD**

---

**Dra. Nora Aleyda García Gómez**

Directora

---

**Dr. Rodrigo Mayén Mondragón**

Codirector externo

---

**Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes**

Comité tutorial

---

**Dr. Ricardo Briones Martínez**

Comité tutorial

---

**Dr. Alejandro Vázquez Dimas**

Comité tutorial

*A mi familia*

Han sido mi soporte, mi fuerza y mi todo, aún en los momentos más difíciles. Han sido mi motivación y mi desahogo en los diferentes altibajos de la vida y cuando pierdo la confianza en mí mismo. Gracias por siempre estar ahí, en las buenas y en las malas.

*A Dios*

Por darme la oportunidad de estar aquí y ahora, por darme salud, tranquilidad y paz, y por darme la oportunidad de conocer personas extraordinarias y vivir experiencias enriquecedoras que me han permitido crecer como estudiante y como persona.

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada, a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme usar sus insumos y desarrollar mi proyecto, así como a la Unidad de Investigación y Tecnologías Aplicadas de la Universidad Nacional Autónoma de México por los recursos otorgados y el acceso al clúster computacional que hicieron posible llevar a cabo las simulaciones.

Agradezco al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACyT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica brindados.

Al Dr. Rodrigo Mayén por su apoyo durante toda la maestría. Gracias a su apertura y confianza pude aprender electroquímica y comprender mejor mi proyecto. También agradezco sus palabras de apoyo y consejos aún en los momentos más difíciles, ayudándome a salir adelante.

A la Dra. Nora García, por permitirme trabajar de nuevo con ella, y por apoyarme durante toda mi estadía en la maestría, apoyándome y motivándome aún en los momentos más difíciles donde sentía que las cosas empeorarían. Gracias a sus consejos pude aprender y seguir aprendiendo a quererme a mí mismo. También le agradezco por ayudarme a descubrir un potencial que no conocía en mí y a atreverme a hacer cosas nuevas; sé que no soy perfecto, tengo muchas áreas de oportunidad y cosas por aprender, pero he comprendido que puedo crecer y comerme al mundo. Además, sus correcciones y sus comentarios atinados hicieron posible que mejorara como estudiante y como persona, desde mi escritura, habilidades en exposición, hasta el análisis crítico de resultados.

Al Dr. Ricardo Briones, que con sus comentarios y consejos puntuales me permitieron mejorar mis cualidades en laboratorio, tanto en la parte de síntesis, como en la parte electroquímica. También le agradezco por su apertura para escuchar mis dudas e ideas y complementarnos mutuamente hacia el progreso.

A la M.C. Alicia Guardado y al Dr. Raúl Sanginés por su paciencia, disposición y por sus conocimientos en química computacional y DFT, aprendiendo y explorando esta área de la química que puede ser un poco desafiante, pero muy interesante. Ha sido un gran reto y con su ayuda he podido salir de mi zona de confort hacia nuevos métodos.

Agradezco a mis amigos del Laboratorio de Materiales II, a Arturo Sánchez, Sergio “Checo” García, Adriana Álvarez y Luis Antonio “Toño” Solís por escucharme y hacer mis tiempos en el laboratorio más divertidos y entrañables, haciéndome sentir en confianza.

A mis compañeros y maestros de la Academia Futaba del idioma japonés, por tener una distracción y un lugar diferente donde puedo compartir ideas y buenos momentos, además de aprender japonés.

A mi familia, por estar ahí en las buenas y en las malas, a mis padres, Enrique Rodríguez y Ana Moreno, que, con su esfuerzo, dedicación y apoyo, han sido mi motivación y desahogo cuando los días eran complicados, a mis abuelas Herlinda González y Ma. Antonia Botello, por estar al pendiente de mí y de mis hermanos cuando mis padres trabajan, por cuidar de nosotros y procurar nuestro bienestar. En especial, a mi abuela Herlinda González, que me ha enseñado que no hay límites, que puedo lograr cualquier cosa si me lo propongo y doy todo mi esfuerzo por lograrlo.

A Dios, por todo lo que me ha dado; experiencias, aprendizajes, grandes amistades e increíbles momentos que hicieron de mi vida durante estos dos años algo único. Por sus bendiciones y específicamente, por brindarme salud a mí y a mi familia, y permitirnos estar aquí y ahora.

## RESUMEN

Eduardo de Jesús Rodríguez Moreno

Fecha de Graduación: junio de 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de estudio: **Evaluación de la actividad electrocatalítica de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF para la reacción de evolución de hidrógeno mediante la teoría funcional de la densidad**

Número de páginas: 87

Candidato para el Grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

**Área de estudio:** Química de los Materiales.

**Propósito y Método del Estudio:** Con la intención de obtener H<sub>2</sub> para su uso como una fuente de energía sustentable, la electrólisis del agua ha sido un método ampliamente investigado, sin embargo, debido a su alta estabilidad, el agua requiere de una gran cantidad de energía para provocar su ruptura electroquímica. Con el objetivo de disminuir la energía necesaria de formación de H<sub>2</sub>, se ha buscado la implementación de electrocatalizadores con una alta actividad electrocatalítica, abundantes en el medio ambiente y económicos. Atendiendo a esta necesidad, en el presente trabajo se abordó la evaluación de las propiedades cristalográficas, morfológicas y electroquímicas del material Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF obtenido mediante el método de selenización. Además, se evaluaron las propiedades químicas y electrónicas del Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF mediante el método de la teoría funcional de la densidad (DFT).

**Contribuciones y Conclusiones:** Se logró el análisis de las diferentes propiedades del sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF obtenido por el método de selenización en horno tubular. El sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF con una relación en peso de Ni:Se 1:1 presentó un desempeño electroquímico en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) antes de pruebas cronamperométricas, superior a los sistemas Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF con una relación en peso Ni:Se 3:2, 7:3 y 4:1, presentando un sobrepotencial de -257.1 mV a 10 mA/cm<sup>2</sup> y una pendiente de Tafel de 117.1 mV/dec, inferior a los demás sistemas mencionados. Después de las pruebas electroquímicas, todos los sistemas estudiados presentaron una mejoría en su desempeño electrocatalítico frente a la reacción de evolución de hidrógeno, donde el sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF Ni:Se 4:1 presentó valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel menores que los sistemas Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF Ni:Se 1:1, 3:2, y 7:3. De acuerdo con los valores de energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) obtenidos mediante DFT, el sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/Ni presentó un mejor desempeño catalítico en la HER que el Ni<sup>0</sup>. El sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[122]/Ni[111] presentó el valor de  $\Delta G_{H^*}$  más cercano a cero (12.42 eV), indicando un mejor desempeño catalítico en la HER tanto en procesos de adsorción como de desorción.



---

Director (a) Dra. Nora Aleyda García Gómez

## Tabla de contenido

Lista de Figuras.....	I
Lista de Tablas.....	V
Lista de Imágenes.....	VI
Lista de Ecuaciones.....	VI
INTRODUCCIÓN .....	1
Antecedentes .....	3
Aportación Científica .....	6
Hipótesis.....	6
Objetivos .....	7
Objetivo General.....	7
Objetivos Específicos .....	7
FUNDAMENTO TEÓRICO.....	8
Método de síntesis .....	8
Selenización.....	8
Química computacional.....	9
Química Cuántica .....	9
Método Hartree .....	9
Método Hartree-Fock.....	10
Teoría del Funcional de la Densidad.....	12
Método Thomas-Fermi .....	12
Método Hohenberg-Kohn .....	14
Método Kohn-Sham.....	15
Estructura de Bandas .....	16
Densidad de Estados.....	18



Modelo del electrón libre.....	18
Densidad Electrónica de Estados.....	20
Energía Libre de Gibbs.....	21
Métodos electroquímicos .....	22
Celdas electroquímicas .....	22
Reacción de Evolución de Hidrógeno en medio alcalino .....	23
Métodos de Caracterización .....	25
Difracción de Rayos X.....	25
Espectroscopia Raman.....	27
Microscopia Electrónica de Barrido .....	30
Técnicas Electroquímicas.....	32
Voltamperometría de Barrido Lineal .....	32
Análisis de Tafel .....	33
Voltamperometría Cíclica .....	34
Cronoamperometría .....	35
MATERIALES Y MÉTODOS .....	36
Reactivos .....	36
Síntesis de $Ni_xSe_y/NF$ .....	36
Estudio de la temperatura en la síntesis de las fases de $Ni_xSe_y/NF$ .....	37
Estudio de la relación en peso $Ni(NF):Se$ en la síntesis de $Ni_3Se_2/NF$ .....	38
Caracterización .....	39
Disposición de reactivos.....	40
Análisis computacional de propiedades químicas y electrónicas del $Ni_3Se_2/NF$ por DFT .....	41
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	43

Difracción de rayos X.....	43
Estudio de la temperatura en la síntesis de las fases de $Ni_xSe_y/NF$ .....	43
Estudio de la relación en peso $Ni(NF):Se$ en la síntesis de $Ni_3Se_2/NF$ .....	47
Espectroscopia Raman .....	49
Microscopia Electrónica de Barrido .....	50
Cronoamperometría .....	54
Voltamperometría Cíclica .....	55
Voltamperometría de Barrido Lineal .....	56
Efecto de la relación en peso $Ni(NF):Se$ en el desempeño electrocatalítico de $Ni_3Se_2/NF$ frente a la reacción de evolución de hidrógeno .....	56
Desempeño electrocatalítico de $Ni_3Se_2/NF$ frente a la reacción de evolución de hidrógeno antes de pruebas cronoamperométricas .....	57
Desempeño electrocatalítico de $Ni_3Se_2/NF$ frente a la reacción de evolución de hidrógeno después de pruebas cronoamperométricas.....	58
Efecto en la composición química y cristalográfica de $Ni_3Se_2/NF$ antes y después de las pruebas cronoamperométricas .....	60
Comparativo de los resultados obtenidos contra los reportados en la literatura .....	64
Análisis computacional de las propiedades químicas y electrónicas del $Ni_3Se_2/NF$ por DFT .....	66
Cambio en la energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) ...	66
Estructura de bandas .....	68
Densidad de estados.....	70
CONCLUSIONES .....	71
ANEXOS .....	72
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

## Lista de Figuras

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Ensanchamiento de las bandas de los niveles de energía al aumentar el número de electrones agrupados.	17
<b>2</b>	Análisis de estructura de bandas del Níquel metálico con una estructura cúbica FCC.	17
<b>3</b>	Energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) para seleniuro de níquel hexagonal NiSe [102], y para el seleniuro de níquel trigonal Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [122], [101], [300], y [110].	21
<b>4</b>	Celda electroquímica de tipo electrolítica, donde se lleva a cabo la electrólisis del agua, obteniendo como productos H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> a partir de la aplicación de energía eléctrica.	22
<b>5</b>	Fenómeno de difracción al incidir radiación X en cristales.	25
<b>6</b>	a) Instrumentación de un difractómetro de rayos X, compuesto de una fuente de emisión de radiación, un goniómetro y un detector de radiación X, b) Difractograma de una muestra de Fluorita (CaF <sub>2</sub> ).	26
<b>7</b>	Dispersiones de Rayleigh, de Stokes y de anti-Stokes.	28
<b>8</b>	Diagrama general de la instrumentación de un espectrómetro Raman.	29
<b>9</b>	Comparación de los alcances de tamaño de caracterización entre la microscopía óptica y microscopía electrónica.	30
<b>10</b>	Instrumentación de un microscopio electrónico de barrido.	31
<b>11</b>	Señal de potencial de excitación utilizada en Voltamperometría de Barrido Lineal para obtener el voltamperograma de una esponja de Níquel, a una velocidad de barrido de 5 mV/s y con una ventana de potencial de 0 V a 1.6 V.	32
<b>12</b>	Gráfico de Tafel para los procesos anódicos y catódicos de una reacción electroquímica.	33

<b>13</b>	Señal de excitación en voltamperometría cíclica utilizada para obtener el voltamperograma de una esponja de níquel, a una velocidad de barrido de 50 mV/s y con una ventana de potencial de -0.150 V a 0.650 V.	34
<b>14</b>	Representación esquemática de un experimento de cronoamperometría.	35
<b>15</b>	Sistema de reacción de selenización mediante el uso de un horno tubular como fuente de calentamiento.	36
<b>16</b>	Perfiles de calentamiento de a) calentamiento rápido y b) calentamiento lento para los sistemas de Ni <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /NF.	37
<b>17</b>	Sistema de tres electrodos compuesto por un electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia (RE) y un contraelectrodo (CE) de Pt <sup>0</sup> .	40
<b>18</b>	Superceldas de a) Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [110]1x2x1/Ni[111]3x2x1, y b) Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [122]1x1x1/Ni[111]5x3x1, optimizadas mediante DFT.	42
<b>19</b>	Fichas de Difracción de Rayos X correspondientes a la base de datos del <i>International Centre of Diffraction Data (ICDD)</i> .	43
<b>20</b>	Patrones de DRX para E1, E2 y E3.	44
<b>21</b>	Patrones de DRX para E4, E5, E6, E7 y E8.	45
<b>22</b>	Comparación entre las temperaturas máximas de reacción de los experimentos E4, E5, E6, E7 y E8 con el diagrama de fases Ni-Se reportado por Komarek y Wessely.	46
<b>23</b>	Patrones de DRX para E9, E10 y E11.	47
<b>24</b>	Patrones de DRX para E12, E13, E14 y E15.	48
<b>25</b>	Espectros Raman de los sistemas Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF con relaciones en peso Ni:Se de a) 1:1, b) 3:2, c) 7:3, y d) 4:1 usando un láser de $\lambda = 780$ nm.	49
<b>26</b>	Micrografía SEM del sistema Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF 4:1 Ni:Se (E15) a a) 5kX y b) 20 kX.	50
<b>27</b>	Micrografía SEM del sistema Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF 7:3 Ni:Se (E14) a a) 5kX, 20 kX, y c) 50 kX.	51

<b>28</b>	Espectroscopia de Energías Dispersivas de Rayos X del sistema $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 4:1 Ni:Se (E15) a 15 kV.	52
<b>29</b>	Espectroscopia de Energías Dispersivas de Rayos X del sistema $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 7:3 Ni:Se (E14) a 15 kV.	52
<b>30</b>	Mapeo elemental EDXS para los sistemas a) $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 4:1 Ni:Se (E15) y b) 7:3 Ni:Se (E14) a 15 kV.	53
<b>31</b>	Pruebas de cronoamperometría para HER en KOH 1.0 M para E12, E13, E14, y E15, aplicando un sobrepotencial de -420 mV vs RHE.	54
<b>32</b>	Voltamperogramas cíclicos del sistema $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ a) 1:1 (E12), b) 3:2 (E13), c) 7:3 (E14), y d) 4:1 (E15) Ni:Se en KOH 1.0 M a 50 mV/s.	55
<b>33</b>	Curvas de polarización para HER en KOH 1.0 M de $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ a 5 mV/s, antes (A) y después (D) de pruebas cronoamperométricas.	56
<b>34</b>	a) Curvas de polarización en KOH 1.0 M a 5 mV/s y b) pendientes de Tafel para HER de los sistemas de $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se, antes (A) de pruebas cronoamperométricas.	57
<b>35</b>	a) Curvas de polarización en KOH 1.0 M a 5 mV/s y b) pendientes de Tafel para HER de los sistemas de $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se, después (D) de pruebas cronoamperométricas.	59
<b>36</b>	Fichas de Difracción de Rayos X de especies de níquel correspondientes a la base de datos del International Centre of Diffraction Data (ICDD).	60
<b>37</b>	Patrones de DRX de los sistemas $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se, antes (A) y después (D) de pruebas electroquímicas.	61
<b>38</b>	Espectros Raman de los sistemas $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ 1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se, antes (A) y después (D) de pruebas electroquímicas, usando un láser de $\lambda = 780$ nm.	62

<b>39</b>	Esquema representativo del proceso de la reacción de evolución de hidrógeno, y la reacción del OH <sup>-</sup> con el electrocatalizador.	63
<b>40</b>	Micrografías SEM del sistema Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF con morfología laminar hexagonal (a) reportado en este trabajo (E15), y (b-d) por Zhao Y. y colaboradores en 2024.	65
<b>41</b>	Diagrama de energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ), para los sistemas Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [110]/Ni[111] (Ni-Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [110]), Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [122]/Ni[111] (Ni-Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [122]), y Ni[111], obtenido mediante DFT.	66
<b>42</b>	Comparativo de la distancia interatómica contra la energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ), para los sistemas a) Ni-H* Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [110]/Ni[111], b) Ni-H* Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [122]/Ni[111], y c) Ni-H* Ni[111], obtenido mediante DFT.	67
<b>43</b>	Estructura de bandas del Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [110]/Ni[111].	68
<b>44</b>	Estructura de bandas del Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [122]/Ni[111].	69
<b>45</b>	DOS y PDOS del a) Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [110]/Ni[111] y b) Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> [122]/Ni[111].	70
<b>46</b>	Espectro Raman del sistema NiSe-Ni <sub>6</sub> Se <sub>5</sub> -Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF usando un láser de $\lambda = 780$ nm.	74
<b>47</b>	Curvas de polarización para HER en KOH 1.0 M de Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF (Ni:Se 3:2) a 5 mV/s.	75
<b>48</b>	Pendientes de Tafel para HER en KOH 1.0 M de Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF (Ni:Se 3:2).	76
<b>49</b>	Estructura de bandas del Ni <sup>0</sup> cúbico FCC.	77
<b>50</b>	Estructura de bandas del NiSe <sub>2</sub> cúbico.	77
<b>51</b>	Estructura de bandas del NiSe hexagonal.	78
<b>52</b>	Estructura de bandas del Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> trigonal.	78
<b>53</b>	Densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de bandas del Ni <sup>0</sup> cúbico FCC.	79

<b>54</b>	Densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de bandas del NiSe <sub>2</sub> cúbico.	79
<b>55</b>	Densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de bandas del NiSe hexagonal.	80
<b>56</b>	Densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de bandas del Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> trigonal.	80

## Lista de Tablas

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Densidad energética de algunos portadores de energía.	1
<b>2</b>	Condiciones de reacción de los experimentos 1, 2 y 3, con el perfil de calentamiento rápido.	37
<b>3</b>	Condiciones de reacción de los experimentos 4, 5, 6, 7 y 8, con el perfil de calentamiento lento.	37
<b>4</b>	Condiciones de reacción de los experimentos 9, 10, y 11, con el perfil de calentamiento lento.	38
<b>5</b>	Condiciones de reacción de los experimentos 12, 13, 14, y 15, con el perfil de calentamiento rápido.	38
<b>6</b>	Disposición de residuos generados en el proyecto de acuerdo con el Departamento de Medio Ambiente de la FCQ-UANL	40
<b>7</b>	Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> ) de los modos vibracionales referentes de los sistemas E12, E13, E14 y E15.	50
<b>8</b>	Comparativo de los valores de sobrepotencial ( $\eta$ ) y pendiente de Tafel para los sistemas E12D, E13D, E14D y E15D con los reportados por Rakov, Briones-Martínez y Xu.	
<b>9</b>	Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> ) de los modos vibracionales referentes de los sistemas E12, E13, E14 y E15 después de las pruebas de cronoamperometría.	62

10	Valores de sobrepotencial medido a 10 mA/cm <sup>2</sup> y pendiente de Tafel de los sistemas Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> /NF 1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se para HER en KOH 1.0 M, antes y después de pruebas cronoamperométricas.	71
----	---	----

## Lista de Imágenes

Imagen		Página
1	Diagrama de fases Ni-Se reportado por Komarek y Wessely.	8

## Lista de Ecuaciones

Ecuación		Página
1	$\hat{h}(r_i)\phi_i(r_i) = \epsilon_i\phi_i(r_i)$	10
2	$\hat{H}\Psi = (\epsilon_1 + \epsilon_2)\phi_1\phi_2 = \epsilon\Psi$	10
3	$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$	11
4	$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$	12
5	$T_F = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$	12
6	$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) d^3r$	13
7	$T^W = \frac{1}{8} \int \frac{ \nabla\rho(\mathbf{r}) ^2}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}$	13
8	$\hat{F} = \hat{h} + 2 \sum_j^n \hat{J}_j + V_{XC}$	15
9	$\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) \\ = \psi(x, y, z + L).$	18
10	$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$	18



11	$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left( \frac{n_x 2\pi}{L}, \frac{n_y 2\pi}{L}, \frac{n_z 2\pi}{L} \right)$	18
12	$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$	18
13	$\frac{N}{2} = \frac{4}{3} \pi n_{max}^3$	19
14	$n_{max} = \left( \frac{3N}{8\pi} \right)^{1/3}$	19
15	$E_{max} = \frac{\hbar^2 k_{max}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 n_{max}^2$	19
16	$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}$	19
17	$E(N) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$	20
18	$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$	20
19	$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$	20
20	$g_c(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2}$	20
21	$E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}$	20
22	$g_v(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-E)^{1/2}$	20
23	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	23
24	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	23
25	$H_2O + e^- \rightarrow H^* + OH^-$	24
26	$H_2O + e^- + H^* \rightarrow H_2 + OH^-$	24
27	$2H^* \rightarrow H_2$	24
28	$n\lambda = 2d(\text{sen}\theta)$	26
29	$O + ne^- \rightleftharpoons R$	35

30	$i_f = nFAC_0^* \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$	35
31	$\Delta G_{H^*} = \Delta G_{M-H^*} - \frac{1}{2} \Delta G_{H_2} - \Delta G_M$	41
32	$\% \text{ de eficiencia} = \frac{i_{min}}{i_{max}} \times 100$	54
33	$Ni_3Se_2 + 3OH^- \rightleftharpoons Ni_3Se_2(OH)_3 + 3e^-$	55

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha observado un aumento exponencial en las emisiones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, por el uso indiscriminado de combustibles fósiles, principalmente. Una opción para poder disminuir la cantidad de contaminantes en la atmósfera es a través del uso del hidrógeno ( $H_2$ ), el cual, además de ser un elemento abundante en la atmósfera, es una molécula altamente energética con valores de densidad energética superiores a otros combustibles fósiles como el gas natural y la gasolina (*Tabla 1*). Por lo que se considera un excelente medio de almacenamiento de energía<sup>1</sup>.

*Tabla 1.* Densidad energética de algunos portadores de energía<sup>2</sup>.

Sustancia	Hidrógeno	Gas natural	Gas Licuado de Petróleo	Gasolina	Diesel
Densidad energética (kWh/kg)	33.3	13.9	12.9	12.7	11.6

Sin embargo, en la actualidad, el  $H_2$  es mayormente obtenido a través del reformado catalítico del petróleo, proceso que genera emisiones de gases de efecto invernadero, además de  $H_2$  de baja pureza<sup>3</sup>. Por ello, la electrólisis del agua ha sido usada como una vía alterna para la obtención de  $H_2$ , donde el agua sufre una ruptura electroquímica, obteniendo  $H_2$  y  $O_2$  como productos<sup>4</sup>.

La electrólisis del agua es llevada a cabo en una celda electroquímica, donde las dos semirreacciones involucradas son la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el ánodo, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en el cátodo; siendo esta última, la responsable de la producción de  $H_2$  en la celda<sup>5</sup>.

Atribuido a su alta estabilidad, la cinética asociada al rompimiento electrocatalítico del agua es muy lenta tanto en la HER como en la OER. Esto resulta en altos valores de sobrepotencial para poder alcanzar un valor de densidad de corriente determinado. Por esta razón, se debe de aplicar una gran cantidad de energía (1.23 V) para dar lugar la descomposición del  $H_2O$ <sup>6</sup>. Debido a esto, se necesita reducir la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo la reacción de electrólisis, lo cual se puede lograr a través del uso de electrocatalizadores<sup>7</sup>.

Algunos metales nobles como el platino (Pt) y el paladio (Pd), han sido ampliamente utilizados como electrocatalizadores para diferentes procesos electroquímicos, incluyendo la reacción de evolución de hidrógeno, esto debido a su alta actividad catalítica y estabilidad química<sup>8</sup>. Sin embargo, tienen un uso limitado debido a su baja abundancia y alto costo<sup>8</sup>. Se ha estudiado el uso de calcogenuros metálicos como sustitutos de metales nobles, debido al comportamiento metaloide de sulfuros, seleniuros y fosfuros, reflejado en sus valores estrechos de ancho de banda prohibida ( $< 4$  eV) y una alta conductividad metálica, lo que facilita el transporte de electrones a través del material<sup>9</sup>.

Al ser un material poroso con estructura jerárquica, de bajo costo y conductor, con una alta área superficial electroactiva, ideal para soportar catalizadores y aumentar los sitios electroquímicamente activos, la esponja de níquel (NF) se ha usado como electrodo en diferentes aplicaciones<sup>10</sup>. Además, el crecimiento directo de materiales activos en la esponja de níquel mejora el contacto entre catalizador y sustrato para un transporte electrónico eficiente durante reacciones de electrocatálisis como la electrólisis del agua<sup>10</sup>.

En años recientes, los avances en instrumentación y procedimientos experimentales han permitido un estudio más profundo en el desempeño electrocatalítico de una gran variedad de materiales avanzados aplicados en la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Sin embargo, esto ha implicado un mayor consumo de tiempo y recursos económicos, lo cual, agregado a la generación de residuos y altos consumos de energía, suele traer más perjuicios que beneficios a la investigación en energías renovables<sup>11</sup>.

La química computacional es una rama de la química que utiliza la simulación por computadora para ayudar a resolver problemas químicos complejos<sup>12</sup>. Utiliza métodos de química teórica, incorporados en programas informáticos eficientes, para calcular las estructuras, las interacciones y las propiedades de las moléculas y cristales<sup>12</sup>.

Uno de estos métodos es la teoría funcional de la densidad (DFT), que es un método que se usa para calcular la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos y su objetivo es la comprensión cuantitativa de las propiedades de los materiales a partir de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica<sup>13</sup>.

El propósito de este proyecto de investigación es el análisis del desempeño teórico y experimental de un seleniuro de níquel soportado en esponja de níquel, como electrocatalizador para la reacción de evolución de hidrógeno.

### **Antecedentes**

En los últimos años, uno de los calcogenuros metálicos más usados en electrocatálisis, ha sido el seleniuro de níquel. En contraste con los sulfuros metálicos, los seleniuros cuentan con mejores propiedades electrocatalíticas frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Lo anterior es debido a la naturaleza metaloide del selenio, y a la alta energía de adsorción que tiene el níquel con el hidrógeno<sup>14</sup>.

Diversas fases cristalográficas del seleniuro de níquel han sido aplicadas en electrocatálisis, como en la reacción de evolución de hidrógeno. Una de las más estudiadas en la HER, ha sido la fase hexagonal (NiSe). Rakov D. *et al.* (2021), analizaron seleniuro de níquel en su fase hexagonal soportada en esponja de níquel (NiSe/NF) por el método solvotérmico<sup>15</sup>. A partir de pruebas electroquímicas de voltamperometría de barrido lineal (LSV) en medio alcalino (KOH 1.0 M) en el sistema NiSe/NF, obtuvieron valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel para la HER de 190 mV ( $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) y 128 mV/dec, respectivamente<sup>15</sup>.

Con el propósito de conocer las propiedades estructurales y electrónicas de las fases hexagonal y cúbica (NiSe y NiSe<sub>2</sub>) del seleniuro de níquel aplicado en la HER, Zhai L. *et al.* (2020), obtuvieron los valores de módulo de banda  $d$  y gráficos de densidad de estados para los seleniuros de níquel, presentando valores de módulo de  $-2.25 \text{ eV}$  para el NiSe y  $-5.21 \text{ eV}$  para el NiSe<sub>2</sub>. De acuerdo con el análisis de densidad de estados, el NiSe<sub>2</sub> presentó una naturaleza semiconductor con un ancho de banda prohibida de  $0.5 \text{ eV}$ <sup>9</sup>.

También, haciendo uso de métodos de química computacional, Meng H. *et al.* (2018), analizaron el desempeño electrocatalítico de NiS y NiSe, a través del método DFT usando un funcional de Gradiente de Aproximación Generalizada, Perdew-Burke-Ernzerhof, obteniendo valores de energía de Gibbs de adsorción de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) para NiS y NiSe, de -0.32 eV y 0.45 eV, respectivamente<sup>16</sup>. Además, acorde a la gráfica de Volcano, el NiSe, presenta mejores propiedades electrocatalíticas para la HER que el Ni<sup>0</sup>, al presentar una mejor relación entre la  $\Delta G_{H^*}$  como parámetro termodinámico y la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) como parámetro electrocatalítico<sup>16</sup>.

Otra de las fases ampliamente estudiadas en el campo de la electrocatálisis ha sido la fase cúbica (NiSe<sub>2</sub>), la cual es semiconductor en ciertas condiciones, donde, aplicada también en la HER, Zhang C. *et al.* (2021), sintetizaron seleniuro de níquel en fase cúbica soportado en esponja de níquel (NiSe<sub>2</sub>/NF) por el método solvotérmico<sup>17</sup>. El material sintetizado fue analizado por LSV en medio alcalino (KOH 1.0 M), obteniendo valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de, 240 mV ( $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) y 159 mV/dec, respectivamente<sup>17</sup>. De manera adicional, se estudió la actividad catalítica para la HER a través del cálculo de la energía libre de Gibbs en la absorción de agua ( $\Delta G_{H_2O^*}$ ) del NiSe<sub>2</sub> a través del método de DFT, donde las interacciones electrónicas involucradas fueron estudiadas a través de un funcional de gradiente de aproximación generalizada (GGA) tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), donde el NiSe<sub>2</sub> presentó una energía de absorción de agua ( $\Delta G_{H_2O^*}$ ) de -0.39 eV, representando una fuerte adsorción de la molécula del agua en la superficie del material, facilitando la reacción de reducción del agua con el NiSe<sub>2</sub> usado como cátodo<sup>17</sup>.

Gai L. *et al.* (2022) sintetizaron NiSe<sub>2</sub>/NF por el método solvotérmico, aplicado como electrocatalizador en la HER, donde estudiaron las propiedades electrocatalíticas del composito en medio alcalino (KOH 1.0 M) mediante LSV, obteniendo valores de sobrepotencial de 158 mV ( $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) y pendiente de Tafel de 131.9 mV/dec<sup>18</sup>.

Además de la fase cúbica ( $\text{NiSe}_2$ ) y hexagonal ( $\text{NiSe}$ ) de seleniuro de níquel, otra de las fases cristalinas aplicada en la HER ha sido la fase trigonal ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ ). Esto es debido al uso de una cantidad de selenio menor al 40% en masa. Briones-Martínez R. *et al.* (2020) sintetizaron seleniuro de níquel trigonal soportado en esponja de níquel ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ ) por el método de selenización en horno tubular. El rendimiento electrocatalítico del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  frente a la HER fue analizado por LSV en medio alcalino ( $\text{KOH}$  1.0 M), obteniendo valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de 170 mV ( $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) y 123.5 mV/dec, respectivamente<sup>19</sup>.

Shi X. *et al.* (2019) estudiaron el efecto de la composición en selenio en el desempeño electrocatalítico del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  obtenido por el método solvotérmico frente a la HER<sup>20</sup>. El análisis de las propiedades electroquímicas de la esponja de níquel sin seleniuro (NF) y del sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  fue llevado a cabo en medio alcalino ( $\text{KOH}$  1.0 M), mediante LSV<sup>20</sup>. Determinaron el sobrepotencial a una densidad de corriente de  $10 \text{ mA/cm}^2$  y pendiente de Tafel de la esponja de níquel sin seleniuro (NF) y de los sistemas  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  con una relación molar en selenio de 0.3 ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}-0.3$ ), 0.4 ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}-0.4$ ), 0.5 ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}-0.5$ ) y 0.6 ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}-0.6$ ) mmol, obteniendo valores de 381 mV y 101 mV/dec para el sistema NF, y de 95 mV y 67 mV/dec para el sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}-0.4$ <sup>20</sup>.

Yang J., *et al.* (2019) analizaron las propiedades electrocatalíticas del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  frente a la HER mediante el uso del método DFT con un funcional de Gradiente de Aproximación Generalizada (GGA), y con el método Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Los valores de energía libre de Gibbs de adsorción de hidrógeno  $\Delta G_{\text{H}^*}$  fueron de 1.570 eV, 1.366 eV, y 1.340 eV para los planos cristalográficos [300], [101] y [110]<sup>21</sup>. Mientras, se realizó el análisis de la energía de disociación de agua ( $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ ) en los planos cristalinos del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  [300], [202] y [111], arrojó valores de 0.53 eV, 1.06 eV y 1.25 eV, respectivamente<sup>21</sup>.

Ma X., *et al.* (2021) realizaron el análisis del desempeño electroquímico de  $\text{NiSe}$  y  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  frente a la HER a través del método DFT y funcional GGA, con el método Perdew-Burke-Ernzerhof, obteniendo valores de energía libre de Gibbs de adsorción de hidrógeno ( $\Delta G_{\text{H}^*}$ ) de -0.39 eV para el  $\text{NiSe}$  en el plano [102], y de -0.58 eV para el  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  en el plano [122]<sup>22</sup>.

Zhu J. y Ni Y. (2019), compararon el rendimiento electrocatalítico de NiSe<sub>2</sub>/NF, NiSe/NF y Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF obtenidas por electrodeposición frente a la reacción de evolución de hidrógeno. El sobrepotencial y la pendiente de Tafel de los diferentes sistemas mediante LSV, fue de 102 mV ( $i_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) y 93 mV/dec para el NiSe<sub>2</sub>/NF, 153 mV ( $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) y 99 mV/dec para el NiSe/NF, y de 170 mV ( $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) y 148 mV/dec para el Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF<sup>23</sup>. El rendimiento electrocatalítico de los sistemas frente a la HER fue dependiente de la fase de seleniuro de níquel obtenida. Además, la interfaz Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/NF mejoró la transferencia electrónica y conductividad de los sistemas<sup>23</sup>.

### **Aportación Científica**

Obtención y uso de parámetros teóricos y experimentales para predecir el comportamiento electrocatalítico de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF frente a la reacción de evolución de hidrógeno.

### **Hipótesis**

El desempeño electrocatalítico de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF puede ser estudiado mediante el análisis teórico-computacional de  $\Delta G_{H^*}$ , estructura de bandas y densidad de estados por DFT, para la reacción de evolución de hidrógeno.



## Objetivos

### *Objetivo General*

Evaluar la actividad electrocatalítica de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF para la reacción de evolución de hidrógeno mediante la Teoría Funcional de la Densidad.

### *Objetivos Específicos*

- Sintetizar el sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF por el método de selenización.
- Determinar las propiedades cristalográficas del sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF por difracción de rayos-X (DRX).
- Determinar la composición química del sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF por espectroscopia Raman.
- Evaluar el sobrepotencial y pendiente de Tafel del sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF por voltamperometría de barrido lineal (LSV).
- Determinar las reacciones RedOx y estabilidad del sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF mediante voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA).
- Calcular la energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) a través del método DFT.
- Determinar la densidad de estados y estructura de bandas del sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF a través del método DFT.
- Comparar los resultados experimentales con los teóricos.

# FUNDAMENTO TEÓRICO

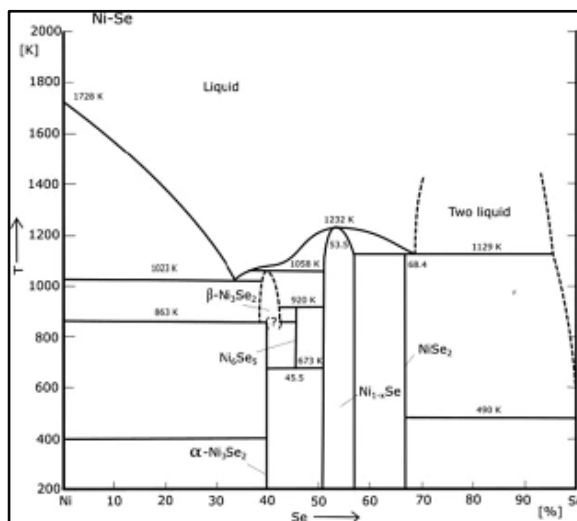
## Método de síntesis

### *Selenización*

La síntesis de seleniuros metálicos como  $Ni_xSe_y$ ,  $Co_xSe_y$ , o  $Cu_xSe_y$  suelen llevarse a cabo a través de métodos en solución como microemulsión o método solvotérmico. Sin embargo, al estar en solución, el selenio reacciona con el agua, formando derivados tóxicos como el  $H_2Se$ , además, muchos de los precursores base selenio, como el  $Na_2SeO_3$  y  $SeO_2$ , suelen ser dañinos para la salud<sup>24</sup>. La selenización por tratamiento térmico ha sido considerada como alternativa de síntesis de seleniuros metálicos, debido a que involucra menores tiempos de reacción, y exposición al selenio y sus derivados. Además, hace uso del selenio en estado elemental, que es menos tóxico que sus derivados en solución<sup>24</sup>.

En este método, el selenio elemental en polvo,  $Se_{(s)}$ , se calienta y transforma en vapor de selenio (menos tóxico que el  $H_2Se$ ), reaccionando con la superficie metálica, formando seleniuros<sup>25</sup>. La selenización es codependiente de tres factores importantes: tiempo de reacción, temperatura de reacción y cantidad de selenio utilizado; estos factores pueden determinar la naturaleza del compuesto formado<sup>26</sup>.

Un recurso importante en la síntesis de seleniuro de níquel por el método de selenización es el diagrama de fases Ni-Se (*Imagen 1*), en donde se puede obtener un compuesto con una estructura cristalina específica, acorde a la temperatura de reacción y composición en porcentaje en peso de Ni-Se usado<sup>26</sup>.



*Imagen 1.* Diagrama de fases Ni-Se reportado por Komarek y Wessely<sup>26</sup>.

## Química computacional

La química computacional es una rama de la química que hace uso de recursos computacionales, programas avanzados y cálculos matemáticos para resolver problemas químicos complejos a través de métodos de química teórica. Mediante química computacional se pueden calcular diversos parámetros de átomos, moléculas y cristales como estructuras, interacciones, y sus propiedades<sup>12</sup>.

Algunos de los métodos más usados en química computacional son *ab initio*, semiempíricos y DFT, siendo este último el que ha tenido el rol más importante en el análisis de propiedades e interacciones en moléculas y cristales en últimos años<sup>12</sup>.

### *Química Cuántica*

La Química Cuántica es un área de la química dedicada al análisis de fenómenos químicos a través del uso de las bases de mecánica cuántica<sup>27</sup>. En realidad, la estructura electrónica de la materia es determinada a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger de manera precisa, excepto para las contribuciones de efectos relativistas<sup>27</sup>.

### *Método Hartree*

Para otros átomos (además del hidrógeno), los estados cuánticos de electrones pueden ser obtenidos de manera teórica a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger con operadores Hamiltonianos<sup>28</sup>. Sin embargo, cuando la ecuación de Schrödinger es usada en la resolución de estos átomos, los cuerpos tridimensionales suelen dar muchos problemas, donde, el estado de movimiento no puede resolverse analíticamente para sistemas en los que interactúan tres o más masas distintas<sup>28</sup>.

En 1928, dos años después de que la ecuación de Schrödinger fuera publicada, Hartree propuso un método para resolver esta ecuación en un sistema con múltiples electrones, basado en principios de física fundamental: el método Hartree<sup>28</sup>.

Este método hace uso del método de variación como una forma de calcular de manera aproximada la ecuación de Schrödinger para obtener el conjunto de funciones de onda de un solo electrón ( $\phi_i$ ), lo que hace a este valor esperado como estacionario<sup>28</sup>, y es representado como:

$$\hat{h}(r_i)\phi_i(r_i) = \epsilon_i\phi_i(r_i) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde,  $r_i$ , es el vector de coordenadas del  $i$ -ésimo electrón, y  $\hat{h}(r_i)$ , es el operador Hamiltoniano del  $i$ -ésimo electrón.

Desde que el valor eigen (*Ecuación 1*),  $\epsilon_i$ , es interpretado como una energía eigen para el movimiento de un conjunto de electrones  $i$ , la función de onda total puede ser obtenida la ecuación eigen para cada electrón<sup>28</sup>. Esta función de onda de un electrón  $\phi_i$ , y su correspondiente energía eigen  $\epsilon_i$ , son más tarde llamados el orbital y energía del orbital, respectivamente<sup>28</sup>. Esta ecuación también indica que la energía eigen total es la suma de las energías de orbital correspondientes a diferentes movimientos electrónicos, misma ecuación ligada a la teoría del método Hartree (*Ecuación 2*).

$$\hat{H}\Psi = (\epsilon_1 + \epsilon_2)\phi_1\phi_2 = \epsilon\Psi \quad (\text{Ecuación 2})$$

#### *Método Hartree-Fock*

En 1930, Fock propuso el método de Hartree-Fock a partir de la aplicación de determinantes de Slater en el método Hartree, siendo una de las teorías fundamentales en química cuántica<sup>28</sup>.

La complejidad de la ecuación de Schrödinger incrementa con el número de electrones, también, en mecánica cuántica, la función de onda que describe  $N$  partículas depende de la posición de estas de manera simultánea<sup>29</sup>. Debido a la complejidad de la función de onda, la ecuación de Schrödinger solo puede ser resuelta para el átomo de hidrógeno, el modelo más simple, que no es de interés para algunas áreas de la química<sup>29</sup>. Para sistemas reales, se pueden aplicar dos tipos de aproximaciones: simplificación del Hamiltoniano (por ejemplo, ignorando algunas interacciones físicas) o la simplificación de la función de onda<sup>29</sup>.

La ecuación de Schrödinger para el producto de Hartree, en una base finita, puede ser resuelta de manera iterativa optimizando un orbital a la vez y continuar hasta no presenciar un cambio en alguno de los orbitales autoconsistentes<sup>29</sup>.

Este método es adecuado para funciones de onda que desatienden la correlación electrónica, como un electrón en su estado fundamental<sup>29</sup>. Sin embargo, esto tiene un comportamiento asintótico erróneo cuando las partículas están cercanas una de la otra o cuando la distancia entre las mismas es infinita<sup>29</sup>. Este error en el producto de Hartree es causado por la falta de una propiedad de simetría fundamental de la función de onda con respecto al cambio del comportamiento entre dos electrones<sup>29</sup>. Los electrones son indistinguibles; entonces, un cambio a dos electrones no debería de alterar la densidad electrónica, que es,  $|\Psi(r_1, r_2)|^2 = |\Psi(r_2, r_1)|^2$ , donde las dos posibles opciones para conservar la densidad electrónica tienen lugar cuando la función de onda puede ser tanto simétrica como antisimétrica, respecto al comportamiento de los dos electrones<sup>29</sup>.

La función de onda en la forma de un determinante (*Ecuación 3*), es por construcción antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones (el intercambio de dos electrones corresponde al intercambio de dos columnas en el determinante y resulta en un cambio de signo)<sup>29</sup>.

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{Ecuación 3})$$

La función de onda en forma de producto antisimétrico de orbitales de un electrón es la base de la teoría Hartree-Fock<sup>29</sup>.

El método de Hartree-Fock provee descripciones cualitativas realistas del estado fundamental de un sistema en equilibrio geométrico. Además, este método está basado en un modelo físico simple y estricto, que lo hace una herramienta útil y adecuada para la interpretación teórica de la estructura electrónica y enlace químico<sup>29</sup>.

### *Teoría del Funcional de la Densidad*

En el campo de química cuántica, diversos teoremas sobre estados de movimiento electrónico han previsto incorporar la correlación electrónica de la manera más eficiente, siendo el método Hartree-Fock el precursor<sup>30</sup>. Sin embargo, debido a los largos tiempos computacionales requeridos, los cálculos computacionales de química cuántica habían sido restringidos para su aplicación en investigación hasta los años de 1980's<sup>30</sup>. En los años 90's, el método DFT tuvo origen con la intención de resolver este problema<sup>30</sup>. Su objetivo es el entendimiento cuantitativo de las propiedades de los materiales a través de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica. También, su premisa es que la energía de una molécula puede ser determinada desde la densidad electrónica en lugar de calcularla con la función de onda<sup>31</sup>.

El concepto básico de DFT es hacer posible realizar cálculos en alta velocidad de sistemas con una gran cantidad de electrones, representando el potencial como el funcional de la densidad electrónica, no de los orbitales. El significado de un “funcional” es la función de una función, la densidad electrónica en este método<sup>30</sup>.

### *Método Thomas-Fermi*

Para resolver la ecuación de Schrödinger para estados de movimiento electrónico de cristales sólidos, Thomas sugirió en 1927, un año después del postulado de Schrödinger, el concepto básico de DFT. En su teoría, el estado electrónico de un *electrón en estado gaseoso uniforme* es asumido a ser la solución de la ecuación de Schrödinger basada en densidad electrónica, también se asume que el potencial externo, que corresponde al potencial de interacción entre el núcleo y el electrón en ausencia de un campo electromagnético, depende solamente de las distancias con el núcleo y es determinado por la carga nuclear y densidad electrónica<sup>30</sup>. El funcional de energía cinética para la densidad electrónica ( $\rho$ ) es representado como  $T_F$  (Ecuación 5), donde  $C_F$  es la energía cinética (Ecuación 4) y  $\mathbf{r}$  es el vector de posición de un punto en un átomo<sup>30</sup>.

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$T_F = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{Ecuación 5})$$

El funcional de energía cinética fue la primera *aproximación de densidad local (LDA)*. En el siguiente año, en 1928, Fermi derivó de manera independiente el mismo funcional de energía cinética de Thomas usando métodos estadísticos propios al punto del cero absoluto, completando lo que es conocido como el *método Thomas-Fermi*, basada en el método Hartree<sup>30</sup>.

Sin embargo, no se podrían contemplar discusiones cualitativas basadas en este método en cálculos reales del estado electrónico, esto debido, según Dirac, a la falta de energía de intercambio, proponiendo en 1930, el primer *funcional de intercambio* de densidad electrónica ( $\rho$ ), también conocido como un funcional de intercambio LDA exacto (*Ecuación 6*)<sup>30</sup>.

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (\text{Ecuación 6})$$

Von Weizsäcker, en 1935, propuso una corrección a la ecuación usando el gradiente de densidad electrónica para el funcional de energía cinética Thomas-Fermi (*Ecuación 7*)<sup>30</sup>.

$$T^W = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Se demostró más tarde que 1/9 del valor del funcional de intercambio de von Weizsäcker, era el término de corrección exacto para el funcional de energía cinética de funcional de energía cinética de Thomas-Fermi<sup>30</sup>. Como este término de corrección contiene el gradiente de la densidad electrónica  $\nabla\rho$ , se toma como la primera aproximación de gradiente generalizada (GGA)<sup>30</sup>.

### *Método Hohenberg-Kohn*

En 1964, el concepto del método Thomas-Fermi fue retomado por un teorema llamado teorema Hohenberg-Kohn<sup>30</sup>, que consiste en los siguientes dos teoremas secundarios para estados electrónicos fundamentales no degenerados:

1. Los potenciales externos, que corresponden a los potenciales de interacción núcleo-electrón en ausencia de un campo electromagnético, se determinan por la densidad electrónica.
2. El principio de energía variacional siempre es establecido para cualquier densidad electrónica.

El primer teorema establece que los potenciales externos pueden ser representados por la densidad electrónica, no por la función de onda. Esto confirma que los potenciales externos y el operador Hamiltoniano del estado electrónico fundamental puede solamente determinarse por la densidad electrónica, toda la información para el operador Hamiltoniano de un estado electrónico fundamental es incluido en la densidad electrónica<sup>30</sup>.

El segundo teorema demuestra en el principio variacional que el operador Hamiltoniano representado por la densidad electrónica tiene una solución de energía mínima (local)<sup>30</sup>. Es decir, si existe un funcional de energía exacto para un potencial externo, se puede comprobar que la densidad electrónica es únicamente determinada para obtener una energía mínima (local) para este potencial externo<sup>30</sup>.



### *Método Kohn-Sham*

Este método está basado en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn, que establecen que las propiedades del estado fundamental de un átomo o molécula son determinadas en función de su densidad electrónica, y que una densidad electrónica de prueba debe dar una energía mayor o igual a la energía verdadera<sup>32</sup>. En el enfoque de Kohn-Sham, la energía de un sistema se formula como una desviación de la energía de un sistema idealizado con electrones no interactuantes. A partir de la ecuación de energía, minimizando la energía respecto a los orbitales de Kohn-Sham, se pueden derivar las ecuaciones de Kohn-Sham, de manera análoga a las ecuaciones de Hartree-Fock<sup>32</sup>.

El método Kohn-Sham es una aproximación variacional usando potenciales de interacción electrón-electrón del funcional de densidad electrónica para obtener la energía más baja y sus correspondientes orbitales moleculares y sus energías<sup>30</sup>. La característica más importante de este método es el uso de la aproximación electrón-independiente de energía cinética, similar al método de Hartree-Fock, en lugar de usar el funcional de energía cinética del método de Thomas-Fermi<sup>30</sup>.

La ecuación de Kohn-Sham es una ecuación de campo de autoconsistencia de un solo electrón aplicando una determinante de Slater a la función de onda del método Hartree, además, esta ecuación es derivada para determinar la energía más baja mediante el método de multiplicadores de Lagrange sujeto a la normalización de la función de onda; como consecuencia, se obtiene un operador de Fock similar ( $\hat{F}$ ) para una ecuación no lineal (*Ecuación 8*), donde  $\hat{h}$  es el operador Hamiltoniano,  $\hat{J}_j$  es el operador de Coulomb y  $V_{XC}$  es el funcional de potencial de intercambio-correlación<sup>30</sup>.

$$\hat{F} = \hat{h} + 2 \sum_j^n \hat{J}_j + V_{XC} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Más tarde, el método de Kohn-Sham hizo posible llevar a cabo cálculos cuantitativos de estados electrónicos a alta velocidad en las áreas de química y física del estado sólido a través del desarrollo de funcionales de intercambio-correlación sofisticados<sup>30</sup>.

## Estructura de Bandas

Los electrones de átomos individuales ocupan niveles fijos y discretos de energía, por esto, cuando  $N$  átomos se unen para formar un sólido, no más de dos electrones del sólido pueden tener la misma energía, esto de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli<sup>33</sup>. Cuando dos átomos se aproximan entre sí para formar un enlace, el principio de exclusión de Pauli se violaría si los niveles de energía de los electrones no presentaran cambios, por lo que estos niveles de energía se podrían “dividir” para formar nuevos niveles de energía<sup>33</sup>.

Las órbitas que contienen los electrones de valencia de un átomo están localizadas más alejadas del núcleo que las órbitas interiores al núcleo<sup>33</sup>. Las órbitas que contienen los electrones de valencia en un átomo interactúan primero con las órbitas que contienen los electrones de valencia de otro átomo cuando se aproximan entre sí, y como las órbitas de estos electrones tienen la misma energía cuando los átomos están en aislamiento, las órbitas cambian de energía, de modo que se satisface el principio de exclusión de Pauli<sup>33</sup>. Una de las órbitas pasa al nivel de energía más alto, mientras que la otra órbita pasa al nivel de energía más bajo y a medida que aumenta el número de átomos, aumenta el número de niveles de energía. Ante esto, se forma una nueva órbita con energía propia, por cada órbita de cada átomo, y cuando aumenta el número de átomos del sólido, la separación de energía se hace más fina, formando en última instancia lo que se denomina **banda de energía**<sup>33</sup>.

La distribución particular de estados de energía en la estructura de banda de un sólido actúa como descriptor de sus propiedades ópticas y eléctricas<sup>33</sup>. Dependiendo del tipo de material involucrado, ya sea un metal, un semiconductor o un aislante, una brecha de energía podría o no existir entre los niveles de energía de las órbitas, que pasaron a un estado de energía menor, y los niveles de energía que pasaron a un estado de energía mayor, esta brecha se conoce como brecha de banda, también llamada, ancho de banda prohibida o *band gap* (Figura 1)<sup>33</sup>.

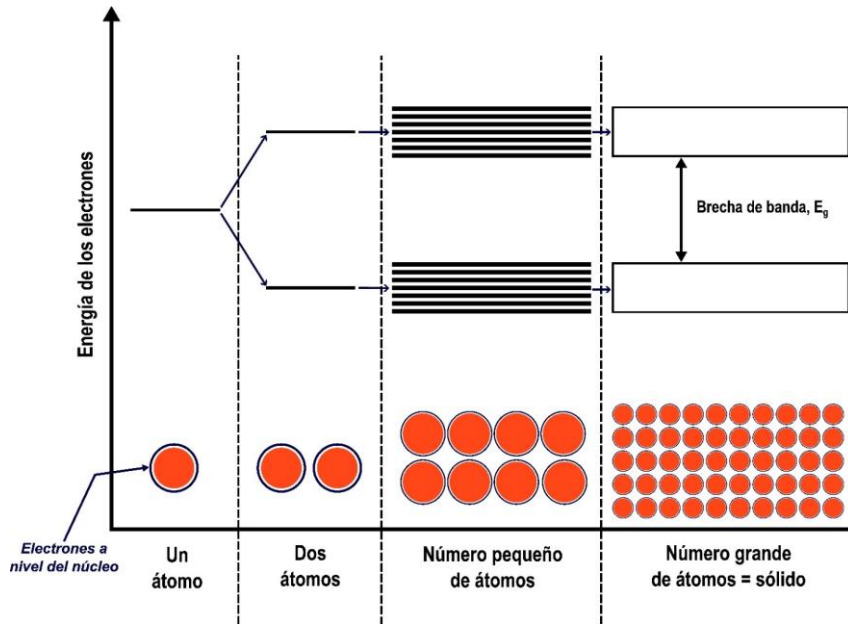


Figura 1. Ensanchamiento de las bandas de los niveles de energía al aumentar el número de electrones agrupados.

Por ejemplo, metales pesados como el Níquel, carecen de una brecha de banda (Figura 2), esto debido a que los niveles de energía más altos (banda de conducción), se traslapan con los niveles de energía más bajos (banda de valencia), haciendo posible el transporte de electrones del nivel más bajo al nivel más alto de energía, este comportamiento es encontrado comúnmente en metales como el hierro, cobre, cobalto, manganeso, entre otros.

### Estructura de bandas de Ni

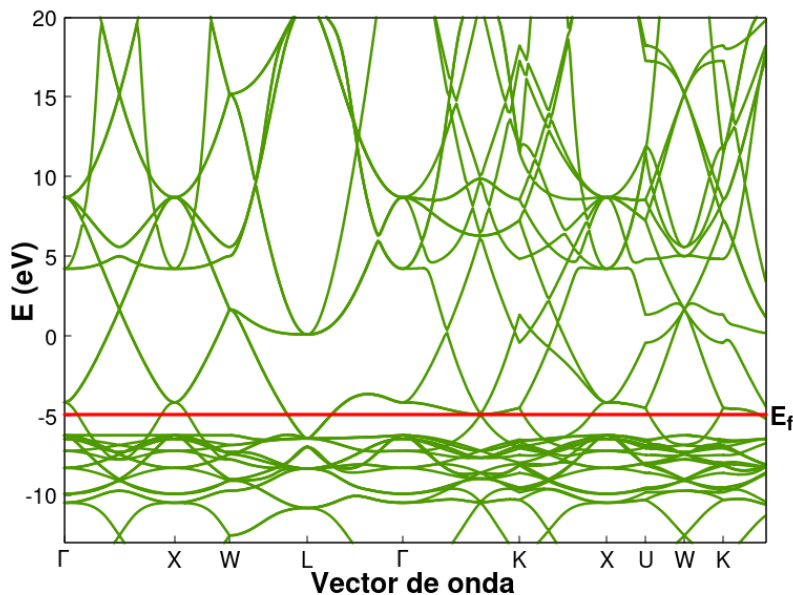


Figura 2. Análisis de estructura de bandas del Níquel metálico con una estructura cúbica FCC.

## Densidad de Estados

### *Modelo del electrón libre*

El modelo del electrón libre es en mecánica cuántica el análogo al modelo de Drude, donde, su objetivo es obtener una simple descripción de metales, asumiendo que los electrones están libres en el sentido que no están interactuando con iones o con otros electrones<sup>34</sup>. Al tratar los electrones libres en un modelo cuántico, estos son tomados en cuenta de acuerdo con el modelo de la partícula en una caja<sup>34</sup>.

Las propiedades de un sólido dependen de su dimensionalidad, por eso, el electrón se considera como tridimensional en lugar interpretarlo como si estuviera en una sola dimensión. Por simplicidad, se asume que se tiene un cubo con una longitud por lado de  $L$  y volumen de  $V = L^3$ <sup>34</sup>. Entonces, las condiciones periódicas de frontera son establecidas con base en  $\psi(\mathbf{r})$  (Ecuación 9).

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) \\ &= \psi(x, y, z + L).\end{aligned}\tag{Ecuación 9}$$

Las soluciones a la ecuación de Schrödinger estacionaria son ondas planas, normalizadas de forma que la probabilidad integrada de encontrar un electrón en la caja es 1 (Ecuación 10)<sup>34</sup>.

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\tag{Ecuación 10}$$

Esta interpretación es similar a electrones libres genuinos, pero hay restricciones en los valores permitidos de  $\mathbf{k}$  impuestos por las condiciones periódicas de frontera<sup>34</sup>. Esto mismo aplica para la vibración de cristales, donde  $\mathbf{k}$  es definido (Ecuación 11), donde  $n_x$ ,  $n_y$ , y  $n_z$  son números enteros. Los niveles de energía de  $\mathbf{k}$  también son descritos (Ecuación 12), donde,  $m_e$  es la masa efectiva, y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida<sup>34</sup>.

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left( \frac{n_x 2\pi}{L}, \frac{n_y 2\pi}{L}, \frac{n_z 2\pi}{L} \right)\tag{Ecuación 11}$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\tag{Ecuación 12}$$

Por lo tanto, este modelo da lugar a una continuación parcial (o banda) de niveles de energía.

Si el número de electrones a distribuir es muy grande, se puede utilizar la misma construcción geométrica que para estados vibracionales, esto con el objetivo de conocer la mayor energía de ocupación que se obtiene al llenar los estados electrónicos<sup>34</sup>. Suponiendo que se tienen  $N$  electrones en un volumen definido, entonces la densidad electrónica de conducción es  $n = N/V = N/L^3$ . Esto puede ser acomodado en los  $N/2$  (Ecuación 13) estados con la más baja energía desde que se tienen dos electrones por estado, donde se tienen que llenar todos los estados que permanecen en el interior de una esfera de radio  $n_{max}$  (Ecuación 14) o, una esfera con un radio  $k_{max}$ <sup>34</sup>.

$$\frac{N}{2} = \frac{4}{3}\pi n_{max}^3 \quad (\text{Ecuación 13})$$

$$n_{max} = \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{1/3} \quad (\text{Ecuación 14})$$

A partir de estas expresiones, se puede calcular la energía de los estados de mayor ocupación electrónica, también conocida como la **Energía de Fermi**  $E_F$  (Ecuación 15)<sup>34</sup>. Para muchos metales, este valor es de unos cuantos electronvoltios, valor que está en el rango de energías comunes de un enlace químico. Similarmente,  $k_{max}$  es llamado el **vector de onda de Fermi**  $k_F$ <sup>34</sup>.

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 k_{max}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n_{max}^2 \quad (\text{Ecuación 15})$$

Una expresión útil para relacionar la **Energía de Fermi**  $E_F$  de la Ecuación 15 con la densidad electrónica de conducción  $n$  es (Ecuación 16):

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (\text{Ecuación 16})$$

La energía de Fermi es la energía cinética más alta de los electrones en un sólido.

### *Densidad Electrónica de Estados*

La Densidad Electrónica de Estados (DOS) es un parámetro importante en física de materia condensada y ciencia de materiales que determina las propiedades de metales<sup>34</sup>. Es el número de estados disponibles energético-dependientes por intervalo de energía  $dE$ . La ecuación puede ser expresada de la siguiente forma en el caso del estado de mayor ocupación electrónica, o el estado de Fermi, donde se calcula el número total de estados  $N(E)$  (Ecuación 17) para la energía más alta dada como  $E$  (Ecuación 18), donde,  $m_e$  es la masa efectiva,  $\hbar$  es la constante de Planck reducida y  $V$  el volumen de los electrones<sup>34</sup>.

$$E(N) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (\text{Ecuación 17})$$

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{Ecuación 18})$$

Estas ecuaciones tienen validez en el cero absoluto, 0 K, sin embargo, a temperaturas finitas, los electrones son térmicamente excitados desde su estado fundamental, sin embargo, sigue siendo una buena aproximación a la densidad de estados<sup>34</sup>.

El cálculo de densidad de estados en la banda de valencia,  $g_v(E)$  y banda de conducción  $g_c(E)$ , se realiza tomando en cuenta la masa efectiva del electrón ( $m_e$ ) y del hueco ( $m_h$ ), respectivamente, además, de las energías correspondientes a cada banda<sup>35</sup>.

$$E_C = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (\text{Ecuación 19})$$

$$g_c(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 20})$$

$$E_V = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad (\text{Ecuación 21})$$

$$g_v(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-E)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 22})$$

## Energía Libre de Gibbs

Un parámetro importante que puede describir el desempeño catalítico de un material aplicado en la reacción de evolución de hidrógeno (HER), es la energía de Gibbs de adsorción de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ). Basado en el principio de Sabatier, la adsorción de hidrógeno en un catalizador no debe de ser muy débil o fuerte; donde, una adsorción débil ( $\Delta G_{H^*} > 0$ ) podría reducir la capacidad de la formación de hidrógeno, mientras que una adsorción fuerte ( $\Delta G_{H^*} < 0$ ) podría restringir la liberación del hidrógeno del catalizador (Figura 3)<sup>11</sup>. Un catalizador óptimo debe enlazar los hidrógenos intermedios con una fuerza moderada en su superficie, lo que indica que un catalizador óptimo para HER debe exhibir un valor de  $\Delta G_{H^*}$  de  $\approx 0$  eV<sup>11</sup>.

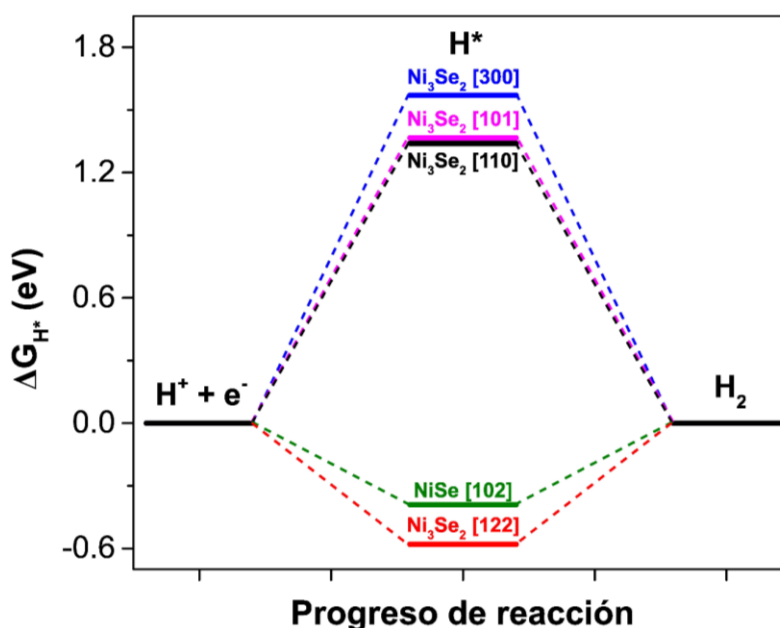
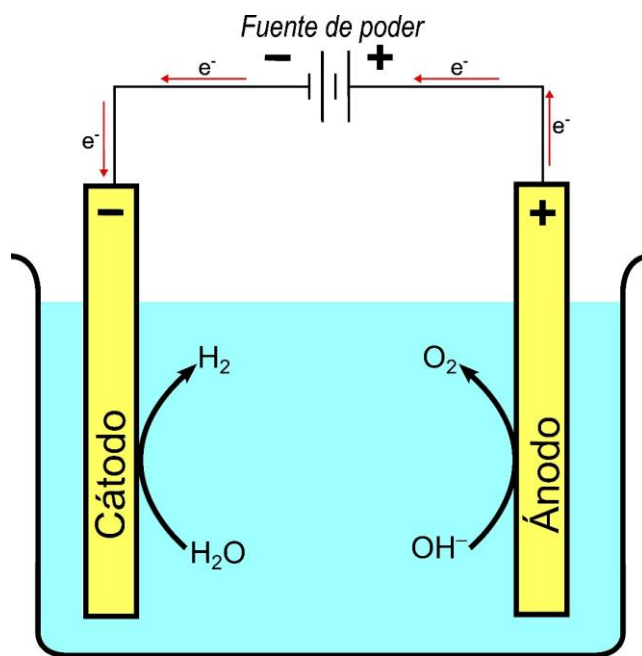


Figura 3. Energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) para seleniuro de níquel hexagonal NiSe [102]<sup>22</sup>, y para el seleniuro de níquel trigonal  $Ni_3Se_2$  [122]<sup>22</sup>, [101]<sup>21</sup>, [300]<sup>21</sup>, y [110]<sup>21</sup>.

## Métodos electroquímicos

### *Celdas electroquímicas*

Una celda electroquímica es una celda compuesta generalmente por dos electrodos como conductores electrónicos, separados por al menos una fase electrolítica como conductor iónico; donde transcurren eventos electroquímicos, esto a partir de la medición de una diferencia de potencial entre los electrodos<sup>36</sup>. Los eventos electroquímicos involucrados en una celda electroquímica son reacciones de oxidación- reducción, donde el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación es llamado ánodo, mientras que el electrodo donde se lleva a cabo la reducción es llamado cátodo<sup>37</sup>. Existen dos tipos diferentes de celda electroquímica, la galvánica y la electrolítica (*Figura 4*); en la galvánica, se produce una reacción espontánea a partir de un evento químico, produciendo energía eléctrica, mientras que, en la celda electrolítica, se consume energía eléctrica para llevar a cabo una reacción química no espontánea<sup>38</sup>.



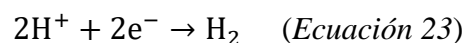
*Figura 4.* Celda electroquímica de tipo electrolítica, donde se lleva a cabo la electrólisis del agua, obteniendo como productos  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  a partir de la aplicación de energía eléctrica.



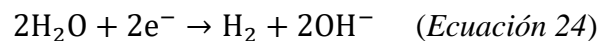
### *Reacción de Evolución de Hidrógeno en medio alcalino*

La reacción de electrólisis del agua se lleva a cabo a través de dos semirreacciones, la OER en el ánodo y la HER en el cátodo. Esta última, es la reacción responsable de la producción de hidrógeno en la celda electrolítica y se puede llevar a cabo en condiciones ácidas ( $\text{pH} < 7$ ) (*Ecuación 23*), en condiciones alcalinas ( $\text{pH} > 7$ ) (*Ecuación 24*), y en condiciones neutras ( $\text{pH} = 7$ ). En condiciones neutras, el mecanismo de reacción es una mezcla de los mecanismos en medio ácido y en medio alcalino, por lo que es difícil determinar una sola reacción en estas condiciones.

En medio ácido:



En medio alcalino:



En medio ácido, la cinética de reacción es más rápida debido a la alta transferencia de protones entre el cátodo y ánodo debido a la alta concentración de protones en el electrolito, sin embargo, solo algunos electrocatalizadores compuestos por metales preciosos pueden ser empelados de manera estable en condiciones ácidas<sup>39</sup>. En contraste, problemas como corrosión en diversos metales de transición como el Ni, Cu, o Fe, y el alto costo de metales preciosos como el Pt o Pd, han mermado las aplicaciones de electrocatalizadores y su comercialización<sup>39</sup>. La HER en medio alcalino tiene una mayor proyección a futuro en la generación de  $\text{H}_2$  a gran escala debido a la amplia variedad de electrocatalizadores libres de metales preciosos (PMFECs) de bajo costo que han sido propuestos para su aplicación en la electrólisis del agua en medio alcalino<sup>39</sup>.

El proceso de la HER en medio alcalino tiene algunas diferencias considerables comparado con la HER llevada a cabo en medio ácido. La actividad catalítica en medio alcalino es de 2 a 3 órdenes de magnitud menor que en condiciones ácidas<sup>40</sup>. Además, la actividad catalítica en medio ácido no es sensible a la estructura superficial del catalizador, caso opuesto al mismo proceso en condiciones alcalinas<sup>40</sup>.

El mecanismo de reacción para la HER en medio alcalino se lleva a cabo en un proceso de tres pasos, Volmer, Heryovsky y Tafel. En el paso o reacción de Volmer, los protones

son obtenidos directamente de moléculas de agua, rompiendo el enlace H-O-H para formar OH<sup>-</sup> y H\*, donde el H\* es el hidrógeno adsorbido en el sitio activo del electrocatalizador (*Ecuación 25*). En el paso de Heryovsky, la disociación del agua es lenta, por lo que el agua reacciona directamente con el H\* (*Ecuación 26*). Finalmente, si el agua se disocia de manera rápida, esta molécula provee una mayor cantidad de H\*, dando lugar al paso o reacción de Tafel (*Ecuación 27*)<sup>40</sup>.

Paso de Volmer:



Paso de Heryovsky:



Paso de Tafel:



De acuerdo con el mecanismo de la HER y al principio de Sabatier, la clave para mejorar la actividad electrocatalítica y estabilidad de un catalizador frente a la HER es un buen desempeño en la disociación de agua, un valor de  $\Delta G_{\text{H}^*}$  adecuado y una desorción rápida del H<sub>2</sub> en el material<sup>40</sup>.

## Métodos de Caracterización

### *Difracción de Rayos X*

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que se diferencian de las ondas de radio, ondas de luz y rayos Gamma por su longitud de onda y energía. La radiación X presenta una energía de entre 100 eV y 10 MeV, y una longitud de onda de entre  $10$  a  $10^{-3}$  nm<sup>41</sup>. Uno de los fenómenos que puede sufrir la radiación X al interactuar con la materia es la “difracción en función de la posición atómica”, donde el haz de rayos X se dispersa al encontrarse un compuesto cristalino con un arreglo atómico periódico extenso<sup>42</sup>.

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno periódico de un cristal, tienen lugar interferencias destructivas y constructivas entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los átomos del cristal son similares a la longitud de onda de la radiación, dando lugar al fenómeno llamado “difracción” (Figura 5)<sup>42</sup>. Las interferencias destructivas tienen origen cuando un haz de luz choca con un obstáculo, cambiando su dirección, además de ocasionar una pérdida de energía<sup>43</sup>. Y las interferencias constructivas tienen lugar cuando un haz de luz choca con un obstáculo, el cual puede ser un átomo o electrón, y cambia su dirección sin cambiar su energía ni longitud de onda, este tipo de interferencia es la base del método de difracción de rayos X<sup>43</sup>.

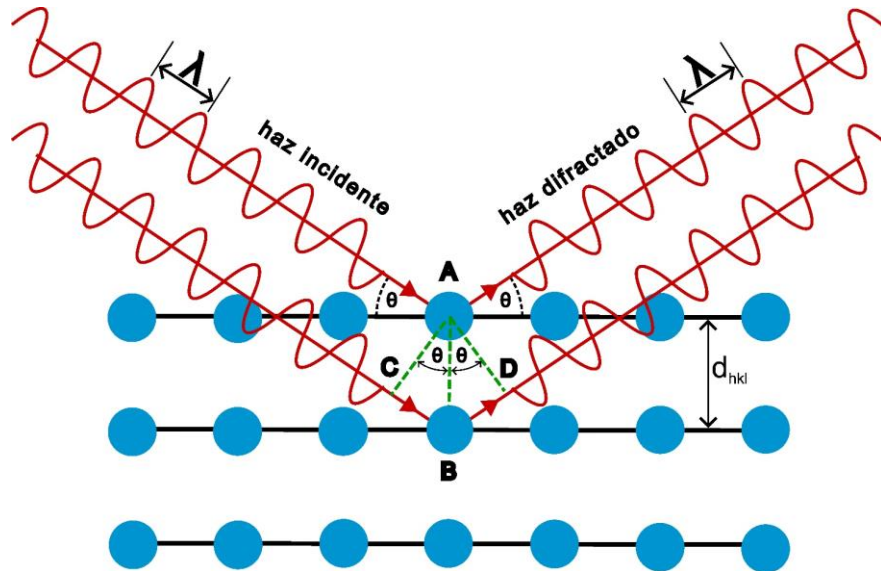


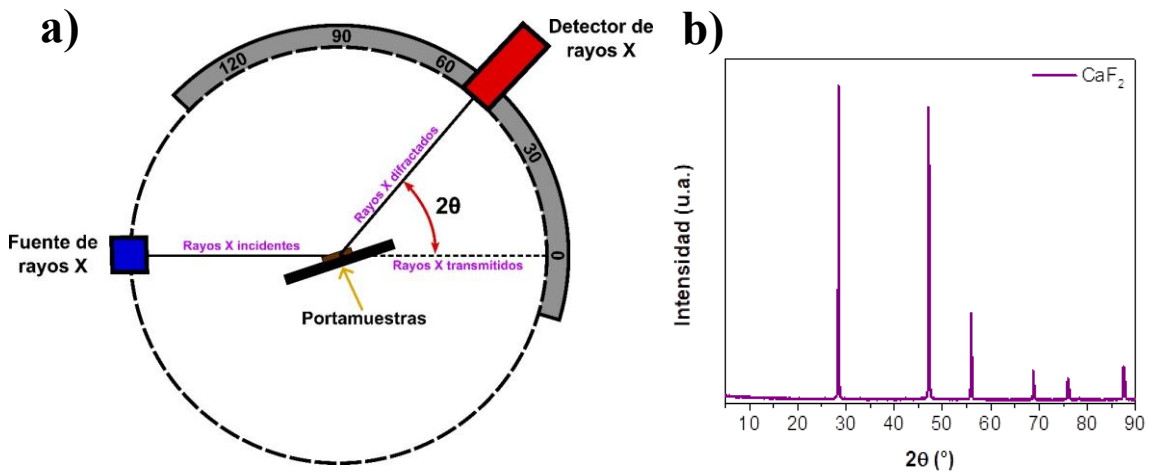
Figura 5. Fenómeno de difracción al incidir radiación X en cristales.

### Ley de Bragg

La técnica de difracción de rayos X en cristales con arreglo atómico periódico es de gran utilidad para la detección de características cristalográficas como planos cristalinos, constante de red, volumen de celda, fases, entre otros; sin embargo, para poder analizar una muestra mediante esta técnica, es necesario que el haz difractado pueda satisfacer la Ley de Bragg, donde la dispersión resultante debe ser de naturaleza elástica, formando una interferencia constructiva. La Ley de Bragg relaciona la longitud de onda del haz de rayos X con la distancia interplanar de la superficie y el ángulo en el que difracta el haz, el cual, según este postulado, es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original (*Ecuación 28*)<sup>44</sup>.

$$n\lambda = 2d(\sin\theta) \quad (\text{Ecuación 28})$$

En un difractómetro, un detector de rayos X en movimiento registra los ángulos  $2\theta$  a los cuales difracta el haz (*Figura 6a*), obteniendo un patrón de difracción característico de un material en específico (*Figura 6b*)<sup>44</sup>.



*Figura 6.* a) Instrumentación de un difractómetro de rayos X, compuesto de una fuente de emisión de radiación, un goniómetro y un detector de radiación X, b) Difractograma de una muestra de Fluorita ( $\text{CaF}_2$ ).

### *Espectroscopia Raman*

Es una técnica versátil similar a FTIR, usada en el análisis cuantitativo y cualitativo de moléculas orgánicas, organometálicas y semiconductores, donde, se obtienen los momentos vibracionales de una molécula a partir de la dispersión de la luz, identificando sus grupos funcionales e interacciones. La información obtenida por la técnica de espectroscopía Raman, es el resultado del proceso de dispersión de la luz y sus diferentes variantes, mientras que, en espectroscopia infrarrojo, la caracterización se basa en la absorción de energía en forma de calor.

### *Efecto Raman*

Cuando un haz de radiación monocromática irradia en una sustancia, una parte de esta radiación se dispersa en diferentes direcciones por acción de las moléculas o agregados de moléculas presentes en el camino del haz<sup>45</sup>. Además, de cambiar su dirección, la radiación incidente puede ser obtenida con una longitud de onda igual o diferente a la radiación de origen, esto descubierto en 1928 por el físico hindú C.V. Raman, quien postuló que “cuando un haz de radiación intensa con una frecuencia definida pasa a través de una sustancia transparente, la radiación dispersada a diferentes ángulos no solo tiene la frecuencia del haz original, sino que también presenta radiación con una frecuencia generalmente más baja y ocasionalmente más alta que la radiación incidente”; a esto se le conoce como *Dispersión Raman* o *Efecto Raman*<sup>45</sup>.

Los espectros Raman son manifestaciones del *Efecto Raman*, acompañado por transiciones en los niveles de energía vibracional y rotacional de la molécula. Similar a los espectros de IR, las posiciones de las bandas espectrales en espectros Raman también son reportados en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>45</sup>.

Existen tres diferentes tipos de dispersiones según la cantidad de energía que absorban o emitan, dispersión Rayleigh, de Stokes y de anti-Stokes (Figura 7). La dispersión Rayleigh, también conocida como dispersión elástica, tiene origen cuando el haz resultante de la dispersión presenta una misma longitud de onda y frecuencia que el haz de luz incidido. Las dispersiones de Stokes y anti-Stokes, a diferencia de la dispersión Rayleigh, presentan un haz de luz dispersado con una menor (Stokes) o mayor (anti-Stokes) longitud de onda que el haz de energía usado<sup>45</sup>.

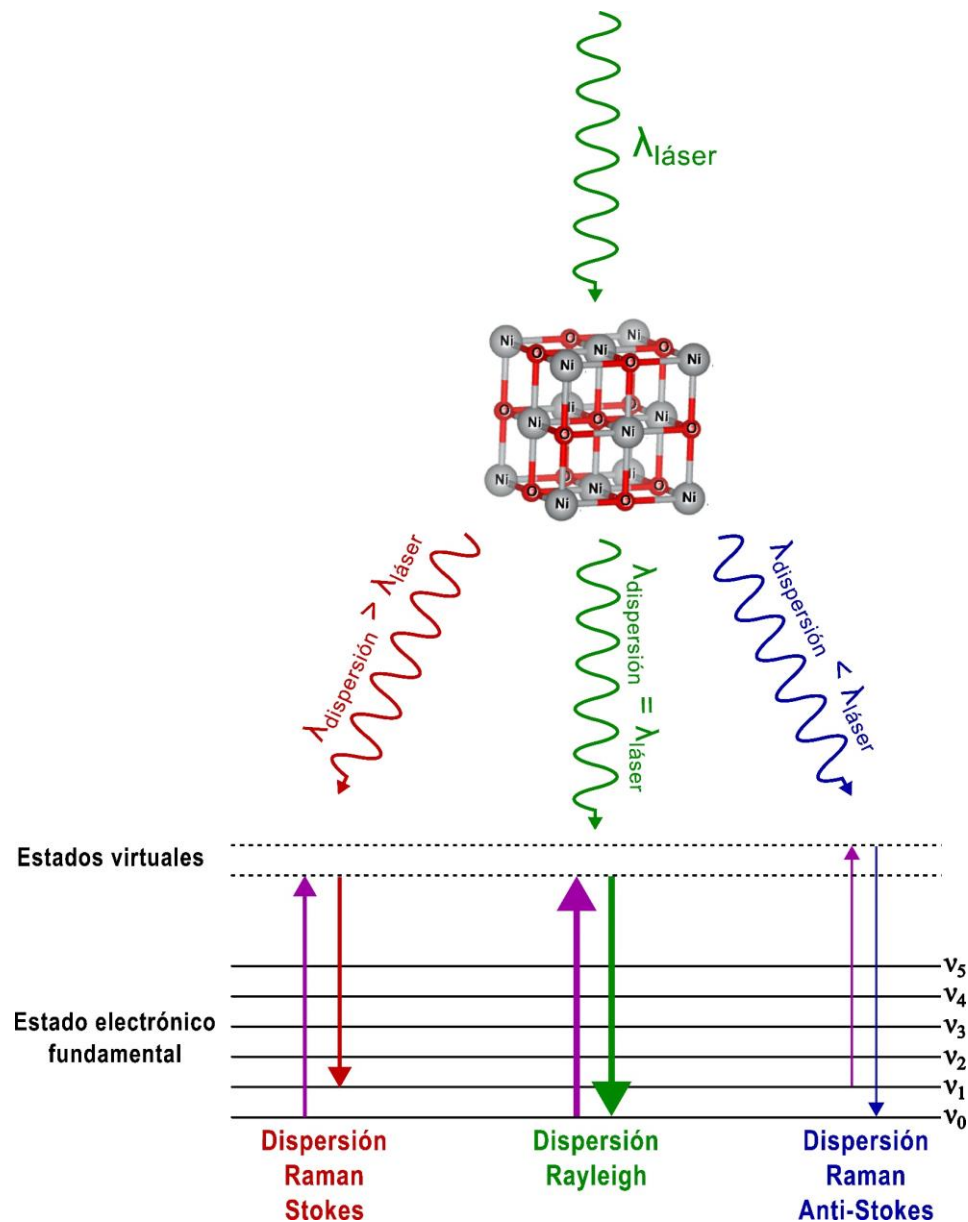


Figura 7. Dispersiones de Rayleigh, de Stokes y de anti-Stokes.

### *Instrumentación y aplicaciones*

El equipo de espectroscopia Raman se compone principalmente de una fuente de radiación láser, un sistema de iluminación de la muestra y un equipo de espectroscopia adecuado (Figura 8)<sup>46</sup>. Generalmente se usa una fuente de radiación láser debido a su alta intensidad, necesaria para producir dispersión Raman lo suficientemente intensa como para poderse medir con una relación señal/ruido razonable<sup>46</sup>. Generalmente se usan fuentes de rayos láser de Nd/YAG y de diodos con longitudes de onda de 532 nm para modos vibracionales de la región del infrarrojo cercano (semiconductores y materiales inorgánicos), 780 nm para modos vibracionales de la región del infrarrojo medio y cercano (materiales inorgánicos y orgánicos), y de 1064 nm para modos vibracionales de la región del infrarrojo medio y lejano (usada comúnmente para materiales orgánicos)<sup>46</sup>.

La espectroscopia Raman permite el análisis de moléculas desde la región visible y ultravioleta (compuestos inorgánicos y orgánicos con grupos cromóforos), hasta la región infrarroja (compuestos orgánicos), y esta última, al no ser lo suficientemente energética como la radiación ultravioleta y visible, es limitada a la caracterización de especies moleculares, donde existen pequeñas diferencias de energía causadas por la vibración y rotación de estas<sup>46</sup>.

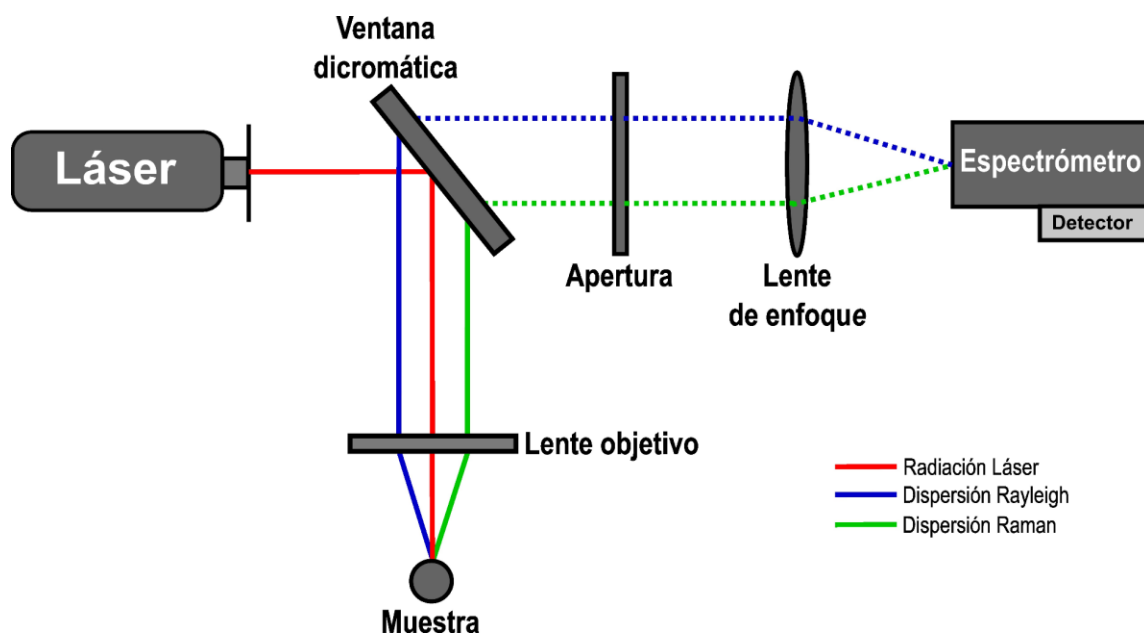


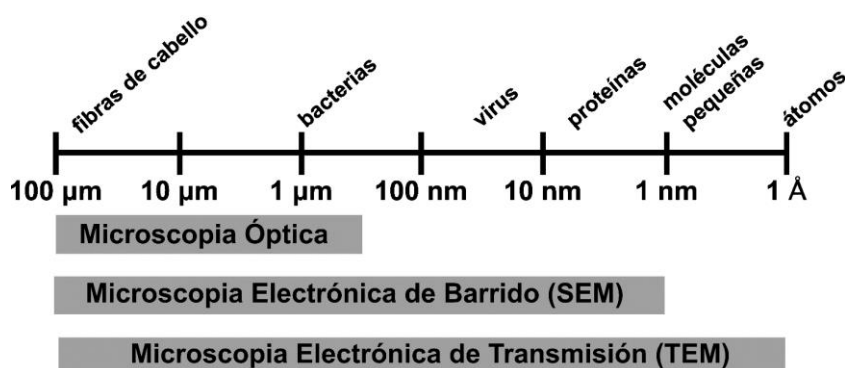
Figura 8. Diagrama general de la instrumentación de un espectrómetro Raman.

### *Espectros Raman de especies inorgánicas*

En contraste con espectrometría infrarroja, la espectroscopia Raman suele ser superior para la investigación espectroscópica de sistemas inorgánicos, debido a que se pueden utilizar soluciones acuosas. Además, las energías vibracionales de los enlaces metal-ligando se encuentran entre  $100$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , una región del infrarrojo que es difícil de estudiar experimentalmente<sup>46</sup>.

### *Microscopia Electrónica de Barrido*

El análisis de la naturaleza física de la superficie en sólidos ha cobrado gran importancia en diferentes áreas de la química como la geología, nanotecnología, biología, catálisis, entre otros<sup>47</sup>. Desde hace décadas, técnicas como la microscopia óptica han sido ampliamente utilizadas en la caracterización superficial de sólidos, sin embargo, su resolución está limitada por los efectos de la difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz ( $1\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>47</sup>. Para poder aumentar la resolución de las imágenes en sólidos, técnicas de microscopia electrónica como microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia de barrido de efecto túnel (STM) y microscopia de fuerza atómica (ATM) han sido investigadas a profundidad, haciendo uso de electrones como fuente de energía para la caracterización de superficies<sup>47</sup>. Los electrones al ser acelerados a ciertos valores de voltaje (V), tienen longitudes de onda cuantificables, donde, por ejemplo, electrones que son acelerados a un voltaje de  $100\text{ kV}$ , tienen una longitud de onda de  $0.037\text{ \AA}$ <sup>48</sup>. La longitud de onda de alta energía que puede ser cuantificable por métodos de microscopia hace posible el aumento de la resolución y el análisis de superficies a nivel nanométrico (*Figura 9*)<sup>47</sup>.



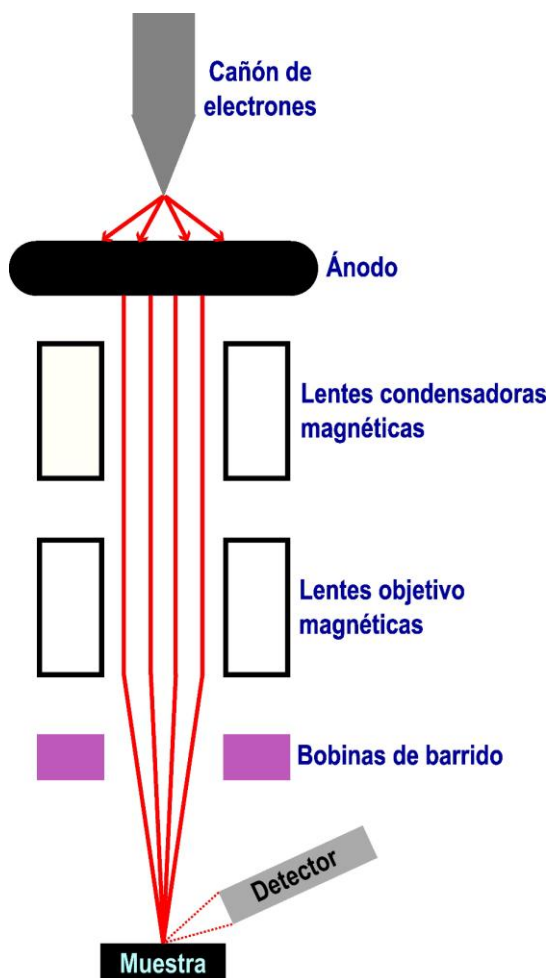
*Figura 9.* Comparación de los alcances de tamaño de caracterización entre la microscopia óptica y microscopia electrónica.



En un microscopio electrónico de barrido se barre la superficie de un sólido mediante un rastreo programado con un haz de electrones focalizado de energía elevada y como consecuencia, se producen diversos tipos de señales en la superficie, electrones retrodispersados y secundarios, usados para la identificación cualitativa e imágenes en alta resolución, topografía y composición superficial del sólido<sup>47</sup>.

### *Instrumentación*

Un microscopio electrónico de barrido está compuesto por un cañón de electrones con una fuente de electrones (siendo el W uno de los más usados debido a su alta estabilidad térmica), lentes condensadoras magnéticas, lentes objetivo magnéticas y el detector de electrones, donde el haz de electrones es producido por el cañón de electrones y dirigido por los lentes hacia la muestra, llevando a cabo el barrido del sólido, para después identificar a través de un detector los electrones resultantes, donde se tiene un detector dependiendo del tipo de señal producida (*Figura 10*)<sup>47</sup>.



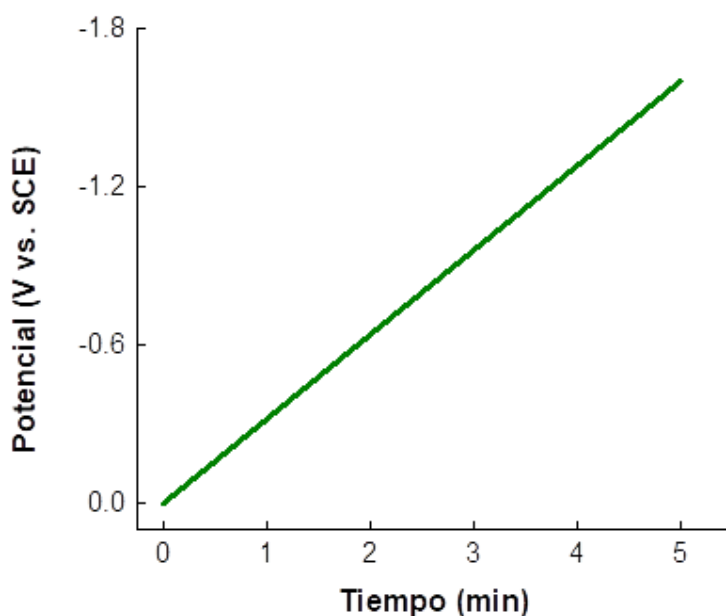
*Figura 10.* Instrumentación de un microscopio electrónico de barrido.

## Técnicas Electroquímicas

### *Voltamperometría de Barrido Lineal*

Técnicas como voltamperometría de corriente muestreada, cronoamperometría o cronocoulombimetría, que miden la corriente contra el tiempo ( $i$  vs  $t$ ) a un potencial constante, suelen arrojar resultados sobre el comportamiento de un sistema electroquímico y obtener el gráfico tridimensional  $i$ - $t$ - $E$ . Sin embargo, no es fácil identificar la presencia de diferentes especies mediante una curva de  $i$  vs  $t$ . Además, se necesitan pasos de potencial lo suficientemente espaciados (por ejemplo, 1 mV de separación) para la derivación de curvas  $i$ - $E$  resueltas de manera adecuada<sup>49</sup>. Debido a esto, se hace uso de la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) o cronoamperometría de barrido de potencial lineal, que mide la corriente en función del potencial ( $i$  vs  $E$ ). Esta técnica abarca velocidades de barrido desde 5 mV/s (*Figura 11*), hasta 1000 V/s en electrodos convencionales y de hasta  $1 \times 10^6$  V/s en ultramicroelectrodos (UME)<sup>49</sup>.

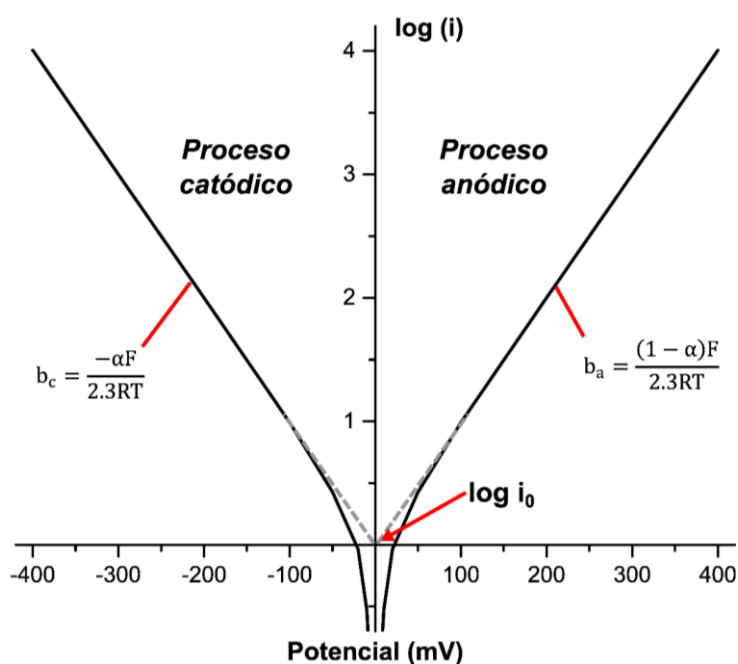
Esta técnica ha sido una gran herramienta para el estudio de procesos de oxidación y reducción electroquímica, adsorción y así como la identificación de sustancias en diferentes áreas de la química, ciencia de los materiales, ingeniería y ciencias ambientales<sup>50</sup>.



*Figura 11.* Señal de potencial de excitación utilizada en Voltamperometría de Barrido Lineal para obtener el voltamperograma de una esponja de Níquel, a una velocidad de barrido de 5 mV/s y con una ventana de potencial de 0 V a 1.6 V.

### Análisis de Tafel

El análisis de Tafel describe la dependencia lineal del logaritmo de la densidad de corriente con el potencial, que se observa a valores de alto sobrepotencial. Este análisis es llevado a cabo a través de una gráfica de Tafel (*Figura 12*), que es representado a partir de una regresión lineal del logaritmo base 10 de la corriente en el eje  $X$  y el potencial en el eje  $Y$ <sup>51</sup>. Particularmente, la región lineal de la gráfica es la que se toma en cuenta, que se puede ajustar de buena forma a la ecuación de Tafel:  $E = a + b (\log_{10} i)$ , donde  $b$  es la pendiente de Tafel y  $a$  es una constante determinada por la de corriente de intercambio ( $i_0$ ) y pendiente de Tafel<sup>51</sup>.



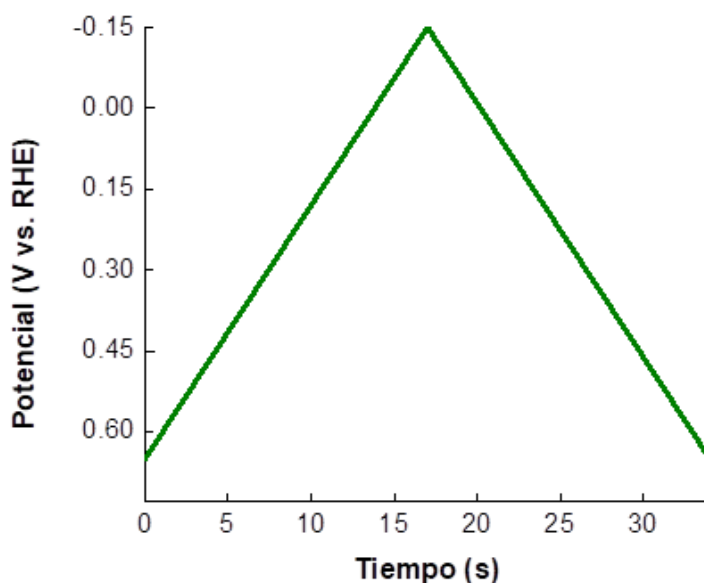
*Figura 12.* Gráfico de Tafel para los procesos anódicos y catódicos de una reacción electroquímica.

De acuerdo con la ecuación de Tafel, se pueden obtener dos parámetros cinéticos importantes: la pendiente de Tafel y la corriente de intercambio ( $i_0$ ). La pendiente de Tafel es generalmente relacionada al mecanismo de reacción electroquímica, implicando qué tan rápido incrementa la corriente con el incremento del potencial<sup>51</sup>. Una pendiente de Tafel con un valor pequeño sugiere que una gran cantidad de corriente es obtenida con una diferencia de potencial pequeña, lo que significa que la cinética de la reacción electroquímica es rápida<sup>51</sup>.

La corriente de intercambio ( $i_0$ ) es un parámetro cinético que representa la velocidad de reacción electroquímica en condiciones de equilibrio, además, es un parámetro intrínseco que refleja la capacidad de transferencia de carga y determina la velocidad del proceso en el electrodo<sup>51</sup>. A una mayor corriente de intercambio, el electrodo requerirá una menor fuerza motriz para iniciar la reacción y que la reacción electroquímica proceda a un ritmo más rápido.

### *Voltamperometría Cíclica*

La voltamperometría cíclica (CV), es una técnica electroquímica usada como herramienta para estudios fundamentales y de diagnóstico que proporciona información cualitativa sobre procesos electroquímicos bajo diversas condiciones<sup>50</sup>. En este método, la respuesta de corriente de un electrodo estacionario en una disolución no agitada se excita por medio de una onda triangular de voltaje (*Figura 13*), donde se puede variar el potencial desde un valor inicial (A), hasta uno final (B) contra un electrodo de referencia (electrodo de Ag/AgCl, de calomelanos, de Hg/HgO, entre otros)<sup>50</sup>. Comúnmente, se varía el potencial en forma lineal desde A hasta B, y cuando se alcanza el extremo B, la dirección del barrido se revierte y el potencial regresa a su valor original A; donde, los extremos de voltaje donde ocurre la inversión (A y B) son llamados potenciales de cambio. Este barrido cíclico generalmente se repite varias veces<sup>50</sup>.



*Figura 13.* Señal de excitación en voltamperometría cíclica utilizada para obtener el voltamperograma de una esponja de Níquel, a una velocidad de barrido de 50 mV/s y con una ventana de potencial de -0.150 V a 0.650 V.

### Cronoamperometría

Debido a su practicidad y simplicidad, esta técnica ha sido uno de los métodos electroquímicos más usados. La cronoamperometría consiste en la aplicación de un potencial constante en el tiempo ( $t$ ), midiendo la corriente resultante del potencial aplicado en función del tiempo<sup>52</sup>. Considerando un sistema electroquímico con un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, un voltaje inicial es aplicado entre los electrodos de tal manera que no se produzcan reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo de trabajo, ni que la corriente fluya en el electrodo<sup>52</sup>.



Al tiempo  $t_0$ , el potencial aplicado es modificado a un nuevo potencial ( $E_a$ ), que suele ser 177 mV más negativo que el potencial de reducción estándar de la reacción estudiada, provocando que la gran mayoría de la especie oxidada (O) en la superficie del electrodo de trabajo, se transforme en la especie reducida (R), esto, tomando en cuenta una reacción orientada hacia la reducción (*Ecuación 29*)<sup>52</sup>. Después de un periodo de tiempo ( $t_s$ ) el potencial aplicado disminuye hacia un voltaje que permite que R, se oxide de nuevo en la superficie del electrodo, terminando el experimento (*Figura 14*).

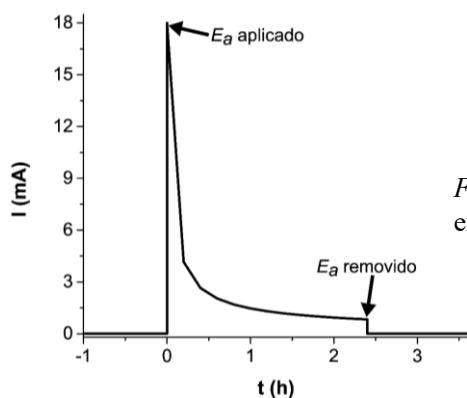


Figura 14. Representación esquemática de un experimento de cronoamperometría.

La ecuación que describe el cambio de la corriente eléctrica con respecto al tiempo en un experimento a potencial controlado es la ecuación de Cottrell (*Ecuación 30*), donde,  $i_f$  es la corriente,  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo de trabajo,  $C_O^*$  es la concentración inicial de la especie oxidada,  $D$  es el coeficiente de difusión, y  $t$  es el tiempo transcurrido<sup>52</sup>.

$$i_f = nFAC_O^* \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (\text{Ecuación 30})$$

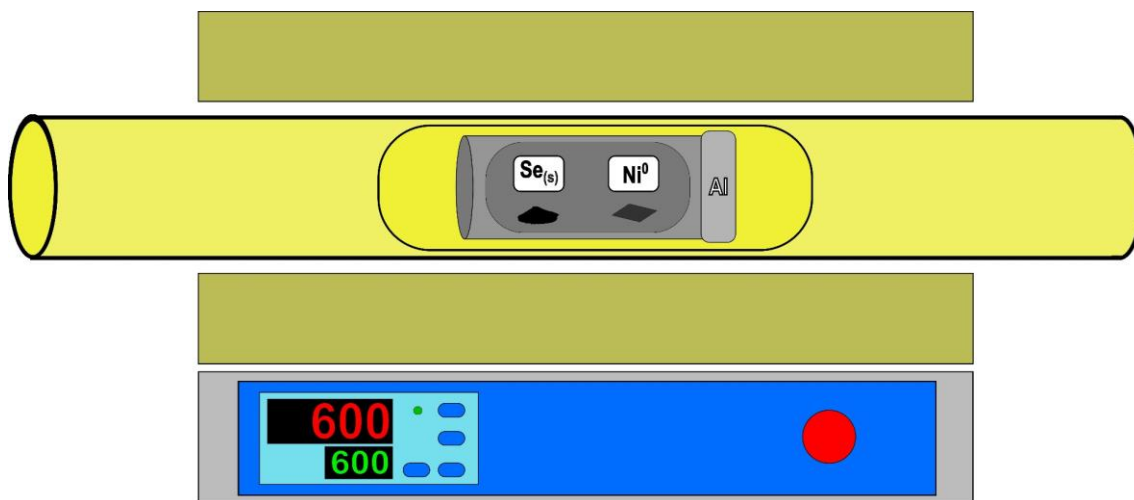
## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos

El selenio utilizado en este proyecto fue de grado reactivo (99.5%, ~100 mesh, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA), por lo que no fue necesaria una purificación previa. Las esponjas de níquel (99.8%, Shenzhen, Hong Kong) se lavaron con acetona (Absoluta, CTR Scientific, Monterrey, N.L., Mexico) y HCl (Reactivo ACS, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA) diluido a una concentración de 0.5 M con el propósito de eliminar materia grasa y residuos metálicos originados por corrosión.

### Síntesis de $Ni_xSe_y/NF$

La síntesis de los diferentes sistemas de seleniuro de níquel soportado en esponja de níquel se llevó a cabo por el método de selenización, usando  $Se_{(s)}$  y esponja de  $Ni^0$  (NF) como precursores. Este método de síntesis involucra la vaporización del selenio y su influencia en la formación de compuestos metálicos con diferentes fases cristalinas, por lo que se utilizó un horno tubular (GSL-1100X-S, MTI Corporation) con un tubo de alúmina (*Figura 15*), donde se introdujo un reactor cerámico cerrado con los precursores, forrado con lámina de aluminio. La reacción se llevó a cabo en medio inerte, usando  $N_2$  como gas acarreador a un flujo de  $10\text{ cm}^3/\text{min}$ .



*Figura 15.* Sistema de reacción de selenización mediante el uso de un horno tubular como fuente de calentamiento.

*Estudio de la temperatura en la síntesis de las fases de Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/NF*

Se estudió la influencia de la temperatura en la síntesis diferentes fases de Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> soportadas en NF, con dos perfiles de calentamiento (Figura 16a y 16b). El perfil 1 (Figura 16a) con un menor tiempo de reacción que el perfil 2 (Figura 16b). Se varió la temperatura máxima de reacción, desde 350 hasta 550 °C para conocer la naturaleza de la muestra.

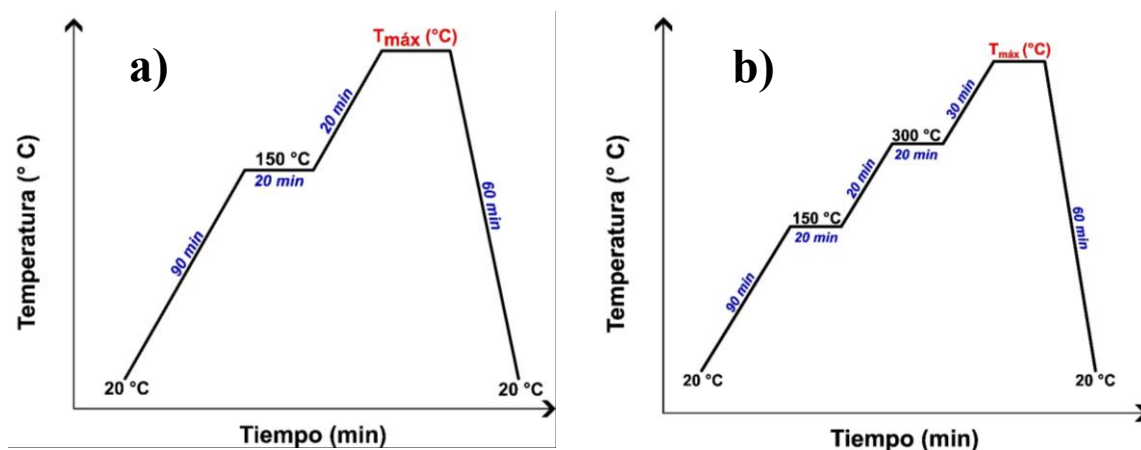


Figura 16. Perfiles de calentamiento de a) calentamiento rápido y b) calentamiento lento para los sistemas de Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/NF.

Tabla 2. Condiciones de reacción de los experimentos 1, 2 y 3, con el perfil de calentamiento rápido.

	T <sub>máx</sub> (°C)	Tiempo (min)	Relación en peso Ni(NF):Se
<b>E1</b>	450	60	1:1
<b>E2</b>	500	60	1:1
<b>E3</b>	550	60	1:1

Tabla 3. Condiciones de reacción de los experimentos 4, 5, 6, 7 y 8, con el perfil de calentamiento lento.

	T <sub>máx</sub> (°C)	Tiempo (min)	Relación en peso Ni(NF):Se
<b>E4</b>	350	60	1:1
<b>E5</b>	400	60	1:1
<b>E6</b>	450	60	1:1
<b>E7</b>	500	60	1:1
<b>E8</b>	550	60	1:1

*Estudio de la relación en peso Ni(NF):Se en la síntesis de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF*

Con el propósito de obtener la fase trigonal de seleniuro de níquel (Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>), se usó un perfil de calentamiento lento con una temperatura máxima de reacción de 550 °C, modificando los tiempos de reacción entre 90 y 180 min y la relación en peso Ni(NF):Se, entre 3:2 y 7:3 (*Tabla 4*).

*Tabla 4.* Condiciones de reacción de los experimentos 9, 10, y 11, con el perfil de calentamiento lento.

	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Relación en peso Ni(NF):Se</b>
<b>E9</b>	550	90	3:2
<b>E10</b>	550	90	7:3
<b>E11</b>	550	180	3:2

También se estudió la influencia de menores tiempos de reacción (60 min), usando un perfil de calentamiento lento con una temperatura máxima de reacción de 550 °C. Se sintetizaron muestras de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF con relaciones en peso Ni-Se de 1:1, 3:2, 7:3 y 4:1 (*Tabla 5*).

*Tabla 5.* Condiciones de reacción de los experimentos 12, 13, 14, y 15, con el perfil de calentamiento lento.

	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Relación en peso Ni(NF):Se</b>
<b>E12</b>	550	60	1:1
<b>E13</b>	550	60	3:2
<b>E14</b>	550	60	7:3
<b>E15</b>	550	60	4:1



## Caracterización

Los análisis cristalográficos se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X BRUKER D2 PHASER con una fuente de Cu de 1.54 Å en un rango de 5° a 90° de 2θ, y con un incremento de 0.025°. Para la determinación química se utilizó un espectrómetro Raman ThermoScientific DXR Raman, con un láser de 24 mW de potencia y de 780 nm de longitud de onda con filtro de la misma longitud de onda para eliminar en su mayoría la dispersión elástica o Rayleigh. Se usó un lente objetivo de x50 y una apertura de 50 μm de tipo ranura.

A partir de los datos obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización se construyeron los difractogramas y los espectros Raman. Para la construcción de todos los gráficos se utilizó el software Origin Versión 9 y todos los difractogramas fueron indexados con las fichas del International Centre of Diffraction Data.

La determinación de morfología y análisis composicional se obtuvo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6701F, usando voltajes de aceleración de 2 kV para las micrografías y de 15 kV para el análisis composicional por espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDXS).

El análisis de las propiedades electrocatalíticas de Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/NF fue llevado a cabo utilizando un potenciostato BioLogic VMP3, usando una velocidad de barrido de 50 mV/s para voltamperometría cíclica (CV), y de 5 mV/s para voltamperometría de barrido lineal (LSV). La estabilidad electroquímica de Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/NF frente a la HER fue estudiada mediante pruebas de cronoamperometría, usando un potencial constante de -420 mV vs RHE durante 48 h. Se optó por usar este potencial al ser un valor en el cual se asegura la producción de hidrógeno en todos los experimentos, esto de acuerdo con los valores de sobrepotencial vs. RHE obtenidos en cada sistema estudiado (*véase la sección de **Resultados y Discusión** para más información*). Para la caracterización electroquímica se usó un sistema de tres electrodos (*Figura 17*), utilizando un alambre de Pt como contraelectrodo, un electrodo de Hg/HgCl<sub>2</sub> con KCl saturado como electrodo de referencia, y las esponjas de Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/NF como electrodos de trabajo. Las pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo en medio alcalino (KOH 1.0 M).

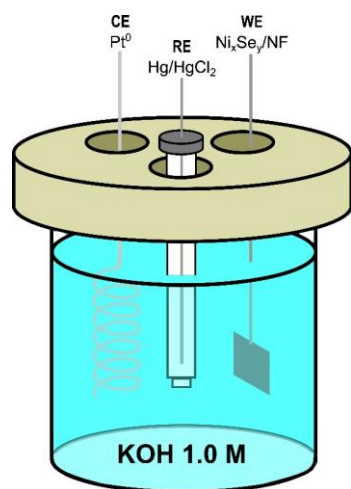


Figura 17. Sistema de tres electrodos compuesto por un electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia (RE) y un contraelectrodo (CE) de  $\text{Pt}^0$ .

### Disposición de reactivos

Tabla 6. Disposición de residuos generados en el proyecto de acuerdo con el Departamento de Medio Ambiente de la FCQ-UANL.

Sustancia	Contenedor
Acetona/ $\text{H}_2\text{O}$	C
HCl, KOH 1.0 M	A
$\text{Ni}_x\text{Se}_y/\text{NF}$	B

## **Análisis computacional de propiedades químicas y electrónicas del Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF por DFT**

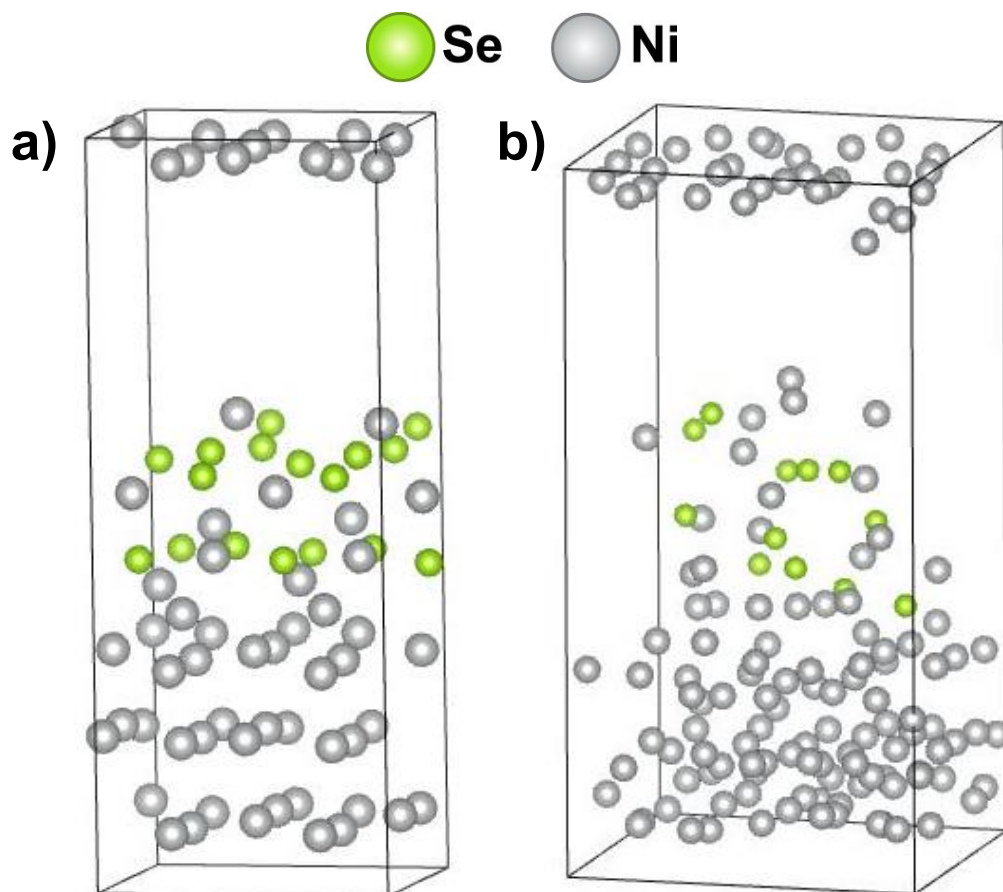
La actividad catalítica en HER y las propiedades electrónicas para los sistemas de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF, se estudiaron a través del método DFT, usando el programa SIESTA versión 3.2 a través del sistema operativo Linux. Los cálculos se llevaron a cabo usando un funcional de aproximación de gradiente generalizada (GGA) con el método Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), usando una base de tipo Simple Zeta (SZ) y una energía de corte de mallado de 330 Ry, con un cambio de energía de 150 meV. Para el modelado de las celdas unitarias de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> orientadas en los planos cristalinos [110] y [122], y del Ni orientado en el plano [111], se accedió a las coordenadas atómicas de la base de datos Materials Project. Su optimización se llevó a cabo por DFT. Para el sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[110]/Ni[111] se usaron superceldas de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[110] 1x2x1 y Ni[111] 3x2x1, considerando un vacío aproximado de 10 Å (*Figura 18a*). Para el sistema Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[122]/Ni[111] se usaron superceldas de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[110] 1x1x1 y Ni[111] 5x3x1, igualmente considerando un vacío aproximado de 10 Å (*Figura 18b*). Las heteroestructuras fueron construidas a través del programa Vesta. Todos los sistemas fueron optimizados geoméricamente con un desplazamiento máximo de 0.3 Å y con fuerzas máximas menores de 0.2 eV/Å.

La actividad catalítica en HER para los sistemas de Ni y Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/Ni fue analizada a través del cálculo en el cambio en la energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ), obteniendo este parámetro a partir de la *Ecuación 31*.

$$\Delta G_{H^*} = \Delta G_{M-H^*} - \frac{1}{2} \Delta G_{H_2} - \Delta G_M \quad (\text{Ecuación 31})$$

Donde,  $\Delta G_{M-H^*}$ ,  $\Delta G_{H_2}$ ,  $\Delta G_M$  y  $\Delta G_{H^*}$  representan la energía libre de Gibbs de la heteroestructura enlazada con el hidrógeno, de la molécula de H<sub>2</sub>, de la heteroestructura completa, y del hidrógeno adsorbido, respectivamente. La energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) fue calculada a una temperatura electrónica de 0.0257 eV (298.12 K), en los sitios activos de Ni del Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> orientado en los planos cristalinos [110] y [122] en la heteroestructura de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF y en los sitios activos de Ni en el Ni[111].

Las propiedades electrónicas de los sistemas Ni[111], Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[110]/Ni[111], y Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[122]/Ni[111], fueron determinadas a través del cálculo de la Estructura de Bandas, Densidad de Estados Total (DOS) y Densidad de Estados Parcial (PDOS) para los orbitales Ni<sub>3d</sub>, Ni<sub>4s</sub>, Se<sub>4s</sub>, y Se<sub>4p</sub>.










*Figura 18.* Superceldas de a) Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[110]1x2x1/Ni[111]3x2x1, y b) Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[122]1x1x1/Ni[111]5x3x1, optimizadas mediante DFT.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez realizada la síntesis de los sistemas de  $Ni_xSe_y/NF$ , se estudiaron las propiedades cristalográficas, químicas, morfológicas y electroquímicas de sistemas en una sola fase y mezclas de fases.

### Difracción de rayos X

Las diferentes especies de Níquel fueron identificadas en los patrones de difracción, haciendo uso de la base de datos del International Centre of Diffraction Data (ICDD) (*Figura 19*). Debido a su uso como soporte, el Níquel metálico (ICDD 00-004-0850) es identificado en todos los patrones de difracción.

	<b>Ni<sup>0</sup> ICDD 00-004-0850</b>
	<b>NiO ICDD 01-089-5881</b>
	<b>Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> ICDD 01-077-3110</b>
	<b>NiSe ICDD 00-002-0892</b>
	<b>Ni<sub>6</sub>Se<sub>5</sub> ICDD 00-029-0934</b>
	<b>Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> ICDD 01-089-2020</b>
	<b>NiSe<sub>2</sub> ICDD 00-041-1495</b>

*Figura 19.* Fichas de Difracción de Rayos X correspondientes a la base de datos del *International Centre of Diffraction Data (ICDD)*.

### *Estudio de la temperatura en la síntesis de las fases de $Ni_xSe_y/NF$*

Se estudiaron las fases de seleniuro de níquel presentes en la superficie de la esponja de níquel a través del perfil de calentamiento usado y temperatura máxima de reacción. En la *Figura 20* se observan los patrones de difracción correspondientes a los experimentos E1, E2 y E3 con temperaturas máximas de reacción de 450 °C, 500 °C y 550 °C, donde, se usó el perfil de calentamiento rápido.

En E1 fueron identificadas las fases, hexagonal (NiSe ICDD 00-002-0892), trigonal ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  ICDD 01-077-3110) de seleniuro de níquel y óxido de níquel (NiO ICDD 01-089-5881); y para E2 y E3 se identificaron las fases, hexagonal (NiSe ICDD 00-002-0892), trigonal ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  ICDD 01-077-3110), ortorrómbica ( $\text{Ni}_6\text{Se}_5$  ICDD 00-029-0934) de seleniuro de níquel y óxido de níquel (NiO ICDD 01-089-5881).

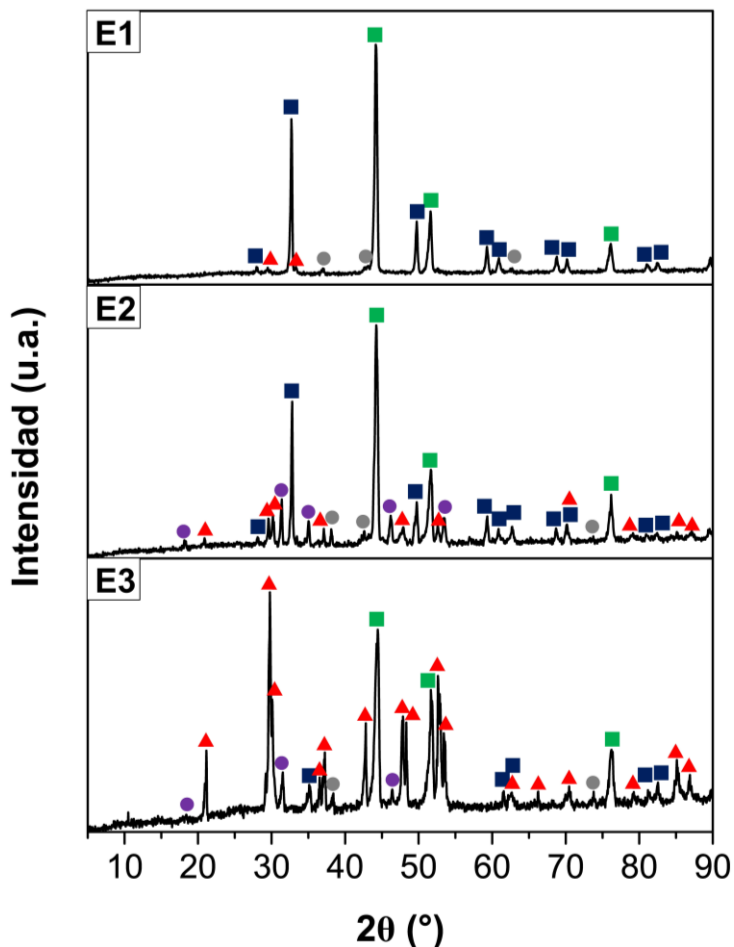
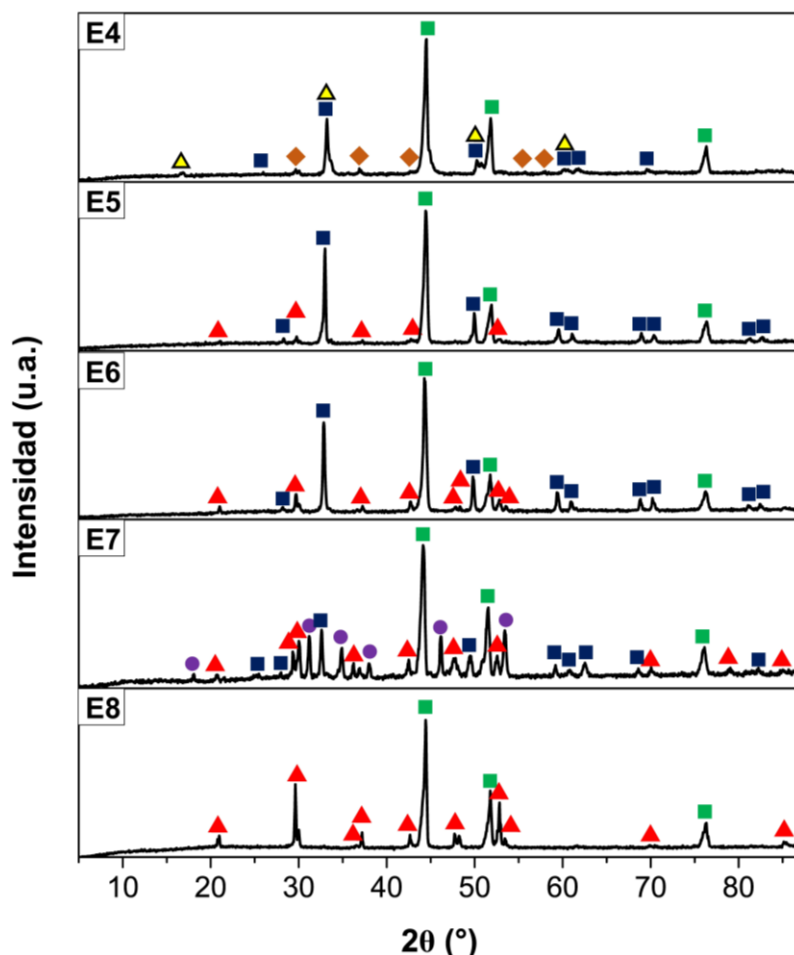


Figura 20. Patrones de DRX para E1, E2 y E3.

La identificación de óxido de níquel como impureza en la síntesis de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ , indica un calentamiento inicial incompleto, esto debido a la presencia de especies con oxígeno, que, al reaccionar con el Níquel a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , da lugar a la formación de  $\text{NiO}^{53}$ . La formación de diversas fases además de la fase trigonal fue causada por el calentamiento inicial rápido, que, aunado al poco tiempo de reacción en la temperatura máxima, no da suficiente tiempo para obtener la fase pura de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ , la cual se caracteriza, según su diagrama de fases, por tener un bajo porcentaje atómico en peso de selenio<sup>26</sup>.

Debido a la formación de NiO, se usó un perfil de calentamiento lento, aumentando el tiempo de calentamiento inicial a través de dos mesetas de calentamiento en lugar de una. Esto se hizo con el propósito de purgar la mayor cantidad de O<sub>2</sub> presente en el tubo al iniciar la reacción. En la *Figura 21* se observan los patrones de difracción de los experimentos E4, E5, E6, E7 y E8 con temperaturas máximas de reacción de 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C y 550 °C. La ausencia de óxido de níquel es consecuencia de un mayor tiempo de calentamiento inicial, eliminando todas las posibles fuentes de oxígeno antes de llegar a 400 °C. En E4, se identificaron las fases, hexagonal (NiSe ICDD 00-002-0892), cúbica (NiSe<sub>2</sub> ICDD 00-041-1495) y monoclinica (Ni<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> ICDD 01-089-2020) de seleniuro de níquel, que son fases con una composición alta en selenio. En E5 y E6, se identificaron las fases, hexagonal (NiSe ICDD 00-002-0892) y trigonal (Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> ICDD 01-077-3110) de seleniuro de níquel. En E7, se identificaron las fases: hexagonal (NiSe ICDD 00-002-0892), trigonal (Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> ICDD 01-077-3110) y ortorrómbica (Ni<sub>6</sub>Se<sub>5</sub> ICDD 00-029-0934) de seleniuro de níquel. En E8, se identificó la fase trigonal (Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> ICDD 01-



*Figura 21.* Patrones de DRX para E4, E5, E6, E7 y E8.

Las fases cristalinas identificadas en E7 y E8 se caracterizan por ser fases de seleniuro de níquel con bajas proporciones de selenio en el níquel. Lo anterior indica que, a una mayor temperatura máxima de reacción, el selenio disponible reaccionará más rápido con el níquel de la esponja, aprovechando una mayor cantidad de níquel dentro de la heteroestructura (Figura 22).

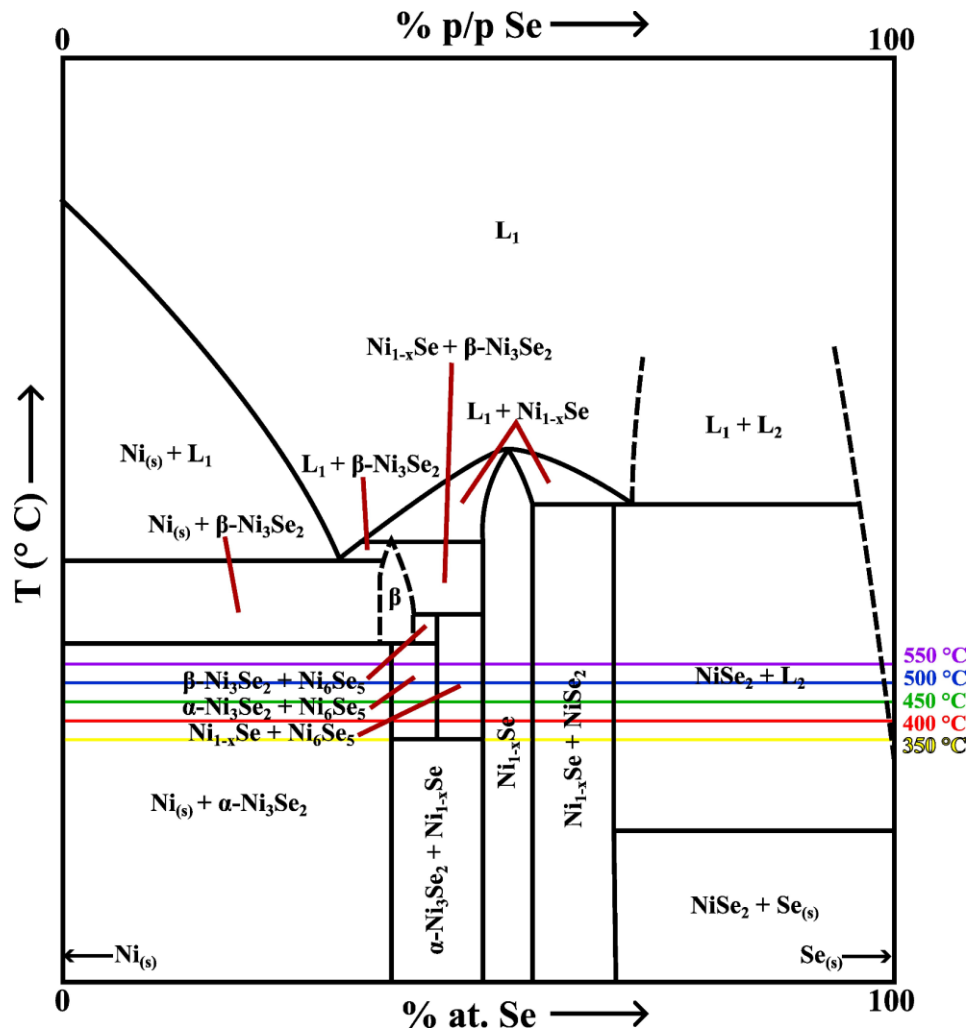


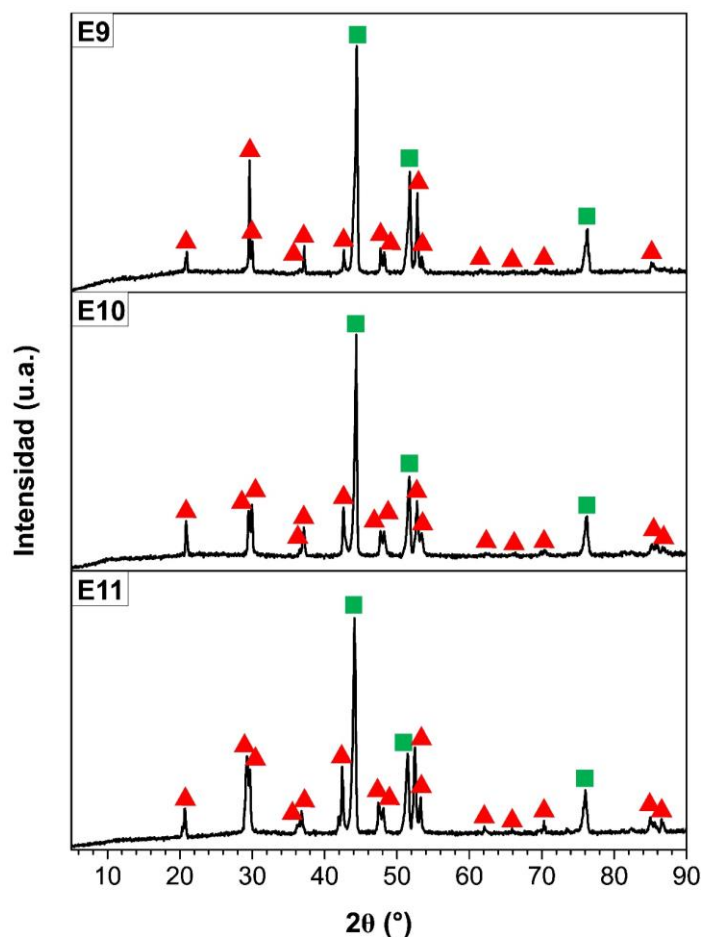
Figura 22. Comparación entre las temperaturas máximas de reacción de los experimentos E4, E5, E6, E7 y E8 con el diagrama de fases Ni-Se reportado por Komarek y Wessely<sup>3</sup>.



*Estudio de la relación en peso Ni(NF):Se en la síntesis de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF*

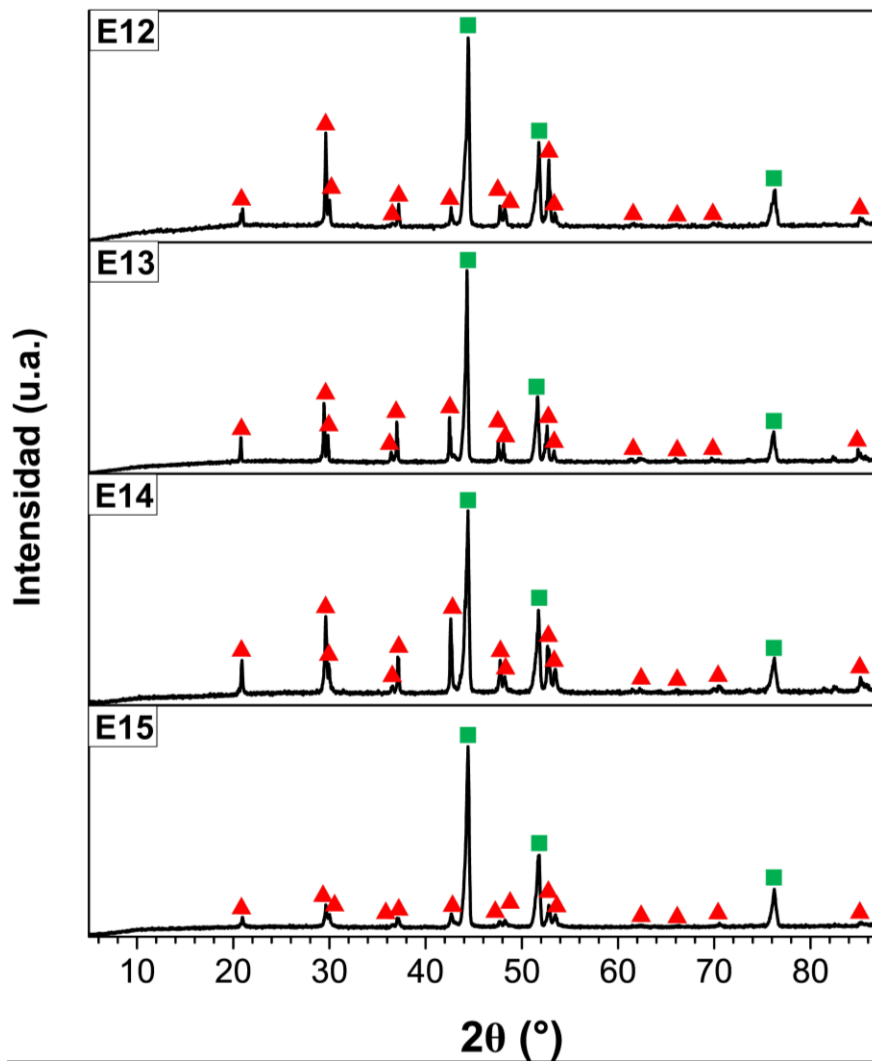
Una vez obtenida la temperatura de formación de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF, se estudió el efecto del tiempo y la relación en peso Ni(NF):Se en la síntesis de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF y su desempeño electrocatalítico frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

En los patrones de difracción de los experimentos E9, E10 y E11 (*Figura 23*) se evaluó el efecto del tiempo en la síntesis de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF a una temperatura de 550 °C y relación en peso de Ni:Se 3:2. Se identificó la fase cristalina trigonal de seleniuro de níquel (Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> ICDD 01-077-3110) con reflexiones de gran intensidad, esto debido a la formación de cristales de mayor tamaño atribuido a largos tiempos de reacción. Se identificó que E9 presentó un favorecimiento en el plano [110].



*Figura 23.* Patrones de DRX para E9, E10 y E11.

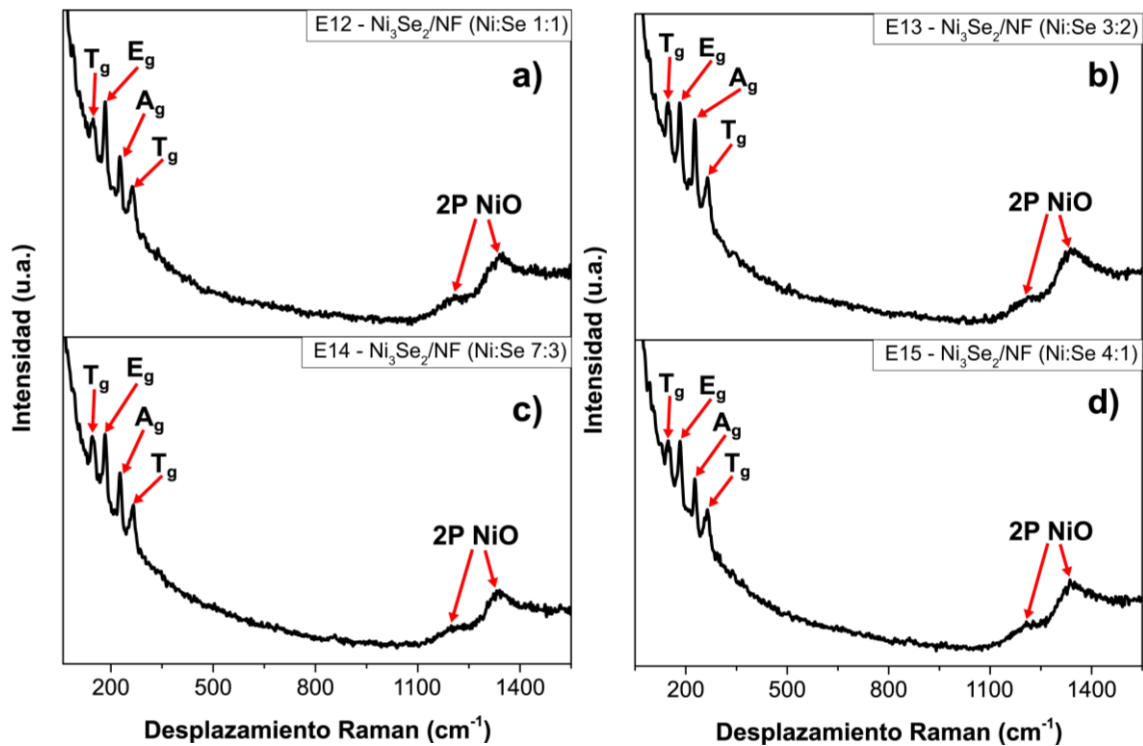
Con el propósito de disminuir el tamaño de los cristales de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  en NF, se aplicaron menores tiempos de reacción y una menor cantidad de selenio en peso, donde, se estudió el efecto de la relación en peso del selenio en el níquel, trabajando con relaciones en peso Ni:Se de 1:1 (50%:50%), 3:2 (60%:40%), 7:3 (70%:30%) y 4:1 (80%:20%). En la *Figura 24* se muestran los patrones de difracción correspondientes a los experimentos E12, E13, E14 y E15 con relaciones en peso Ni:Se de 1:1, 3:2, 7:3 y 4:1, respectivamente, y temperatura máxima de reacción de 550 °C. En ellos se identifica la fase trigonal de seleniuro de níquel ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  ICDD 01-077-3110) para los cuatro sistemas estudiados. Los experimentos E13 y E15 presentaron reflexiones de menor intensidad, reflejando el efecto de la disminución en la cantidad de selenio y tiempo de reacción.



*Figura 24.* Patrones de DRX para E12, E13, E14 y E15.

## Espectroscopia Raman

Con el propósito de identificar los modos vibracionales característicos del selenio en especies de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  y descartar la presencia de impurezas de oxígeno, las muestras correspondientes a los experimentos E12, E13, E14, y E15, que representan el efecto de la relación en peso en la síntesis del sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , fueron analizadas por espectroscopia Raman (*Figura 25*). Para los espectros Raman *23a*, *23b*, *23c*, y *23d* se identificaron los modos vibracionales  $T_g$ ,  $E_g$ ,  $A_g$  y  $T_g$  (*Tabla 7*), los cuales representan vibraciones de tipo mancuerna (de tipo torsional y longitudinal) del  $\text{Se}_2$  ( $T_g$  y  $E_g$ ) y vibraciones de estiramiento del par Se-Se ( $A_g$  y  $T_g$ )<sup>54</sup>. Los modos vibracionales alrededor de  $1200$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  son correspondientes a la dispersión de dos fonones del óxido de níquel ( $2P\text{ NiO}$ )<sup>55</sup>. La presencia de NiO es debida a la oxidación de la esponja de níquel en la superficie provocada por la radiación láser usada en las mediciones<sup>19</sup>.



*Figura 25.* Espectros Raman de los sistemas  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  con relaciones en peso Ni:Se de a) 1:1, b) 3:2, c) 7:3, y d) 4:1 usando un láser de  $\lambda = 780\text{ nm}$ .

Tabla 7. Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos vibracionales referentes de los sistemas E12, E13, E14 y E15.

		<i>E12</i>	<i>E13</i>	<i>E14</i>	<i>E15</i>
<b>Se-Se</b>	<b>T<sub>g</sub></b>	148.2	147.2	145.3	148.2
	<b>E<sub>g</sub></b>	182.9	182.0	182.9	182.9
	<b>A<sub>g</sub></b>	226.3	226.3	226.3	226.3
	<b>T<sub>g</sub></b>	262.6	263.9	265.8	263.9
<b>NiO</b>	<b>2P</b>	1206.9	1211.8	1198.3	1206.9
		1349.6	1338.1	1340.0	1336.1

### Microscopia Electrónica de Barrido

Con el objetivo de identificar la morfología y distribución del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  en la esponja de níquel, se obtuvieron las micrografías para E15 ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  4:1 Ni:Se) y E14 ( $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  7:3 Ni:Se). En la *Figura 26a* se puede observar que, E15 presentó una morfología de láminas hexagonales distribuidas de manera uniforme en la superficie de la NF. Al usar una mayor concentración de níquel en masa en la síntesis de E15, se obtuvo una menor cantidad de seleniuro de níquel. Se favoreció la sinterización de las láminas y se formó una estructura sólida y uniforme, por lo que se observan vetas hexagonales de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ , como se puede identificar en la *Figura 26b*.

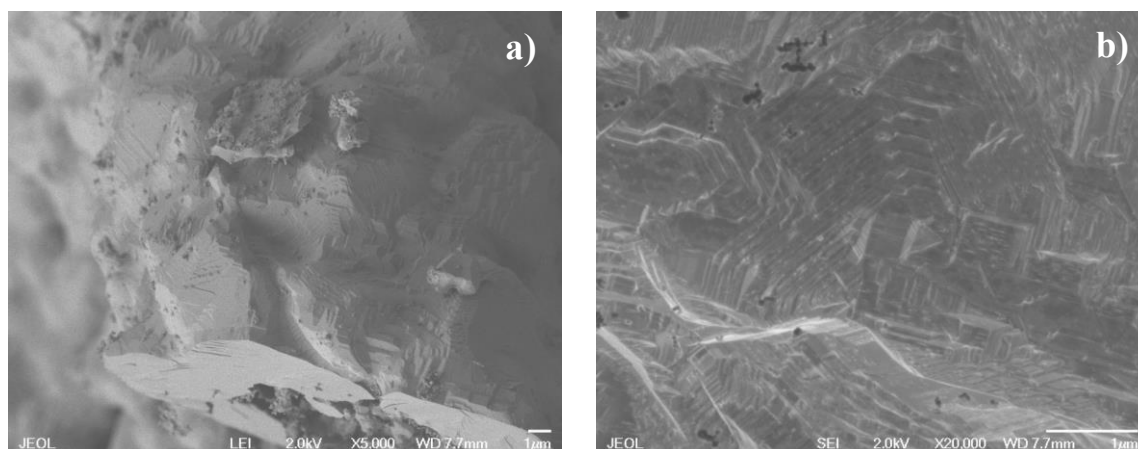
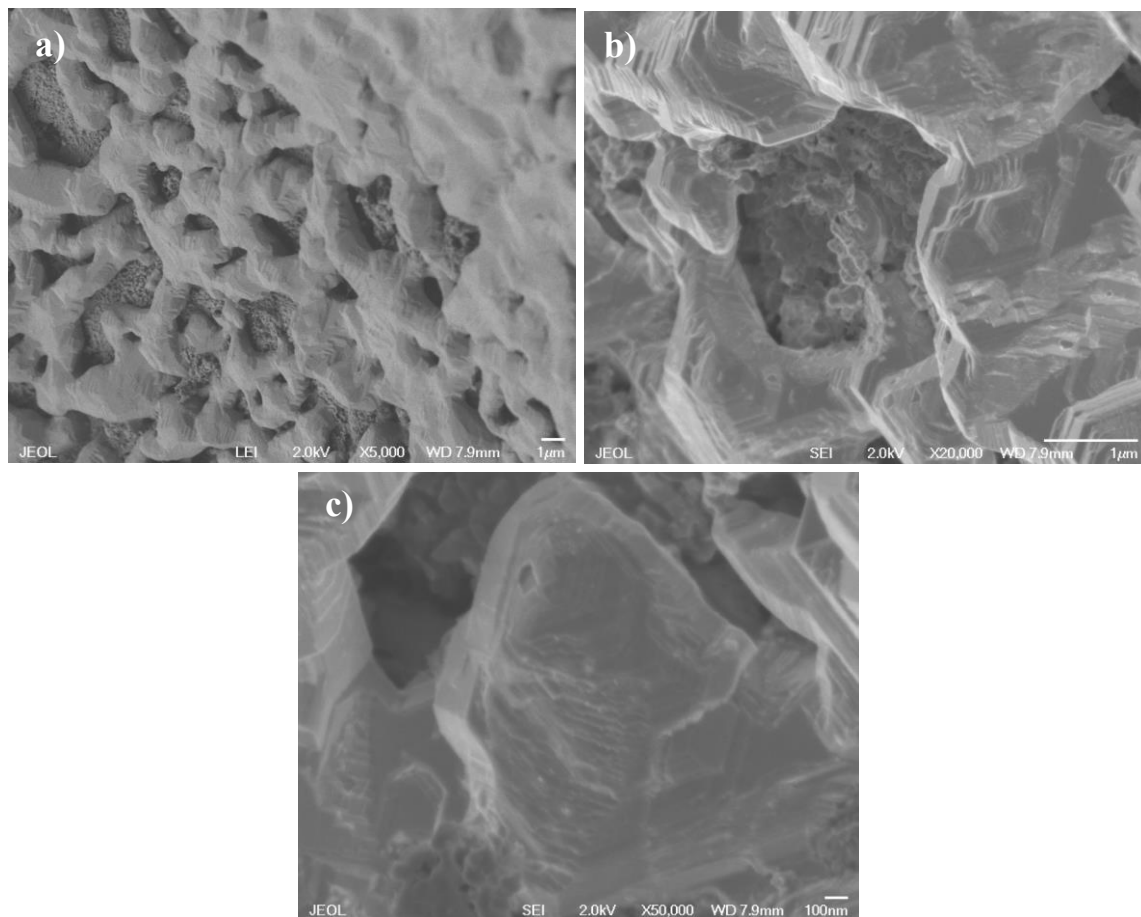


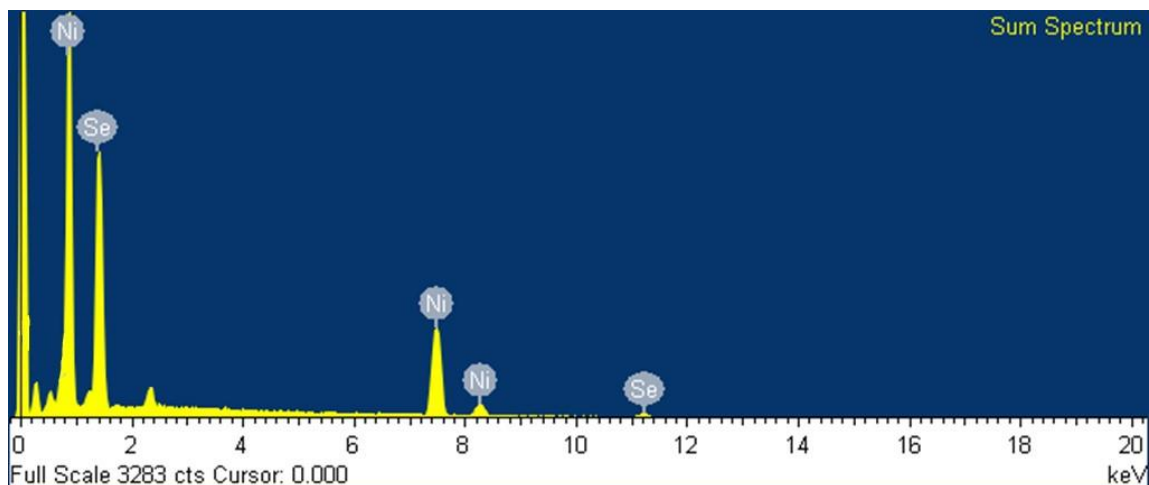
Figura 26. Micrografía SEM del sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  4:1 Ni:Se (E15) a a) 5kX y b) 20 kX.

La morfología de E14 fue similar a E15 (*Figura 27b y 27c*), sin embargo, debido al uso de un mayor porcentaje en masa de selenio en la síntesis, se obtuvo una mayor cantidad de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$ , favoreciendo a una mayor rugosidad en la superficie (*Figura 27a*).

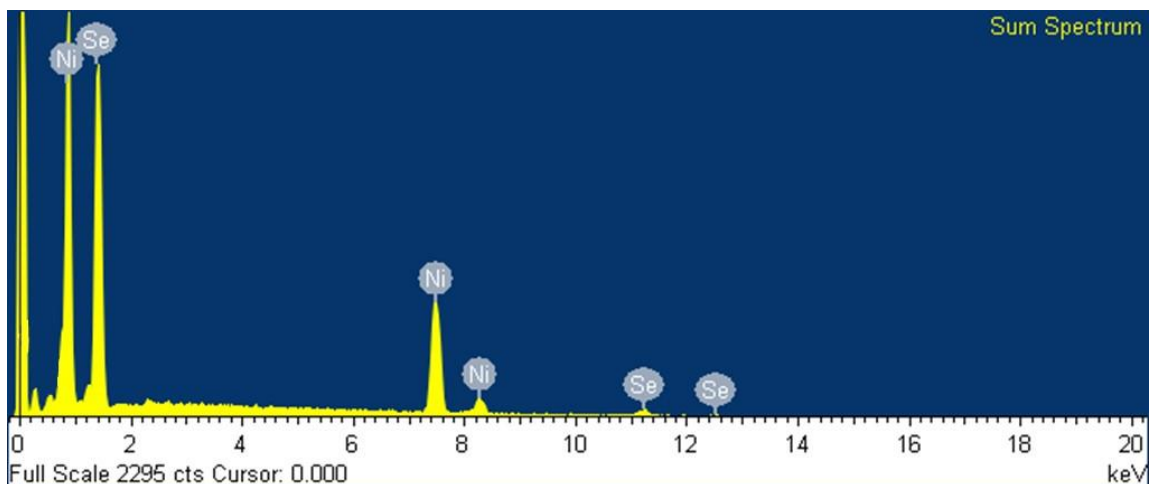


*Figura 27.* Micrografía SEM del sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  7:3 Ni:Se (E14) a) 5kX, 20 kX, y c) 50 kX.

Mediante espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDXS), se caracterizaron de manera cualitativa E15 (*Figura 28*) y E14 (*Figura 29*). Tanto níquel como selenio fueron identificados como especies abundantes en la superficie del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ , además se observó una distribución uniforme en el material, de acuerdo con las imágenes de mapeo elemental mostradas en la *Figura 30*.



*Figura 28.* Espectroscopia de Energías Dispersivas de Rayos X del sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  4:1 Ni:Se (E15) a 15 kV.



*Figura 29.* Espectroscopia de Energías Dispersivas de Rayos X del sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  7:3 Ni:Se (E14) a 15 kV.

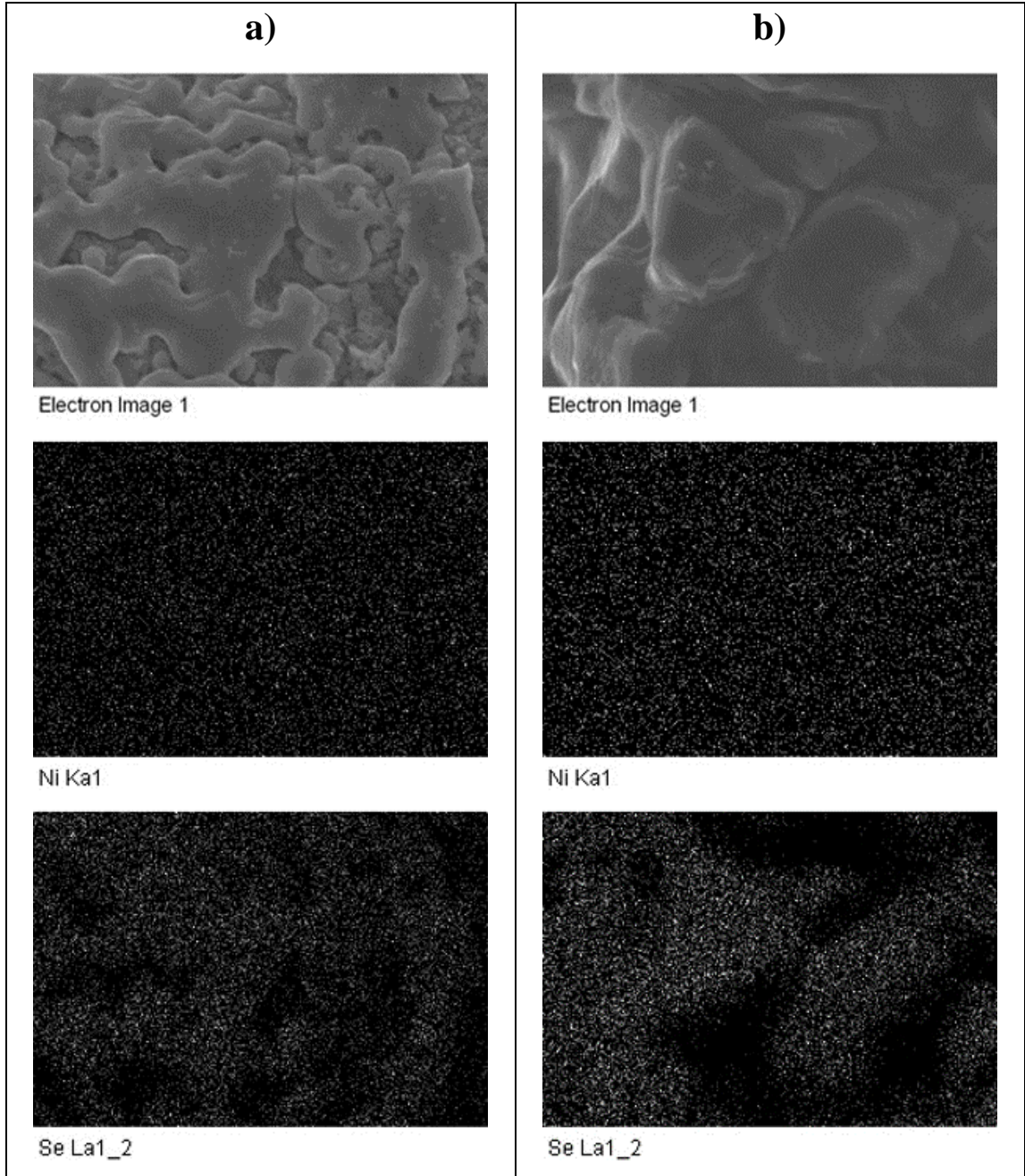
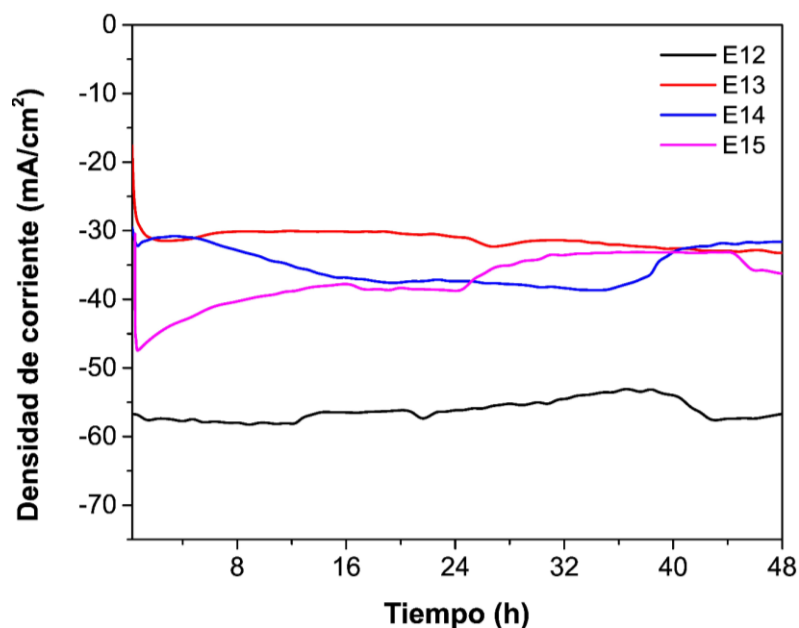


Figura 30. Mapeo EDXS para los sistemas a)  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  4:1 Ni:Se (E15) y b) 7:3 Ni:Se (E14) Ni:Se a 15 kV.

### Cronoamperometría

La estabilidad electroquímica frente a la HER de los sistemas E12, E13, E14, y E15 fue estudiada mediante pruebas de cronoamperometría, aplicando un potencial constante de -420 mV vs RHE en KOH 1.0 M por 48 h. Los sistemas E12, E13, E14, y E15, presentaron porcentajes de eficiencia de 91.12%, 95.36%, 81.75%, y 69.79%, respectivamente (*Figura 31*). Estos valores fueron calculados tomando los valores máximos ( $i_{max}$ , inicio del experimento) y mínimos ( $i_{min}$ ) de corriente obtenidos en cada uno de los experimentos a través de la *Ecuación 32*. Los sistemas E12 y E13 presentaron los mayores porcentajes de eficiencia de corriente contra el tiempo. Al ser sistemas con altos porcentajes de selenio, se forman capas de  $Ni_3Se_2$  más gruesas y se favorece la protección de la esponja de Ni de los iones  $OH^-$  presentes en el medio. Cabe destacar que en E12, E13 y E15 se presentan aumentos en la corriente después de 36 h de análisis. Lo anterior es debido a la formación de especies oxigenadas de seleniuro de níquel, mismas que tuvieron una repercusión positiva en las propiedades electrocatalíticas de cada uno de los sistemas después de las pruebas cronoamperométricas.

$$\% \text{ de eficiencia} = \frac{i_{min}}{i_{max}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 32})$$



*Figura 31.* Pruebas de cronoamperometría para HER en KOH 1.0 M para E12, E13, E14, y E15, aplicando un sobrepotencial de -420 mV vs RHE.



## Voltamperometría Cíclica

Con el objetivo de conocer los procesos electroquímicos involucrados en los sistemas de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15), se analizaron estos sistemas a través de voltamperometría cíclica en medio alcalino (KOH 1.0 M), donde se identificaron los diferentes procesos de oxidación-reducción involucrados (Figura 32).

A valores de potencial de  $\approx 1.5$  V en la parte anódica y de  $\approx 1.3$  V en la parte catódica, se identifica un par de señales RedOx correspondientes a las reacciones oxido-reducción reversibles del par  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ , donde se forma el complejo intermediario  $\text{Ni}_3\text{Se}_2(\text{OH})_3$ , (Ecuación 33)<sup>56</sup>.

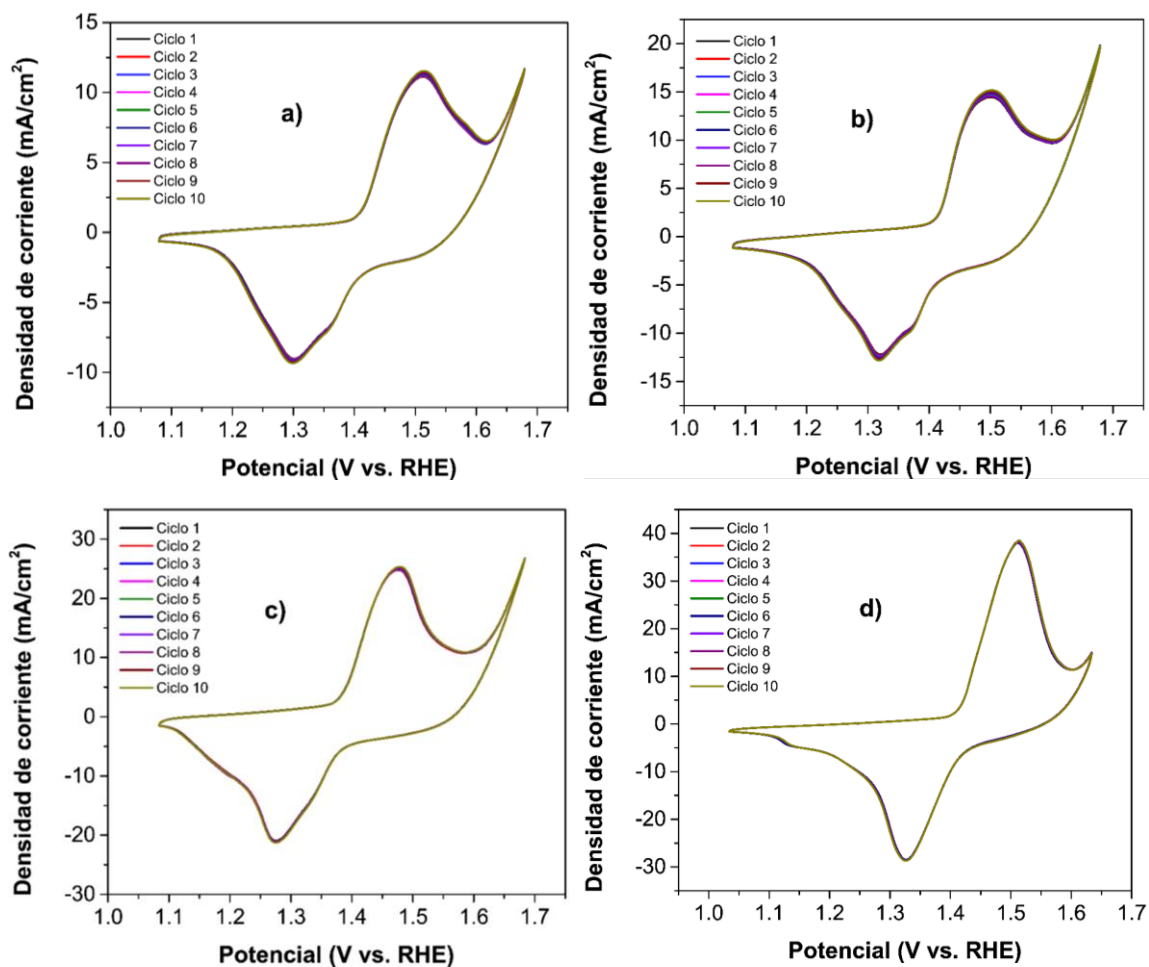


Figura 32. Voltamperogramas cíclicos del sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  a) 1:1 (E12), b) 3:2 (E13), c) 7:3 (E14), y d) 4:1 (E15) Ni:Se en KOH 1.0 M a 50 mV/s.

## Voltamperometría de Barrido Lineal

Se evaluó el sobrepotencial y pendiente de Tafel para los sistemas obtenidos, con la intención de conocer la energía necesaria en ellos para provocar la ruptura electroquímica de la molécula del agua y obtener  $H_2$  gaseoso como producto, además de conocer su cinética en el proceso de reducción del agua.

*Efecto de la relación en peso Ni(NF):Se en el desempeño electrocatalítico de  $Ni_3Se_2/NF$  frente a la reacción de evolución de hidrógeno*

El sobrepotencial para los sistemas  $Ni_3Se_2/NF$  1:1 (E12),  $Ni_3Se_2/NF$  3:2 (E13),  $Ni_3Se_2/NF$  7:3 (E14), y  $Ni_3Se_2/NF$  4:1 (E15), para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino (KOH 1.0 M) antes y después de pruebas cronoamperométricas, se evaluó mediante voltamperometría de barrido lineal (Figura 33). Todos los valores de sobrepotencial fueron evaluados a una densidad de corriente de  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

Los sistemas E12, E13, E14, y E15 antes de las pruebas cronoamperométricas (A), presentaron valores de sobrepotencial mayores a los mismos sistemas después de las pruebas cronoamperométricas (D), mismas que tuvieron una duración de 48 h.

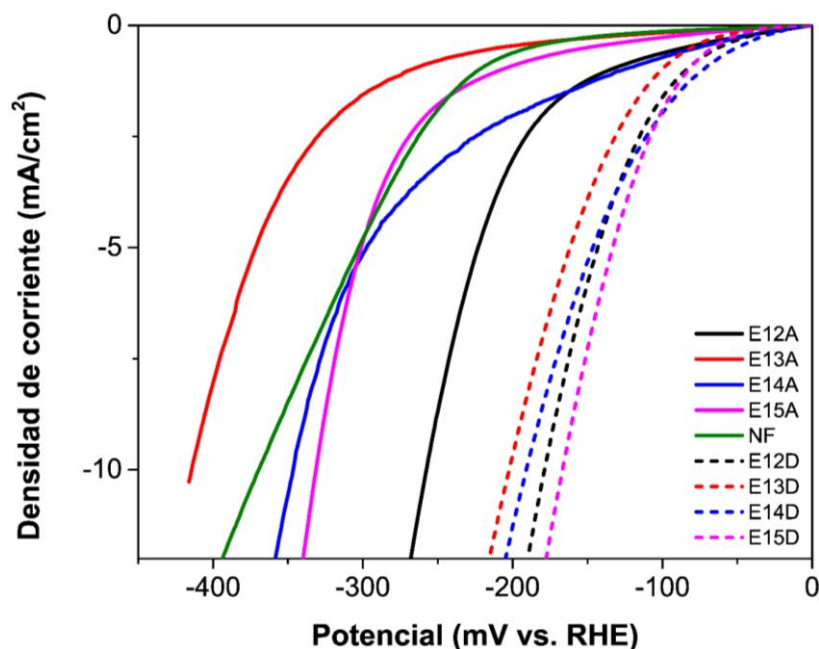
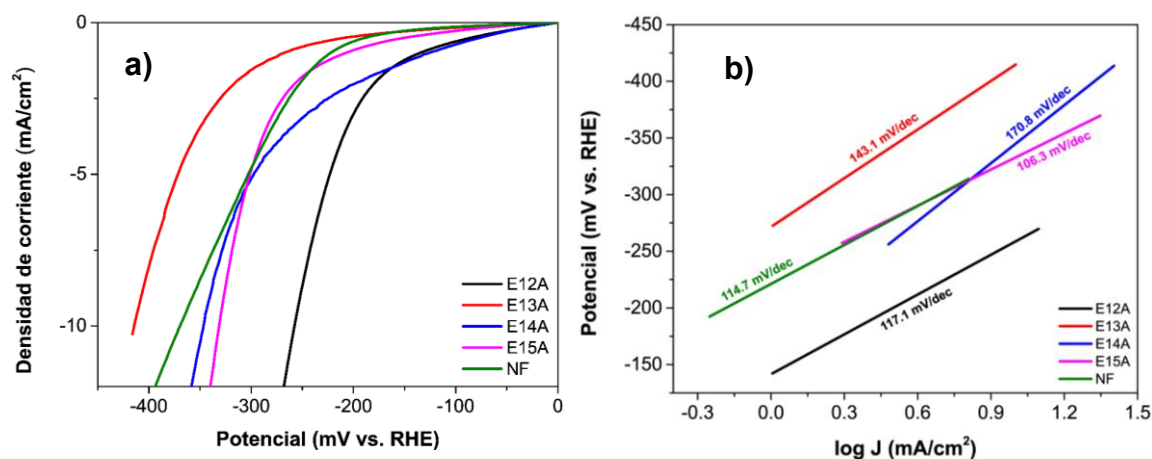


Figura 33. Curvas de polarización para HER en KOH 1.0 M de  $Ni_3Se_2/NF$  a  $5 \text{ mV/s}$ , antes (A) y después (D) de pruebas cronoamperométricas.

### *Desempeño electrocatalítico de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF frente a la reacción de evolución de hidrógeno antes de pruebas cronoamperométricas*

Antes de las pruebas cronoamperométricas, los sistemas E12A, E13A, E14A, y E15A, presentaron valores de sobrepotencial de sobrepotencial de -257.1 mV, -414.5 mV, -346.5 mV, y -331.5 mV, respectivamente, siendo los valores de E12A, E14A, y E15A, menores que los de la esponja de níquel sin material soportado (NF), con un valor de -369.9 mV. Cabe resaltar que, siendo el sistema con una mayor proporción de selenio en el níquel (1:1), E12A presentó el valor de sobrepotencial más pequeño. Por lo anterior, se necesita una menor cantidad de energía para reducir el H<sub>2</sub>O y producir H<sub>2</sub> en la celda electroquímica.

Los parámetros cinéticos para los sistemas E12A, E13A, E14A, y E15A, frente a la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino (KOH 1.0 M) se evaluaron mediante el análisis de la pendiente de Tafel (*Figura 34*). Los sistemas E12A, E13A, E14A, y E15A, presentaron valores de pendiente de Tafel de 117.1 mV/dec, 143.2 mV/dec, 170.8 mV/dec y 106.3 mV/dec, respectivamente.



*Figura 34.* a) Curvas de polarización en KOH 1.0 M a 5 mV/s y b) pendientes de Tafel para HER de los sistemas de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF 1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se, antes (A) de pruebas cronoamperométricas.

Similar a las curvas de polarización, las heteroestructuras de seleniuro de níquel con la mayor y menor composición de selenio en el níquel presentaron valores bajos de pendiente de Tafel, involucrando una velocidad de reacción más rápida. El sistema con menor proporción de selenio en el níquel (E15, Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF 4:1 Ni:Se) presentó el valor de pendiente de Tafel más bajo. La reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino se lleva a cabo de manera más rápida que en los otros sistemas. De acuerdo con el valor de la pendiente de Tafel (106.3 mV/dec), este sistema produce hidrógeno a través de un mecanismo de tipo Volmer-Tafel<sup>40</sup>.

*Desempeño electrocatalítico de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF frente a la reacción de evolución de hidrógeno después de pruebas cronoamperométricas*

Pasadas las 48 h de pruebas cronoamperométricas, se llevaron a cabo pruebas de voltamperometría de barrido lineal en los sistemas E12D, E13D, E14D, y E15D, presentando valores de sobrepotencial de -179.2 mV, -202.7 mV, -190.7 mV, y -166.9 mV, respectivamente. Los valores fueron menores a los reportados en la esponja de níquel y en los sistemas antes de las pruebas de cronoamperometría (*Figura 35a*). E15A presentó el valor de sobrepotencial más pequeño debido a la formación de una sinterización uniforme de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> sobre la NF, la cual se puede observar en las micrografías de la *Figura 26* en la sección de Microscopia Electrónica de Barrido. Esta sinterización permitió que las especies en solución tuvieran un mejor contacto con la superficie del electrocatalizador. De manera similar a los valores de sobrepotencial, después de las pruebas cronoamperométricas, los sistemas E12D, E13D, E14D, y E15D, presentaron valores de pendiente de Tafel de 100.0 mV/dec, 107.9 mV/dec, 103.7 mV/dec, y 85.0 mV/dec respectivamente (*Figura 35b*), siendo menores a los de la esponja de níquel y los sistemas E12, E13, E14, y E15 antes de las pruebas cronoamperométricas. E15D presentó el valor más pequeño de pendiente de Tafel (85.0 mV/dec), indicando que la velocidad de reacción en la HER en este sistema es superior a los demás.

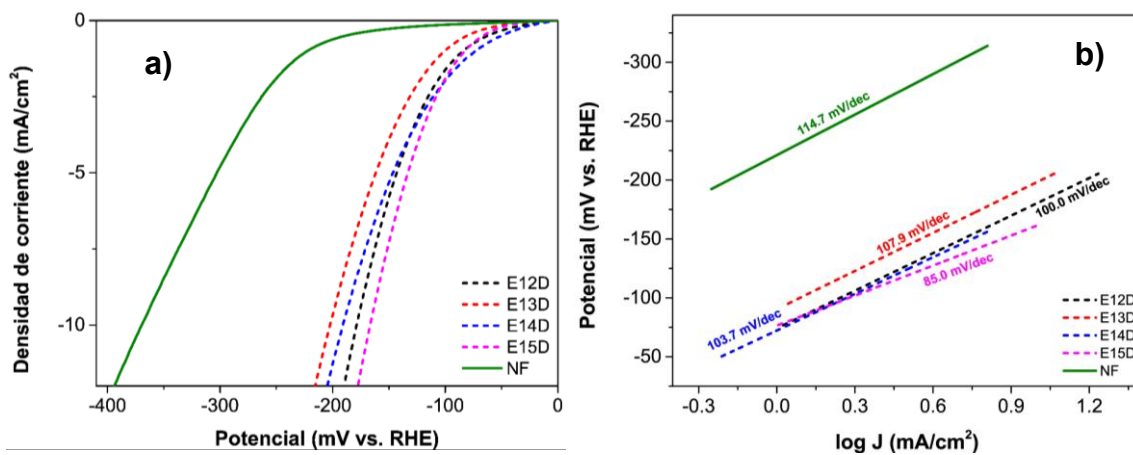
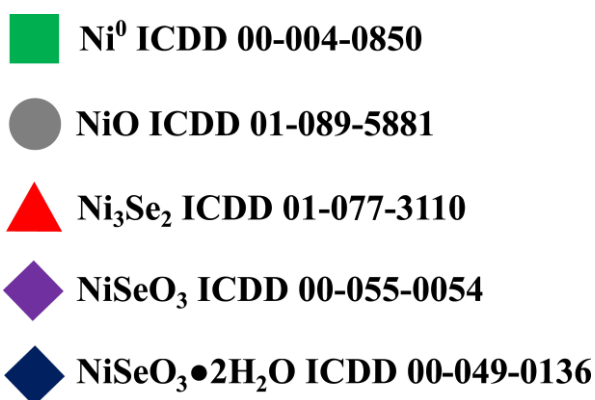


Figura 35. a) Curvas de polarización en KOH 1.0 M a 5 mV/s y b) pendientes de Tafel para HER de los sistemas de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF 1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se, después (D) de pruebas cronoamperométricas.

### **Efecto en la composición química y cristalográfica de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF antes y después de las pruebas cronoamperométricas**

De acuerdo con los resultados de sobrepotencial y pendiente de Tafel en la sección de Voltamperometría de Barrido Lineal, los sistemas E12, E13, E14, y E15 de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF, presentaron un comportamiento electrocatalítico diferente antes y después de la aplicación de pruebas de cronoamperometría en medio alcalino. De manera general, los valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel disminuyeron después de la aplicación de un potencial catódico constante durante 48 h. El cambio en la actividad electrocatalítica en Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF es debida a la modificación en la composición del material, produciendo nuevas especies a medida que el material estaba expuesto al medio alcalino.



*Figura 36.* Fichas de Difracción de Rayos X de especies de níquel correspondientes a la base de datos del *International Centre of Diffraction Data (ICDD)*.

En la *Figura 37* se observa mediante DRX, un cambio en la composición cristalina de E12, E13, y E15, identificando el selenito de níquel anhidro (NiSeO<sub>3</sub> ICDD 00-055-0054) y dihidratado (NiSeO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O ICDD 00-049-0136). Esto puede ser atribuido a la exposición del electrocatalizador a un medio alcalino fuerte por un tiempo prolongado, provocando que especies alcalinas como iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) se incorporen a la estructura cristalina del Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, formando sales oxigenadas de seleniuro de níquel<sup>56</sup>.

El óxido de níquel es identificado en el sistema E13D (*Figura 37*). Su presencia es atribuida a la exposición prolongada del electrocatalizador al medio alcalino, donde además de las sales oxigenadas de seleniuro de níquel, se pueden producir especies oxigenadas de níquel como Ni(OH)<sub>2</sub>, NiO(OH), u NiO, provenientes de la esponja de níquel<sup>19</sup>.

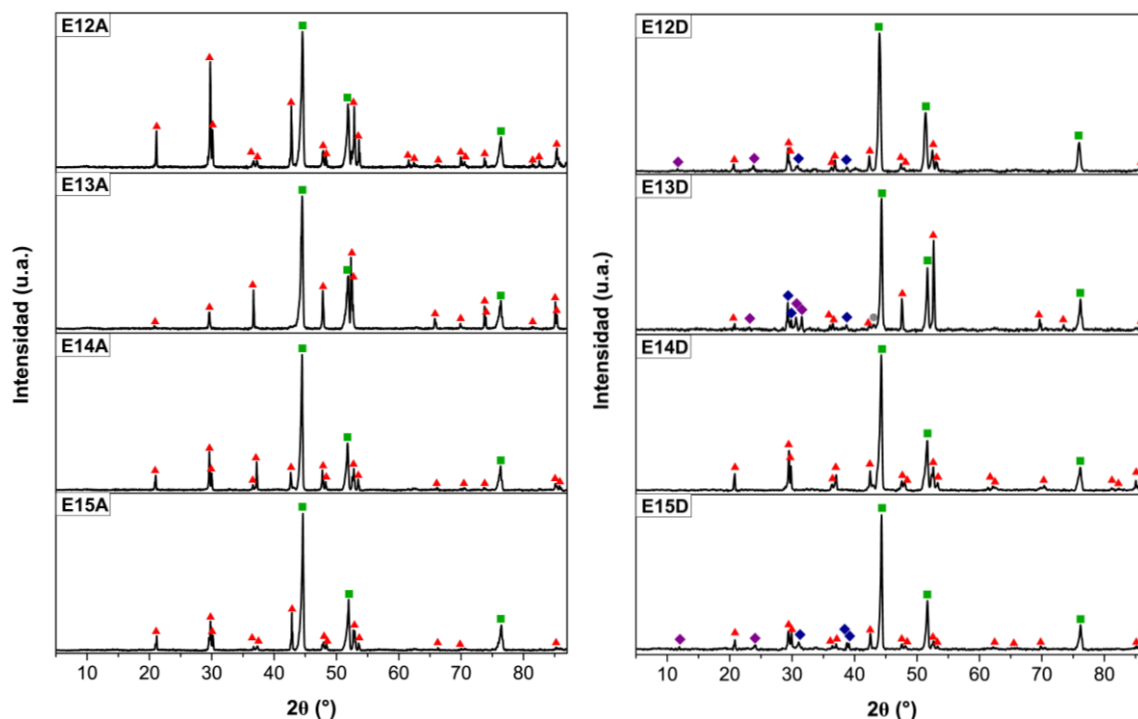


Figura 37. Patrones de DRX de los sistemas  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se, antes (A) y después (D) de pruebas electroquímicas.

Con el objetivo de identificar modos vibracionales adicionales a los característicos a las vibraciones Se-Se, se estudió la composición química de los sistemas E12, E13, E14, y E15 antes y después de las pruebas cronoamperométricas mediante microscopia Raman (Figura 38). Antes de las pruebas cronoamperométricas, se identificaron los modos vibracionales Tg, Eg, Ag, y Tg, característicos de vibraciones de estiramiento Se-Se<sup>54</sup>, además de dos modos vibracionales de Ni-O de dos fonones<sup>19</sup>.

Después de las pruebas electroquímicas, los sistemas presentaron vibraciones adicionales atribuidas a vibraciones características a  $\text{SeO}_3^{2-}$  y NiO (Tabla 9). Alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$ , se identificaron dos señales características a vibraciones de estiramiento simétricas y antisimétricas Se-OH<sup>57</sup>. Los sistemas E12D y E13D, presentaron un modo vibracional de estiramiento simétrico Se-O con un valor de desplazamiento Raman de  $\approx 840\text{ cm}^{-1}$ <sup>57</sup>. El desplazamiento Raman de  $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$  es atribuido al modo vibracional de estiramiento óptico longitudinal de dos fonones de NiO (2LO NiO)<sup>58</sup>.

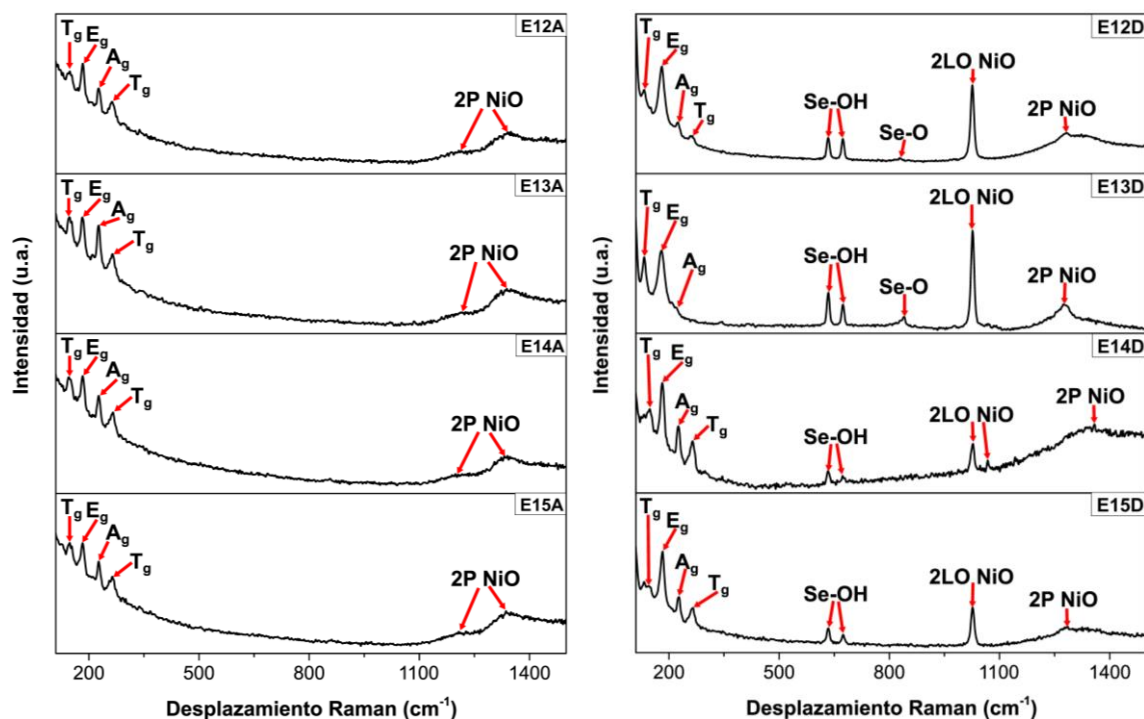


Figura 38. Espectros Raman de los sistemas  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14), y 4:1 (E15) Ni:Se, antes (A) y después (D) de pruebas electroquímicas, usando un láser de  $\lambda = 780 \text{ nm}$ .

Tabla 8. Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modos vibracionales referentes de los sistemas E12, E13, E14 y E15 después de las pruebas de cronoamperometría.

		E12D	E13D	E14D	E15D
Se-Se <sup>54</sup>	T <sub>g</sub>	131.8	132.8	131.8	131.8
	E <sub>g</sub>	180.0	179.1	182.0	182.9
	A <sub>g</sub>	223.4	219.6	225.4	227.3
	T <sub>g</sub>	258.1		263.9	264.9
Se-OH <sup>57</sup>	Simétrico	633.2	634.2	633.2	634.2
	Asimétrico	673.7	673.7	672.8	674.7
Se-O <sup>57</sup>	Simétrico	828.0	840.5		
NiO	2LO <sup>58</sup>	1025.7	1026.6	1027.6	1026.6
	2P <sup>19</sup>	1282.2	1273.5	1358.3	1286.0



Los iones  $\text{OH}^-$  que interactúan en la superficie del electrocatalizador y dan lugar a nuevas especies como  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiSeO}_3$ , o  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , provienen de dos fuentes principales, 1)  $\text{OH}^-$  del  $\text{KOH}$  disociado en la solución, y 2)  $\text{OH}^-$  producido en la reacción de evolución de hidrógeno, donde el  $\text{H}_2\text{O}$  se reduce, formando  $\text{H}^*$  en la superficie del material, y  $\text{OH}^-$  que regresa al seno de la solución (Figura 39).

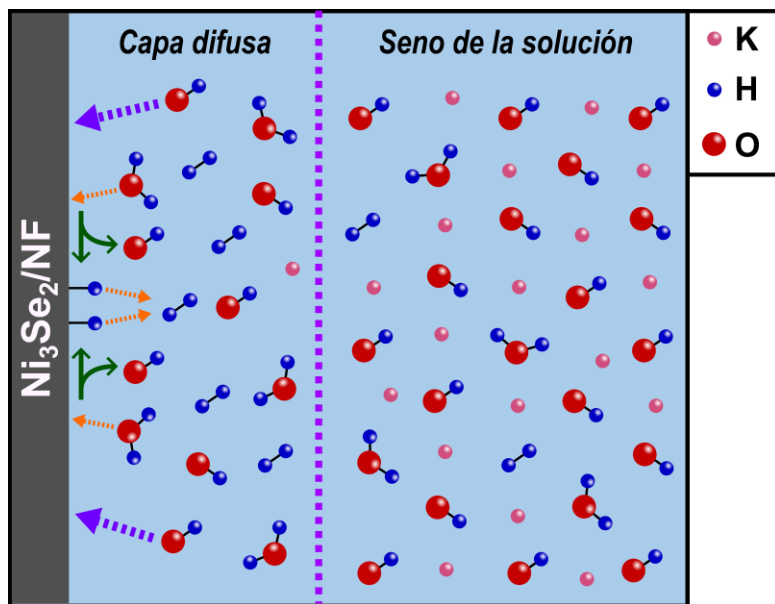


Figura 39. Esquema representativo del proceso de la reacción de evolución de hidrógeno, y la reacción del  $\text{OH}^-$  con el electrocatalizador.

### Comparativo de los resultados obtenidos contra los reportados en la literatura

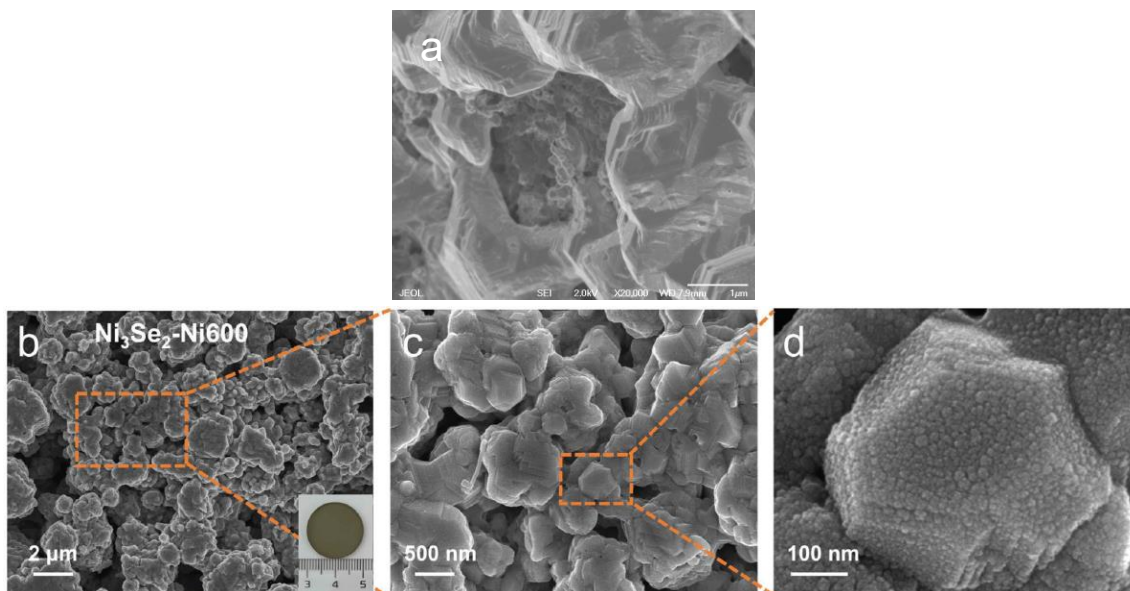
Los valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel obtenidos mediante LSV para los sistemas E12D, E13D, E14D y E15D son comparables con los reportados en la literatura para sistemas de NiSe/NF (Rakov *et al.*, 2021) y Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF (Briones-Martínez *et al.*, 2020, y Xu *et al.*, 2016) (Tabla 9). Los sistemas E12D y E15D presentaron un mejor desempeño electrocatalítico en valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel que los sistemas reportados por Rakov<sup>15</sup> y Briones-Martínez<sup>19</sup>. Esto es causado por la inserción de átomos de oxígeno en la estructura cristalina del seleniuro de níquel (NiSeO<sub>3</sub> y NiSeO<sub>3</sub>•2H<sub>2</sub>O).

Los valores de sobrepotencial obtenidos en E12D, E13D, y E15D fueron menores que el reportado por Xu y colaboradores<sup>59</sup>, quienes sintetizaron seleniuro de níquel con una morfología de tipo nanobosque soportado en esponja de níquel (NB-Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF). La pendiente de Tafel del sistema NB-Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF presentó un valor menor que los obtenidos en este trabajo. La morfología de tipo nanobosque ayuda al desempeño cinético frente a la HER, sin embargo, los valores de sobrepotencial siguen siendo comparables.

Tabla 9. Comparativo de los valores de sobrepotencial ( $\eta$ ) y pendiente de Tafel para los sistemas E12D, E13D, E14D y E15D con los reportados por Rakov<sup>15</sup>, Briones-Martínez<sup>19</sup> y Xu<sup>59</sup>.

	$\eta$ (mV a 10mA/cm <sup>2</sup> )	Pendiente de Tafel (mV/dec)
<b>E12D</b>	<b>-179.2</b>	<b>100.0</b>
<b>E13D</b>	-202.7	107.9
<b>E14D</b>	-190.7	103.7
<b>E15D</b>	<b>-166.9</b>	<b>85.0</b>
<b>NiSe/NF<sup>15</sup></b>	-190	128
<b>Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF<sup>19</sup></b>	-170	123.5
<b>NF-Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF<sup>59</sup></b>	-203	79

Además de la estructura cristalina, la morfología es otro de los parámetros que pueden influir en la actividad electrocatalítica de un material. En este trabajo se obtuvo una morfología de tipo laminar hexagonal (E14 y E15). Misma morfología fue reportada por Zhao Y. y colaboradores en 2024, donde, a través del método de selenización en horno tubular, obtuvieron  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  a diferentes temperaturas de reacción (*Figura 40*)<sup>60</sup>.



*Figura 40.* Micrografías SEM del sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  con morfología laminar hexagonal (a) reportado en este trabajo (E14), y (b-d) por Zhao Y. y colaboradores en 2024<sup>60</sup>.

## Análisis computacional de las propiedades químicas y electrónicas del Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF por DFT

*Cambio en la energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ )*

Con la motivación de analizar las propiedades catalíticas de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/Ni y Ni, se estudiaron los valores de energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ) para el Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> orientado al plano [110] y [122] soportado en Ni orientado al plano [111], y el Ni orientado al plano [111] (Figura 41), donde el hidrógeno se enlaza en los sitios externos de Ni tanto en el Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, como en el Ni metálico.

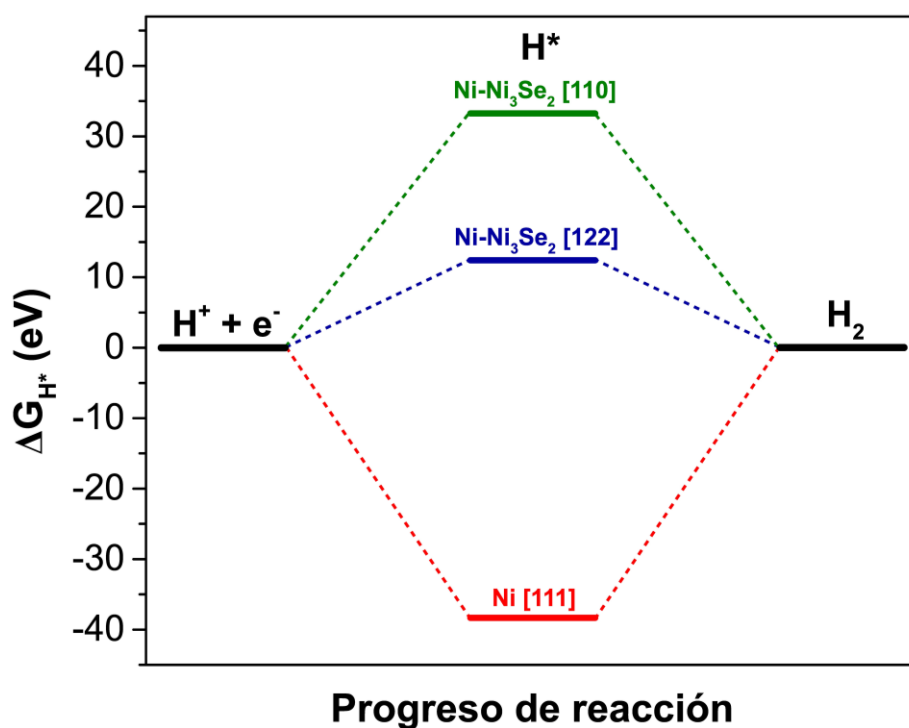


Figura 41. Diagrama de energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{H^*}$ ), para los sistemas Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[110]/Ni[111] (Ni-Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[110]), Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[122]/Ni[111] (Ni-Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>[122]), y Ni[111], obtenido mediante DFT.

Los sistemas de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$  y  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$ , presentaron valores de  $\Delta G_{\text{H}^*}$  de 33.25 eV y 12.42 eV, respectivamente. El sistema de  $\text{Ni}[111]$  presentó un valor de  $\Delta G_{\text{H}^*}$  de -38.32 eV. Los valores absolutos de  $\Delta G_{\text{H}^*}$  para los sistemas de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{Ni}$  fueron menores que el valor obtenido para el sistema  $\text{Ni}[111]$ , esto debido al efecto sinérgico entre el Se y Ni, haciendo que la  $\Delta G_{\text{H}^*}$  aumente a valores más positivos, mientras que el  $\text{Ni}[111]$  presentó un valor negativo, indicando una fuerte adsorción del Ni con el  $\text{H}^*$ , esto de acuerdo al principio de Sabatier<sup>11</sup>. Cabe destacar que el sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$  con un sitio activo de Ni, presentó un valor de  $\Delta G_{\text{H}^*}$  más cercano a cero (12.42 eV), favoreciendo tanto los procesos de adsorción como de desorción de  $\text{H}^*$ <sup>11</sup>.

Las distancias interatómicas en los sistemas de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$ ,  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$ , y  $\text{Ni}[111]$  (Figura 42), comparadas a otros tipos de enlace como C-C (1.53 Å), C=C (1.33 Å), O-H (0.96 Å), o C-N (1.48 Å), indican que la fuerza de enlace Ni-H\* es lo suficientemente fuerte para adsorber al átomo de H, y lo suficientemente débil para dar lugar a la formación de  $\text{H}_2$  producto de dos  $\text{H}^*$ , donde el enlace H-H del  $\text{H}_2$  presenta una distancia de enlace de 0.74 Å. Las distancias de enlace en los diferentes sistemas de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  indican una quimisorción del  $\text{H}^*$  en el  $\text{Ni}^{61}$ . Esto favoreció una mayor fuerza de enlace<sup>61</sup>, y por consecuencia, la reacción de evolución de hidrógeno en la superficie del electrocatalizador.

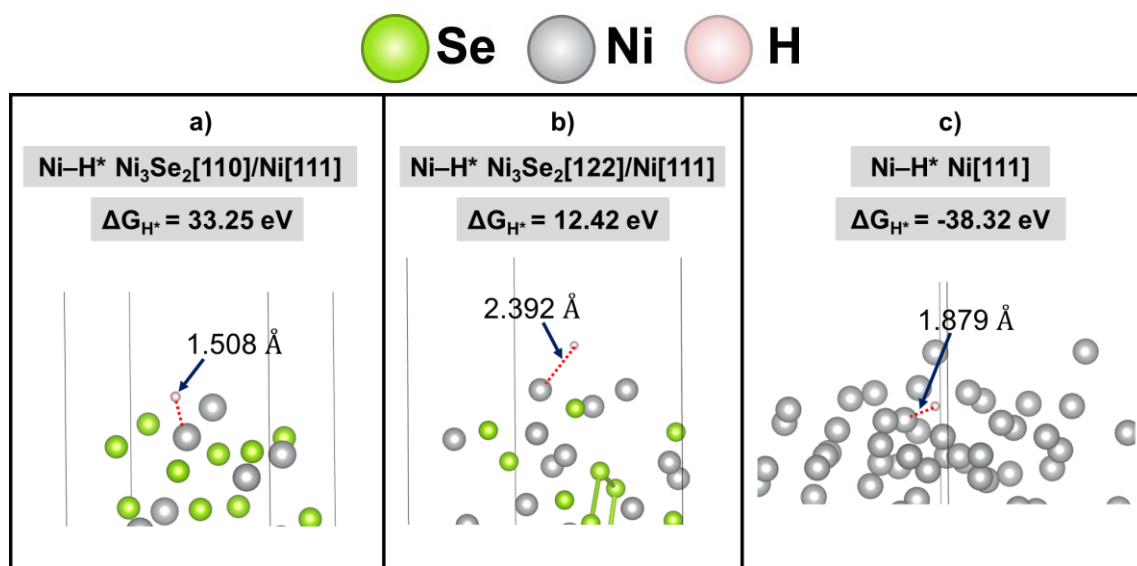


Figura 42. Comparativo de la distancia interatómica contra la energía libre de Gibbs de adsorción atómica de hidrógeno ( $\Delta G_{\text{H}^*}$ ), para los sistemas a)  $\text{Ni-H}^* \text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$ , b)  $\text{Ni-H}^* \text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$ , y c)  $\text{Ni-H}^* \text{Ni}[111]$ , obtenido mediante DFT.

### *Estructura de bandas*

Con el propósito de conocer las propiedades electrónicas de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$  (Figura 43) y de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{NF}[111]$  (Figura 44), se llevó a cabo un análisis por estructura de bandas, en donde ambos sistemas presentaron características de un material conductor, esto debido al uso de la esponja de níquel como material soporte. El sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$  presentó un valor de energía de Fermi ( $E_F$ ) de 0.7289 eV, mientras que el sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{NF}[111]$  presentó un valor de 2.2493 eV. El comportamiento electrónico conductor en ambos sistemas se ve reflejado cuando las bandas se traslapan al nivel de la energía de Fermi ( $E_F$ ), evitando la formación de bandas prohibidas (band gap) alrededor de esta zona.

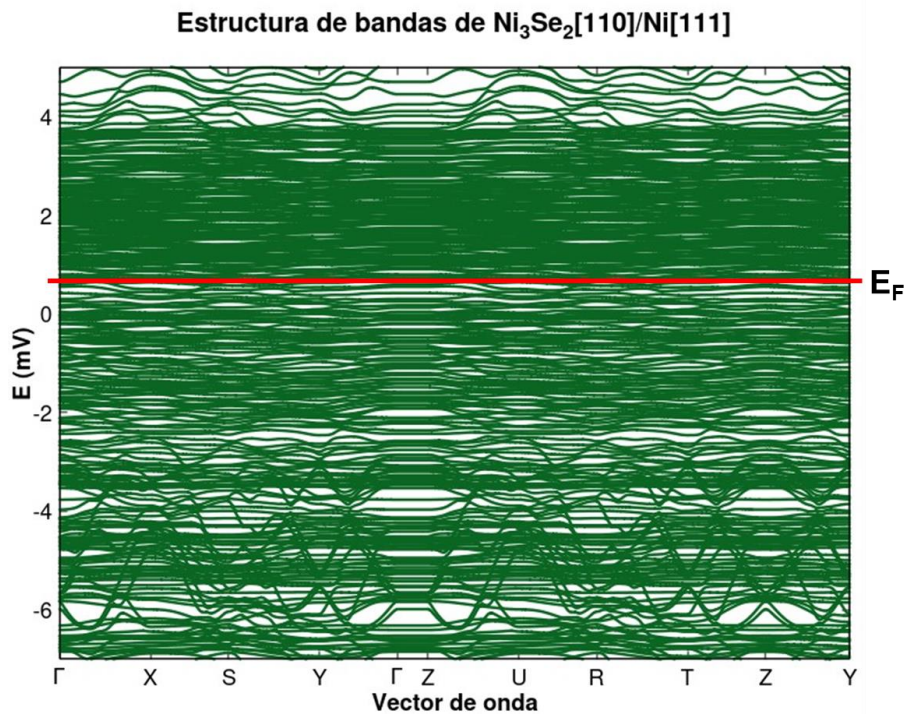
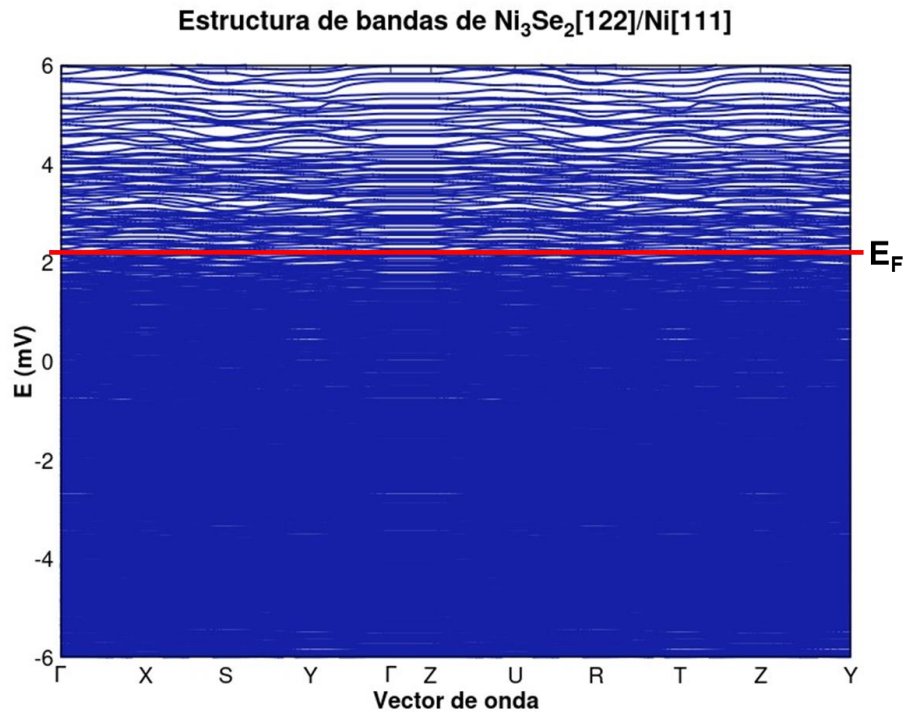


Figura 43. Estructura de bandas del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$ .



*Figura 44.* Estructura de bandas del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$ .

### Densidad de estados

A través de densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS), se estudiaron las contribuciones energéticas de los orbitales de Valencia del Ni y Se en las heteroestructuras de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$  (Figura 45a), y  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$  (Figura 45b).

En  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$ , el orbital  $\text{Ni}_{3d}$  presentó una mayor influencia en las contribuciones energéticas siendo similar a la densidad de estados total. Adicionalmente, los orbitales  $\text{Se}_{4p}$  y  $\text{Ni}_{4s}$  presentaron una ligera contribución energética alrededor de -5 eV. En el sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$ , el orbital  $\text{Ni}_{3d}$  también presentó una mayor influencia en las contribuciones energéticas que los demás orbitales de valencia. No obstante, alrededor de -10 eV y 0 eV, los orbitales  $\text{Se}_{4p}$  y  $\text{Ni}_{4s}$  presentan una ligera contribución en las transiciones energéticas.

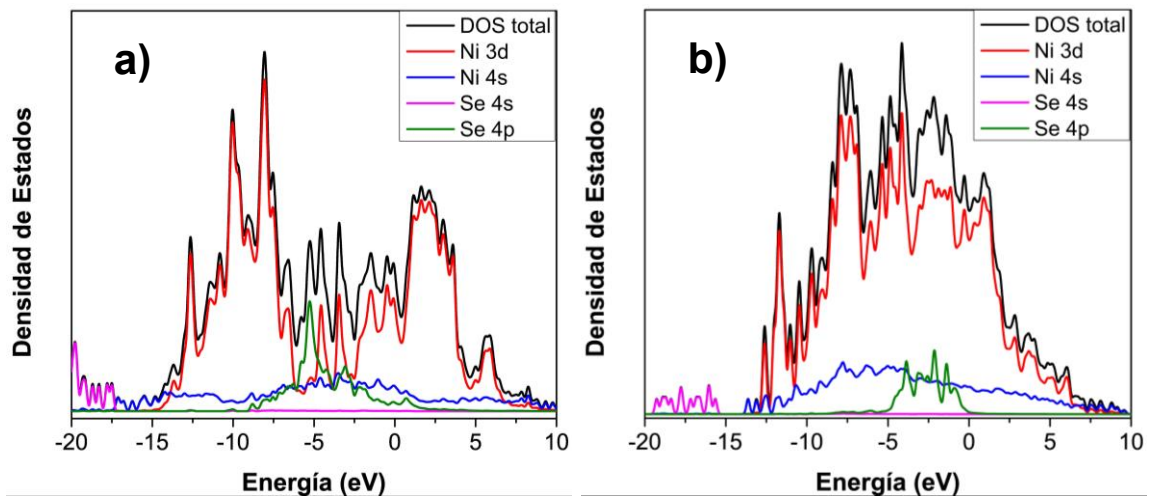


Figura 45. DOS y PDOS del a)  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$  y b)  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$ .



## CONCLUSIONES

Se logró obtener el sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  por el método de selenización a una temperatura de 550 °C y composiciones en peso Ni:Se de 1:1 (E12), 3:2 (E13), 7:3 (E14) y 4:1 (E15).

Se obtuvieron valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de -257 mV y 117.1 mV/dec para el sistema E12A, siendo mejores que los de los sistemas E13A y E14A. Cabe destacar que el sistema E15A presentó un valor de pendiente de Tafel menor que los sistemas E12A, E13A, y E14A. Con base en las pruebas de cronoamperometría y con un porcentaje de eficiencia de 91.12%, el sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  E12 presentó una mayor estabilidad frente a la reacción de evolución de hidrógeno comparado con los sistemas E13, E14, y E15.

Después de las pruebas cronoamperométricas, las propiedades electrocatalíticas reflejadas en los valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de los sistemas de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  E12D, E13D, E14D, y E15D, presentaron una mejoría comparada a los mismos sistemas antes de las pruebas cronoamperométricas. Lo anterior es atribuido a la inserción de átomos de oxígeno en la red cristalina del seleniuro de níquel en forma de selenito de níquel ( $\text{NiSeO}_3$ ). Con valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de -166.9 mV y -85.0 mV/dec, el sistema  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  E15D tuvo un mejor desempeño electrocatalítico que los sistemas  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  E12D, E13D y E14D.

De acuerdo con los valores de  $\Delta G_{\text{H}^*}$  obtenidos de manera teórica, los sistemas  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$ , y  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$  presentaron una mejor actividad catalítica que el  $\text{Ni}[111]$  frente a la reacción de evolución de hidrógeno esto al presentar un valor absoluto de  $\Delta G_{\text{H}^*}$  menor que el  $\text{Ni}[111]$ . Atribuido al valor negativo de  $\Delta G_{\text{H}^*}$  obtenido, el  $\text{Ni}[111]$  presenta una fuerte tendencia a la adsorción de  $\text{H}^*$  en su superficie.

Se determinaron los puntos de mayor influencia en la transferencia electrónica del  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$ , y  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$  por Densidad de Estados. El orbital  $\text{Ni}_{3d}$  fue el punto de mayor contribución en la transferencia electrónica en los dos sistemas, esto de acuerdo con la determinación computacional de su densidad de estados. Los sistemas  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[110]/\text{Ni}[111]$ , y  $\text{Ni}_3\text{Se}_2[122]/\text{Ni}[111]$  presentaron una naturaleza conductora, esto de acuerdo a la determinación computacional de su estructura de bandas.

# **ANEXOS**

**Comparativo de los valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel en los sistemas de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF E12, E13, E14, y E15, antes y después de las pruebas cronoamperométricas.**

*Tabla 10.* Valores de a) sobrepotencial medido a 10 mA/cm<sup>2</sup> y b) pendiente de Tafel de los sistemas Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF 1:1 Ni:Se (E12), 3:2 Ni:Se (E13), 7:3 Ni:Se (E14), y 4:1 Ni:Se (E15) para HER en KOH 1.0 M, antes y después de pruebas cronoamperométricas.

a)	$\eta$ (mV a 10 mA/cm <sup>2</sup> )	
	Antes	Después
E12	<b>-257.1</b>	<b>-179.2</b>
E13	-414.5	-202.7
E14	-346.5	-190.7
E15	-331.5	<b>-166.9</b>
NF	<b>-369.9</b>	

b)	Pendiente de Tafel (mV/dec)	
	Antes	Después
E12	<b>117.1</b>	<b>100.0</b>
E13	143.2	107.9
E14	170.8	103.7
E15	<b>106.3</b>	<b>85.0</b>
NF	<b>114.7</b>	

### Espectroscopia Raman

Se analizó una mezcla de fases de seleniuro de níquel no reportada en la literatura (E7), donde en la *Figura 46* se observa el espectro Raman del sistema NiSe-Ni<sub>6</sub>Se<sub>5</sub>-Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF. Se identificaron los modos vibracionales T<sub>g</sub> y A<sub>g</sub> (145.3 cm<sup>-1</sup>, 223.4 cm<sup>-1</sup>, y 261.0 cm<sup>-1</sup>) características de los modos de estiramiento del par Se-Se, mientras que el modo vibracional E<sub>g</sub> (180.0 cm<sup>-1</sup>), es característico a la vibración de la red Ni-Se<sup>19</sup> y el modo vibracional LO (528.1 cm<sup>-1</sup>), característico del modo de un fonón longitudinal óptico de primer orden<sup>62</sup>. El modo vibracional de 1332.3 cm<sup>-1</sup> es correspondiente a la dispersión de dos fonones del óxido de níquel (2P NiO)<sup>55</sup>. La presencia de NiO es debida a la oxidación de la esponja de níquel en la superficie provocada por la radiación láser usada en las mediciones<sup>19</sup>.

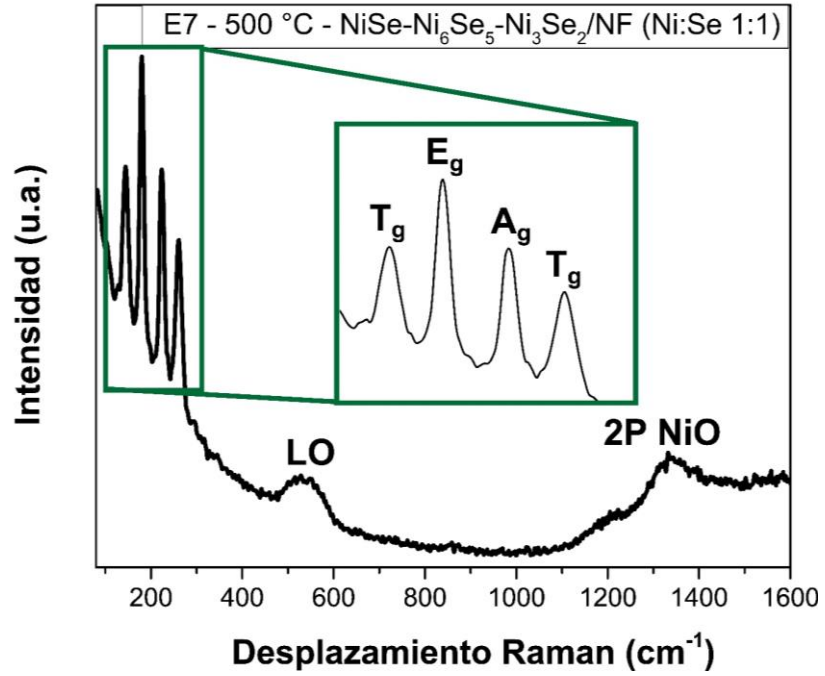


Figura 46. Espectro Raman del sistema NiSe-Ni<sub>6</sub>Se<sub>5</sub>-Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF usando un láser de  $\lambda = 780$  nm.

### Efecto del tiempo de reacción en el desempeño electrocatalítico de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF frente a la reacción de evolución de hidrógeno

Con el propósito de conocer el efecto del tiempo de reacción en el desempeño electrocatalítico de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF frente a la HER, se evaluaron los sistemas de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF con una relación en peso Ni:Se 3:2, obtenidos a una temperatura máxima de reacción de 550 °C y tiempos de reacción de 60 minutos y 180 minutos. El sobrepotencial de los sistemas, aplicados en la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino fue evaluado mediante Voltamperometría de Barrido Lineal (Figura 47). Todos los valores de sobrepotencial fueron evaluados a una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

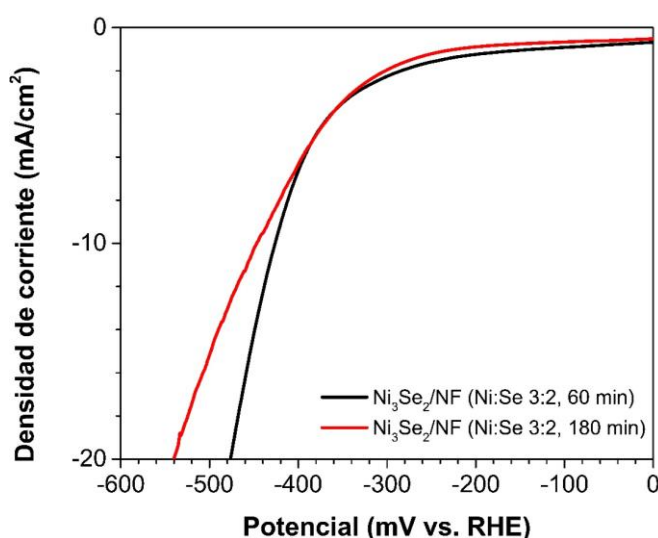
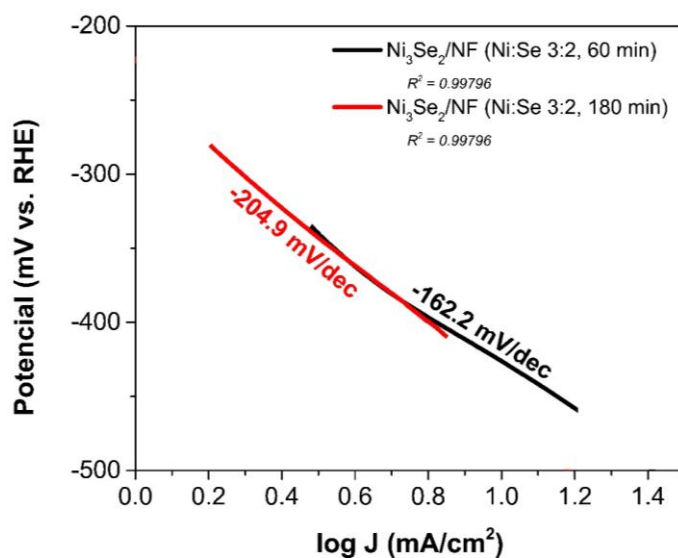


Figura 47. Curvas de polarización para HER en KOH 1.0 M de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF (Ni:Se 3:2) a 5 mV/s.

El sistema de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF obtenida en un tiempo de reacción de 180 minutos presentó un valor de sobrepotencial de -452 mV, mientras que el sistema de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/NF obtenida en un tiempo de reacción de 60 minutos, presentó un valor de -430 mV. El sistema obtenido en un menor tiempo de reacción presentó un valor de sobrepotencial menor que el de mayor tiempo de reacción, esto probablemente causado por la sobresaturación de Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> soportado en la esponja de níquel, disminuyendo la cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo la HER.

La cinética electroquímica para los sistemas los sistemas de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  con una relación en peso Ni:Se 3:2, obtenidos a una temperatura máxima de reacción de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y tiempos de reacción de 60 minutos y 180 minutos, fue evaluada a través del análisis de la pendiente de Tafel (*Figura 48*). El sistema de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  obtenido en un tiempo de reacción de 180 minutos presentó un valor de pendiente de Tafel de  $204.9\text{ mV/dec}$ , mientras que el sistema de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  obtenido en un tiempo de reacción de 60 minutos, presentó un valor de  $162.2\text{ mV/dec}$ .

*Figura 48.* Pendientes de Tafel para HER en KOH 1.0 M de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$  (Ni:Se 3:2).



El sistema obtenido a un menor tiempo de reacción presentó un valor de pendiente de Tafel menor que el sistema obtenido a un mayor tiempo de reacción, esto debido probablemente por la sobresaturación de  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  soportado en la esponja de níquel, donde conforme pasando el tiempo, se acumula el seleniuro de níquel en la superficie de la esponja. Debido a estos factores, la cantidad de sitios activos disponibles para llevar a cabo la reacción electroquímica pueden ser menores.

## Análisis computacional de propiedades electrónicas del Ni<sup>0</sup>, NiSe<sub>2</sub>, NiSe y Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> por DFT

Buscando descubrir las propiedades químicas y electrónicas del níquel metálico (Ni<sup>0</sup>), y seleniuro de níquel en sus fases, cúbica (NiSe<sub>2</sub>), hexagonal (NiSe), y trigonal (Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>), se llevó a cabo el análisis de la estructura de bandas y densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de las celdas unitarias de cada una de las fases, al igual que los orbitales de valencia del níquel y selenio mediante el método de DFT a través del programa SIESTA 3.2.

La estructura de bandas tiene la función de describir el tipo de material en el punto de vista de las propiedades electrónicas (metal, semimetal, semiconductor, o aislante). Se llevó a cabo el análisis de este parámetro en las especies de Ni<sup>0</sup> (Figura 49), NiSe (Figura 50), NiSe<sub>2</sub> (Figura 51) y Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> (Figura 52).

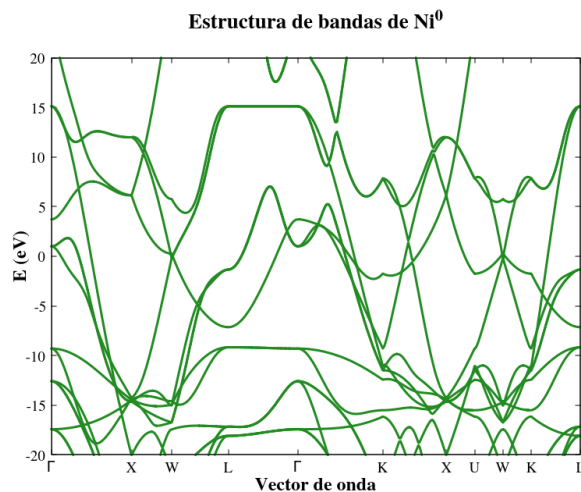


Figura 49. Estructura de bandas del Ni<sup>0</sup> cúbico FCC.

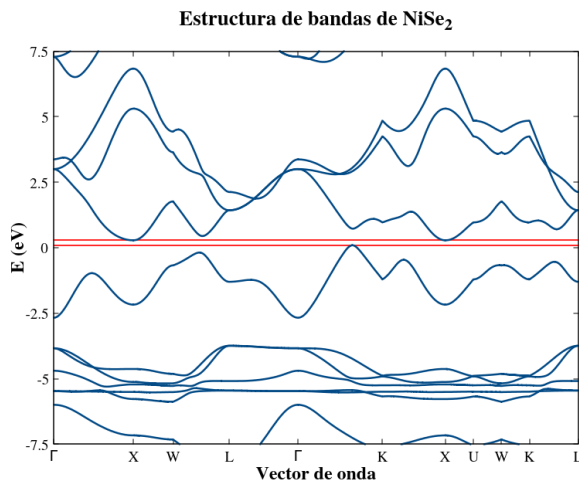


Figura 50. Estructura de bandas del NiSe<sub>2</sub> cúbico.

Figura 51. Estructura de bandas del NiSe hexagonal.

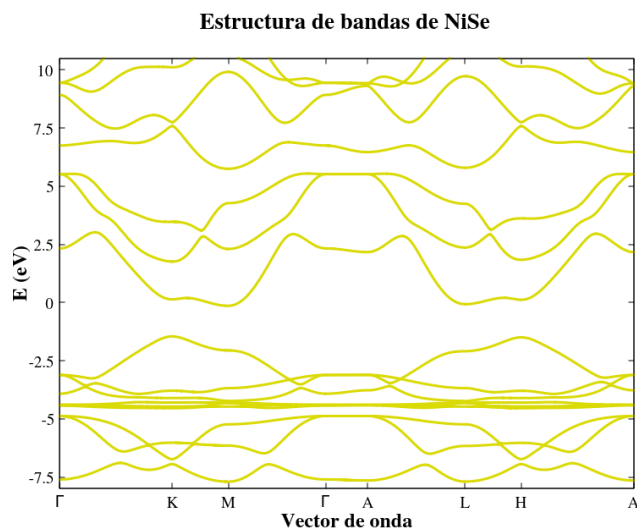
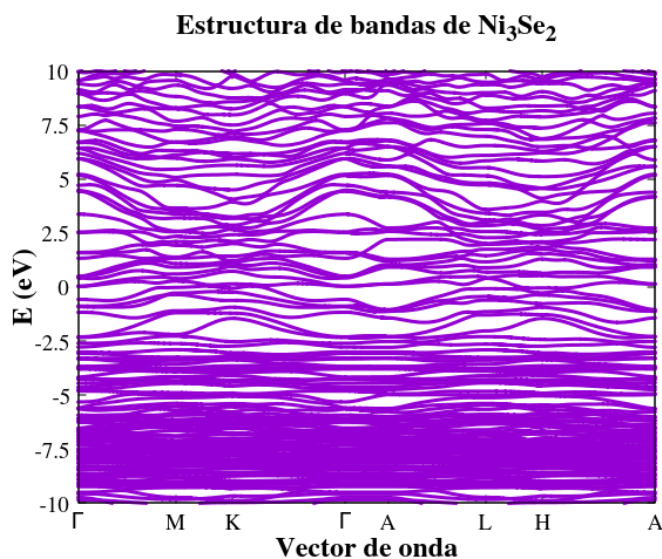


Figura 52. Estructura de bandas del Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> trigonal.



El Ni<sup>0</sup> presentó un carácter metálico, eso al tener todas sus bandas completamente ocupadas alrededor de su nivel de Fermi, además de no tener brechas de energía cercanas. El NiSe<sub>2</sub>, presentó una brecha de energía de aproximadamente 0.1 eV, propiedad característica de semiconductores. El NiSe presentó una brecha de energía de aproximadamente 1.2 eV, siendo esta una fase con propiedades semiconductoras. El Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> tiene un comportamiento característico de un semimetal conductor, esto al no contar con una brecha de energía cercana.

Cabe destacar que las brechas de banda experimentales para NiSe<sub>2</sub> y NiSe ya han sido reportadas en literatura, con valores de 0.24 eV<sup>63</sup> y 1.5 eV<sup>64</sup>, respectivamente.



Con el propósito de estudiar las contribuciones energéticas de los orbitales de Valencia de las diferentes fases, se estudió la densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) del níquel metálico  $\text{Ni}^0$  (Figura 52), y seleniuro de níquel en sus fases, cúbica  $\text{NiSe}_2$  (Figura 53), hexagonal  $\text{NiSe}$  (Figura 54), y trigonal  $\text{Ni}_3\text{Se}_2$  (Figura 55).

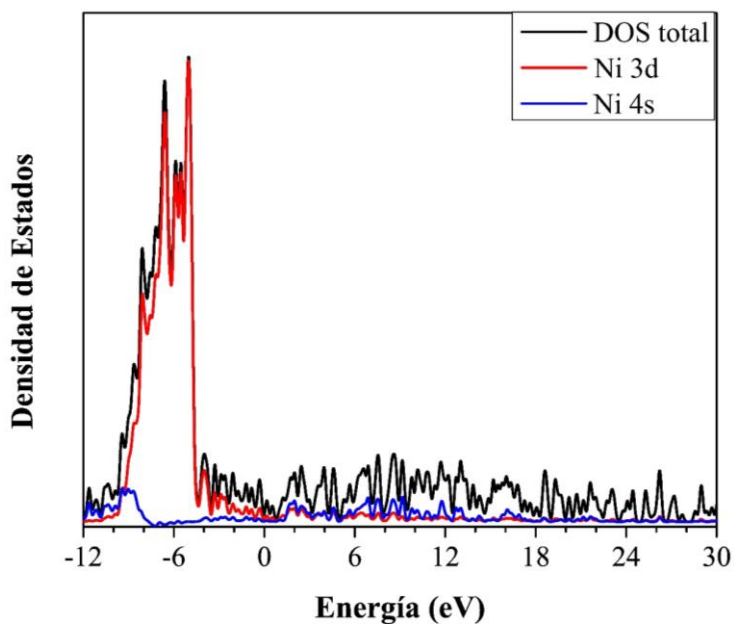


Figura 53. Densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de bandas del  $\text{Ni}^0$  cúbico FCC.

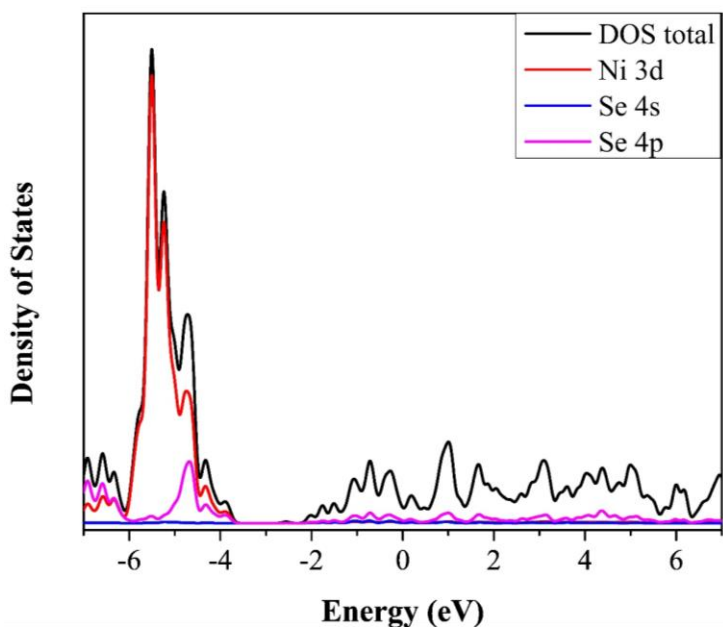


Figura 54. Densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de bandas del  $\text{NiSe}_2$  cúbico.

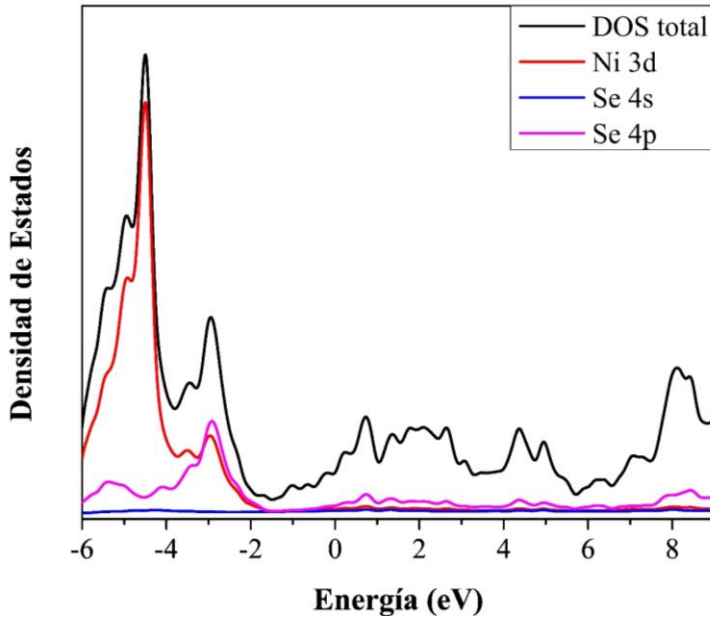


Figura 55. Densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de bandas del NiSe hexagonal.

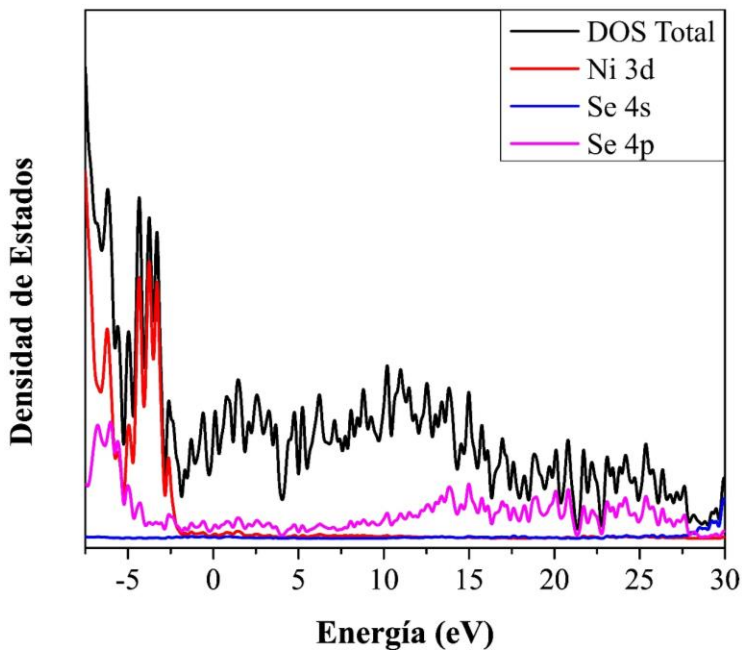


Figura 56. Densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de bandas del Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> trigonal.

El orbital 3d del níquel influye de manera mayoritaria en la transferencia electrónica del Ni<sup>0</sup>, NiSe<sub>2</sub>, NiSe y Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, sin embargo, en las fases cúbica (NiSe<sub>2</sub>) y hexagonal (NiSe) de seleniuro de níquel, hay una ligera contribución del orbital 4p del selenio. Esta misma contribución también puede ser observada en la fase trigonal (Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>), sin embargo, es menor que en NiSe<sub>2</sub> y NiSe.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chi Y, Yu H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*. 2018;39(3):390–4.
2. Cipriani G, Di Dio V, Genduso F, La Cascia D, Liga R, Miceli R, et al. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(16):8482–94.
3. Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today*. 2009;139(4):244–60.
4. Grimes CA, Varghese OK, Ranjan S. Hydrogen Production By Water Electrolysis. In: Grimes CA, Varghese OK, Ranjan S, editors. *Hydrogen Generation by Water Splitting: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. 1st ed. New York, USA: Springer; 2008. p. 35–113.
5. Shiva Kumar S, Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Mater Sci Energy Technol*. 2019;2(3):442–54.
6. Indra A, Menezes PW. Bifunctional nanocatalysts for water splitting and its challenges. In: Naushad M, Saravanan R, Raju K, editors. *Nanomaterials for Sustainable Energy and Environmental Remediation*. Elsevier; 2020. p. 59–95.
7. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(16):11053–77.
8. Mondal A, Vomiero A. 2D Transition Metal Dichalcogenides-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Adv Funct Mater*. 2022;32(52):2208994.
9. Zhai L, Lo TWB, Xu ZL, Potter J, Mo J, Guo X, et al. In Situ Phase Transformation on Nickel-Based Selenides for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Medium. *ACS Energy Lett*. 2020;5(8):2483–91.
10. Chaudhari NK, Jin H, Kim B, Lee K. Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting. *Nanoscale*. 2017;9(34):12231–47.

11. Wu X, Kang F, Duan W, Li J. Density functional theory calculations: A powerful tool to simulate and design high-performance energy storage and conversion materials. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2019;29(3):247–55.
12. Shakerzadeh E. Density Functional Theory Methods. In: Ciofani G, Mattoli V, editors. *Boron Nitride Nanotubes in Nanomedicine: A volume in Micro and Nano Technologies*. 1st ed. Norwich, USA: William Andrew; 2016. p. 59–77.
13. Kurth S, Marques MAL, Gross EKV. Density-Functional Theory. In: *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. 1st ed. Academic Press; 2005. p. 395–402.
14. Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem Soc Rev*. 2015;44(15):5148–80.
15. Rakov D, Sun C, Lu Z, Li S, Xu P. NiSe@Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Core-Shell Nanostructures as a Bifunctional Water Splitting Electrocatalyst in Alkaline Media. *Advanced Energy and Sustainability Research*. 2021;2(11):2100071.
16. Meng H, Zhang W, Ma Z, Zhang F, Tang B, Li J, et al. Self-Supported Ternary Ni-S-Se Nanorod Arrays as Highly Active Electrocatalyst for Hydrogen Generation in Both Acidic and Basic Media: Experimental Investigation and DFT Calculation. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(3):2430–41.
17. Zhang C, Du X, Wang Y, Han X, Zhang X. NiSe<sub>2</sub>@Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanorod on nickel foam as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(70):34713–26.
18. Li G, Feng S, Wang C, Deng P, Li J. Co-NiSe<sub>2</sub>/NF nanosheet for efficient hydrogen evolution reaction. *Catal Commun*. 2022;165:106443.
19. Briones-Martínez R, García-Gomez NA, Sepúlveda-Guzmán S, de la Parra-Arciniega SM, Sánchez EM. Self-supported Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> and Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> on Ni-foam: nanostructured arrays for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Nanoparticle Research*. 2020;22(12):356.

20. Shi X, Wang H, Kannan P, Ding J, Ji S, Liu F, et al. Rich-Grain-Boundary of Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> Nanowire Arrays as Multifunctional Electrode for Electrochemical Energy Storage and Conversion Applications. *J Mater Chem A Mater*. 2019;7(7):3344–52.
21. Yang J, Lei C, Wang H, Yang B, Li Z, Qiu M, et al. High-index faceted binary-metal selenide nanosheet arrays as efficient 3D electrodes for alkaline hydrogen evolution. *Nanoscale*. 2019;11(38):17571–8.
22. Ma X, Yang J, Xu X, Yang H, Peng C. NiSe/Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> on nickel foam as an ultra-high-rate HER electrocatalyst: common anion heterostructure with built-in electric field and efficient interfacial charge transfer. *RSC Adv*. 2021;11(55):34432–9.
23. Zhu J, Ni Y. Phase-controlled synthesis and the phasedependent HER and OER performances of nickel selenide nanosheets prepared by an electrochemical deposition route. *CrystEngComm*. 2018;20(24):3344–52.
24. He J, Tao J, Meng X, Dong Y, Zhang K, Sun L, et al. Effect of selenization time on the growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films obtained from rapid thermal processing of stacked metallic layers. *Mater Lett*. 2014;126:1–4.
25. Ma T, Yuan C, Jiang G, Liu W, Zhu C. Effect of selenization temperature on the crystalline and electrical properties of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> thin films obtained from rapid thermal process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015;26(11):8760–4.
26. Komarek KL, Wessely K. Die Systeme Nickel-Selen und Kobalt-Nickel-Selen. *Monatsh Chem*. 1972;103(4):923–33.
27. Tsuneda T. Quantum Chemistry. In: *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Tokyo, Japan: Springer Japan; 2014. p. 1–33.
28. Tsuneda T. Hartree–Fock Method. In: *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Tokyo, Japan: Springer Japan; 2014. p. 35–63.
29. Ross BO, Lindh R, Malmqvist PÅ, Veryazov V, Widmark PO. Hartree-Fock Theory. In: *Multiconfigurational Quantum Chemistry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. p. 43–58.

30. Tsuneda T. Kohn–Sham Method. In: *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Tokyo, Japan: Springer Japan; 2014. p. 79–99.
31. Young DC. Density Functional Theory. In: *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. 1st ed. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2001. p. 42–8.
32. Lewars EG. Density Functional Calculations. In: Lewars EG, editor. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 3rd ed. Ontario, Canada: Springer Cham; 2016. p. 483–563.
33. Askeland DR, Fulay PP, Wright WJ. Materiales electrónicos. In: *Ciencia e ingeniería de materiales*. 6th ed. Mexico City, Mexico: Cengage Learning; 2013. p. 719–66.
34. Hofmann P. Electronic Properties of Solids: Quantum Mechanical Approach. In: *Solid State Physics: An Introduction*. 2nd ed. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons; 2015. p. 91–130.
35. Hofmann P. Semiconductors. In: *Solid State Physics: An Introduction*. 2nd ed. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons; 2015. p. 131–58.
36. Bard AJ, Faulkner LR. Introduction and Overview of Electrode Process. In: Bard AJ, Faulkner LR, editors. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Austin, TX, USA: John Wiley & Sons; 2001. p. 1–43.
37. Lefrou C, Fabry P, Poignet JC. Basic notions. In: Lefrou C, Fabry P, Poignet JC, editors. *Electrochemistry*. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2012. p. 1–50.
38. Skoog DA, James Holler F, Nieman TA. Introducción a la química electroanalítica. In: Skoog DA, James Holler F, Nieman TA, editors. *Principios de análisis instrumental*. 5th ed. Madrid, España: McGraw-Hill; 2001. p. 608–35.
39. Zhao T, Wang Y, Karuturi S, Catchpole K, Zhang Q, Zhao C. Design and operando/in situ characterization of precious-metal-free electrocatalysts for alkaline water splitting. *Carbon Energy*. 2020;2(4):582–613.

40. Zhai W, Ma Y, Chen D, Ho JC, Dai Z, Qu Y. Recent progress on the long-term stability of hydrogen evolution reaction electrocatalysts. *InfoMat.* 2022;4(9).
41. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. Fundamental Properties of X-rays. In: Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K, editors. *X-Ray Diffraction Crystallography*. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011. p. 1–20.
42. Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. Scattering and Diffraction. In: Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K, editors. *X-Ray Diffraction Crystallography*. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2011. p. 67–106.
43. Inkson BJ. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: Hübschen G, Altpeter I, Tschuncky R, Herrmann HG, editors. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Woodhead Publishing; 2016. p. 17–43.
44. Skoog DA, James Holler F, Nieman TA. Espectrometría atómica de rayos X. In: Skoog DA, James Foller F, Nieman TA, editors. *Principios de Análisis Instrumental*. 5th ed. Madrid, España: McGraw-Hill; 2001. p. 291–317.
45. Yadav LDS. Raman Spectroscopy. In: *Organic Spectroscopy*. 1st ed. Dordrecht: Springer Netherlands; 2005. p. 107–32.
46. Skoog D, James Holler F, Nieman T. Espectroscopia Raman. In: Skoog D, James Holler F, Nieman T, editors. *Principios de Análisis Instrumental*. 5th ed. Madrid, España: McGraw-Hill; 2001. p. 463–80.
47. Skoog D, James Holler F, Nieman T. Caracterización de superficies por espectroscopia y microscopia. In: Skoog D, James Holler F, Nieman T, editors. *Principios de análisis instrumental*. 5th ed. Madrid, España: McGraw-Hill; 2001. p. 577–606.
48. Fahlman BD. Materials Characterization. In: *Materials Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2011. p. 585–667.
49. Bard AJ, Faulkner LR. Potential Sweep Methods. In: Bard AJ, Faulkner LR, editors. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Austin, TX, USA: John Wiley & Sons; 2001. p. 226–60.

50. Skoog DA, West DM, James Holler F, Crouch SR. Voltametría. In: Skoog DA, West DM, James Holler F, Crouch SR, editors. Fundamentos de química analítica. 9th ed. Mexico City, Mexico: Cengage Learning; 2015. p. 610–48.
51. Yu F, Yu L, Mishra IK, Yu Y, Ren ZF, Zhou HQ. Recent developments in earth-abundant and non-noble electrocatalysts for water electrolysis. *Materials Today Physics*. 2018;7:121–38.
52. Franklin RK, Martin SM, Strong TD, Brown RB. Chemical and Biological Systems: Chemical Sensing Systems for Liquids. In: Elmquist RE, Hartland A, editors. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier; 2016. p. 14–5.
53. Patnaik P. Nickel Oxide. In: McComb K, editor. Handbook of Inorganic Chemicals. New York, USA: McGraw-Hill; 2003. p. 619–20.
54. Wang F, Li Y, Shifa TA, Liu K, Wang F, Wang Z, et al. Selenium-Enriched Nickel Selenide Nanosheets as a Robust Electrocatalyst for Hydrogen Generation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016;55(24):6919–24.
55. Burmistrov I, Agarkov D, Tartakovskii I, Kharton V, Bredikhin S. Performance Optimization of Cermet SOFC Anodes: An Evaluation of Nanostructured NiO. *ECS Trans*. 2015;68(1):1265–74.
56. Huo H, Zhao Y, Xu C. 3D Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanosheet arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitor and non-enzymatic glucose detection. *J Mater Chem A Mater*. 2014;2(36):15111.
57. Peercy PS. Raman spectrum of NaH<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Opt Commun*. 1970;2(6):270–2.
58. Lai W, Ge L, Li H, Deng Y, Xu B, Ouyang B, et al. In situ Raman spectroscopic study towards the growth and excellent HER catalysis of Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> heterostructure. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(53):26861–72.
59. Xu R, Wu R, Shi Y, Zhang J, Zhang B. Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> nanoforest/Ni foam as a hydrophilic, metallic, and self-supported bifunctional electrocatalyst for both H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> generations. *Nano Energy*. 2016;24:103–10.



60. Zhao Y, Cui M, Zhang B, Wei S, Shi X, Shan K, et al. One-step Sintering Synthesis of Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>-Ni Electrode with Robust Interfacial Bonding for Ultra-stable Hydrogen Evolution Reaction. *Small Methods*. 2024;
61. Ballantine DS, Martin SJ, Ricco AJ, Frye GC, Wohltjen H, White RM, et al. Materials Characterization. In: Levy M, Stern R, editors. *Acoustic Wave Sensors*. Elsevier; 1997. p. 150–221.
62. Feng C, Jin Z, Zhang M, Wang ZS. Nanocomposites of nickel selenide supported on cube-shaped lidless graphitic boxes as efficient counter electrodes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*. 2018;281:237–45.
63. Reyes-Retana JA, Naumis GG, Cervantes-Sodi F. Centered Honeycomb NiSe<sub>2</sub> Nanoribbons: Structure and Electronic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(6):3295–304.
64. Ghobadi N, Akbari Badakhshan T. Shapes alteration and optical band gap controlling in NiSe nanostructure thin films with deposition temperature changing. *Optik (Stuttg)*. 2015;126(23):4557–60.