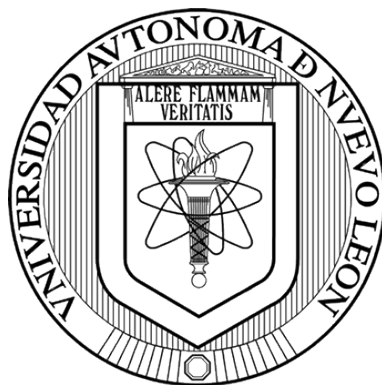


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Influencia de hidróxidos de Ni y Co en el desempeño electroquímico de electrocatalizadores bifuncionales basados en seleniuro de níquel para la producción de hidrógeno y oxígeno verde

Por

M.C. Francisco Javier García Partida

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

Noviembre, 2025

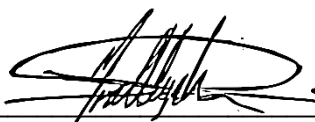
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:

Influencia de hidróxidos de Ni y Co en el desempeño electroquímico de electrocatalizadores bifuncionales basados en seleniuro de níquel para la producción de hidrógeno y oxígeno verde

Aprobación de tesis:



Dra. Nora Aleyda García Gómez

Presidente

Dra. Yolanda Peña Méndez

Secretario

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Vocal

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón

Vocal

Dra. María Fernanda Retana Betancourt

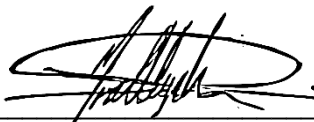
Vocal

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Subdirector del Posgrado en Ciencias

Influencia de hidróxidos de Ni y Co en el desempeño electroquímico de electrocatalizadores bifuncionales basados en seleniuro de níquel para la producción de hidrógeno y oxígeno verde

Revisión de la tesis:



Dra. Nora Aleyda García Gómez

Asesora

Dra. Yolanda Peña Méndez

Comité tutorial

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Comité tutorial

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón

Comité tutorial

Dra. María Fernanda Retana Betancourt

Comité tutorial

Dr. Tomás Constantino Hernández Garcia

Comité tutorial

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Subdirector del Posgrado en Ciencias

A mi familia

Con dedicación especial a mi familia, quienes siempre estuvieron ahí para mí en cada momento, incluso cuando yo mismo dudé. Gracias por alentarme en cada etapa y por brindarme siempre su apoyo y amor incondicional.

A Dios, por bendecirme con esta maravillosa oportunidad, por tomar mi mano cuando más lo necesité a través de las increíbles personas que me rodean, por llenar mis días de nuevas enseñanzas y por no dejarme rendir.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt) por la beca otorgada, a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones y equipos prestadas para realizar esta tesis.

A mi directora de tesis, la Dra. Nora A. García Gómez, por su confianza al permitirme formar parte de su grupo de investigación y brindarme la oportunidad de realizar este proyecto, aun cuando las circunstancias no eran las más favorables. Le agradezco profundamente su apoyo, su guía y la confianza que depositó en mí a lo largo de este camino.

Al Dr. Ricardo Briones aka Monster, por no solo brindarme su amistad, tiempo y consejo sino también por compartirme su conocimiento y apoyo para la resolución de este proyecto, por guiarme, escucharme y resolver siempre mis dudas y curiosidades.

A mis amigos y compañeros por todos esos momentos divertidos y de estrés que pasamos, especialmente a mi mejor amigo Edgar Ferreira quien siempre está ahí cuando es necesario, por ser un gran amigo, un gran apoyo y cómplice, por darme la mano cuando yo mismo no creí en mí, por esas palabras de aliento y sus regaños y por ayudarme a reencontrar la confianza en mí mismo. A mis amigos Roberto, Carlos, Arturo, Hugo y Mayela, gracias por estar presentes cuando necesité un desahogo, por su amistad genuina y por recordarme que los logros se disfrutan más cuando se comparten.

A mis padres Enrique García y Nadia Partida, quienes siempre estuvieron ahí durante todo el camino, dándome ese empujón cuando estaba atascado por darme ese aliento cuando más lo necesité, por su infinita paciencia y amor, por ser siempre los que están al pie del cañón.

a mi hermano Yael García por todo, por siempre creer en mí, por las alegrías compartidas y por tu apoyo incondicional en cada paso de este camino y todos aquellos que decida tomar. Gracias por tu fe en mí, por ser mi cómplice y aliento en todo proyecto, por compartir la misma neurona y siempre estar ahí pese a la distancia.

A mi esposa Sonia García por ser mi faro en los tiempos difíciles y mi impulso en los días de duda. Gracias por caminar a mi lado con amor, por inspirarme a ser mejor, por apoyarme en cada aspecto de mi vida profesional y personal, por ser una inspiración y motivo de siempre seguir adelante y perseguir mis sueños, por permitirme compartir esta vida a su lado y sobre todo por siempre confiar en mí.

No hay palabras para expresar cuánto los amo ni cuán agradecido estoy con Dios y con la vida por haberme permitido crecer junto a una familia y unos amigos tan maravillosos. Gracias a Dios por todas las bendiciones y aprendizajes que me ha dado, por guiarme y protegerme en los momentos difíciles y por todas estas maravillosas personas que me rodean.

Resumen

Francisco Javier García Partida

Fecha graduación: Diciembre 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Influencia de hidróxidos de Ni y Co en el desempeño electroquímico de electrocatalizadores bifuncionales basados en seleniuro de níquel para la producción de hidrógeno y oxígeno verde

Número de páginas: 45

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Área de estudio: Química de los materiales

Propósito y método del estudio: Con el fin de mejorar el rendimiento de las reacciones involucradas en la hidrólisis del agua, resulta fundamental el uso de electrocatalizadores, ya que estos disminuyen la energía requerida para llevar a cabo la separación electroquímica del agua. Atendiendo esta necesidad, el presente trabajo aborda la incorporación de hidróxidos de níquel y cobalto en conjunto con distintas fases de seleniuro de níquel, soportado en una esponja de níquel, con el propósito de producir y caracterizar electrocatalizadores bifuncionales para las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno (HER y OER), para su síntesis se llevaron a cabo distintos procesos, como lo son hidrotérmal, sublimación y solvotérmal. Posteriormente los materiales sintetizados fueron caracterizados estructural, morfológica y electroquímicamente mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal, Tafel, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia.

Conclusiones y contribuciones: se logró la síntesis de los electrocatalizadores bifuncionales: NiSe₂-OH/NF, NiSe-OH/NF y Ni₃Se₂-OH/NF, así como sus contrapartes sin hidróxido: NiSe₂/NF, NiSe/NF y Ni₃Se₂/NF. El electrodo NiSe-OH/NF presentó un sobrepotencial de 177 mV para OER y de 169 mV para HER para producir una densidad de corriente de 10 mA cm⁻², en comparación con su contraparte sin Ni(OH)₂, el sobrepotencial

para HER disminuyó 20 mV y para OER se reduce casi a la mitad. Evidenciando una mejora sustancial en la cinética del proceso de evolución de oxígeno, conocido por ser el cuello de botella para la electrolisis del agua. Asimismo, el electrodo se mantuvo más del 95% de su eficiencia durante 24 horas de operación continua, demostrando una notable estabilidad y un desempeño catalítico extraordinario.

Índice

| | |
|--|----|
| Índice | IX |
| Lista de Figuras..... | xi |
| I. Introducción | 1 |
| Antecedentes | 3 |
| II. Aportación científica | 11 |
| III. Hipótesis | 11 |
| IV. Objetivos..... | 11 |
| Objetivo general..... | 11 |
| Objetivos específicos | 11 |
| V. Materiales y metodos..... | 12 |
| Reactivos..... | 12 |
| Preparación de las muestras | 13 |
| Síntesis de Ni(OH) ₂ /NF | 13 |
| Síntesis de Ni(OH) ₂ -Co(OH) ₂ /NF | 13 |
| Síntesis de Ni ₃ Se ₂ -OH/NF y Ni ₃ Se ₂ /NF | 14 |
| Síntesis de NiSe-OH/NF y NiSe/NF..... | 14 |
| Síntesis de NiSe ₂ -OH/NF y NiSe ₂ /NF | 14 |

| | |
|----------------------------------|----|
| Caracterización | 15 |
| Mediciones electroquímicas | 15 |
| Disposición de residuos | 16 |
| VI. Resultados y discusión | 17 |
| VII. Conclusiones..... | 36 |
| VIII. Referencias | 38 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 Esquema separación del agua por electrólisis | 4 |
| Figura 2 Difractograma de una esponja de níquel después del lavado. | 18 |
| Figura 3 Difractogramas de a)Ni(OH) ₂ /NF y b) Ni(OH) ₂ -Co(OH) ₂ /NF | 20 |
| Figura 4 Micrografías de Ni(OH) ₂ -Co(OH) ₂ /NF..... | 21 |
| Figura 5 Difractogramas de (A)NiSe ₂ /NF, (B)NiSe ₂ -OH/NF, (C)NiSe/NF, (D)NiSe- OH/NF, (E)Ni ₃ Se ₂ /NF, (F)Ni ₃ Se ₂ -OH/NF | 24 |
| Figura 6 Micrografías SEM de (a)NiSe ₂ /NF, (b)NiSe ₂ -OH/NF, (c)NiSe/NF, (d)NiSe- OH/NF, (e)Ni ₃ Se ₂ /NF, (f)Ni ₃ Se ₂ -OH/NF..... | 26 |
| Figura 7 a)Curvas LSV y b)pendientes de Tafel de los materiales NiSe ₂ /NF, NiSe ₂ - OH/NF, NiSe/NF, NiSe-OH/NF, Ni ₃ Se ₂ /NF, Ni ₃ Se ₂ -OH/NF para la reacción de OER..... | 28 |
| Figura 8 a)Curvas LSV y b)pendientes de Tafel de los materiales NiSe ₂ /NF, NiSe ₂ - OH/NF, NiSe/NF, NiSe-OH/NF, Ni ₃ Se ₂ /NF, Ni ₃ Se ₂ -OH/NF para la reacción de HER..... | 30 |
| Figura 9 Diagrama de Nyquist de los electrocatalizadores NiSe ₂ /NF, NiSe ₂ -OH/NF, NiSe/NF, NiSe-OH/NF, Ni ₃ Se ₂ /NF, Ni ₃ Se ₂ -OH/NF para a)OER y b)HER | 32 |
| Figura 10 LSV de los ciclos 1 y 500 de NiSe ₂ -OH/NF, NiSe-OH/NF, Ni ₃ Se ₂ -OH/NF . | 33 |
| Figura 11 Cronoamperograma de los materiales los electrocatalizadores NiSe ₂ -OH/NF, NiSe-OH/NF, Ni ₃ Se ₂ -OH/NF a 1.6V para a)OER y b)HER..... | 34 |

I. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es un gas versátil con una amplia variedad de aplicaciones industriales y tecnológicas, presentes en sectores como la industria química y de refinación, tratamiento de metales, manufactura de componentes electrónicos, procesamiento de alimentos, medicina, transporte y almacenamiento de energía, particularmente el uso de hidrógeno como almacenamiento energético representa una alternativa a los sistemas de almacenamiento electroquímico convencionales, ya que permite la conversión de energía eléctrica en hidrógeno mediante procesos electroquímicos controlados. Esta característica lo hace especialmente adecuado para almacenar y transportar energía de fuentes renovables intermitentes como lo son la solar y la eólica. Por ello el hidrógeno se ha consolidado como componente clave dentro de la transición energética global^[1].

La energía almacenada puede recuperarse mediante el uso de hidrógeno como combustible en motores de combustión interna, turbinas o celdas de combustible, siendo estas últimas, significativamente más eficientes que los métodos tradicionales de combustión^[2-5].

Sin embargo, en la actualidad, el H₂ es mayormente obtenido a través del reformado catalítico del petróleo, proceso que genera emisiones de gases nocivos y de efecto invernadero, además de producir H₂ de baja pureza. La electrólisis del agua ha sido usada como una vía alterna para la obtención de H₂, donde el agua sufre una ruptura electroquímica, obteniendo H₂ y O₂ como productos, por ello entre los métodos existentes para la producción de hidrógeno, la electrólisis del agua se considera una de las

alternativas más prometedoras, principalmente debido a la abundancia del recurso hídrico y a la ausencia de subproductos contaminantes.

Tradicionalmente, los óxidos de metales nobles como IrO₂ y RuO₂ han mostrado la mayor eficiencia catalítica para la OER gracias a su excelente estabilidad y baja sobrepotencial, alcanzando valores cercanos a 300 mV a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² [6]. Sin embargo, la escasez y elevado costo de metales como el iridio y el rutenio limitan la viabilidad comercial de esta tecnología para la producción masiva de hidrógeno verde. En consecuencia, el desarrollo de electrocatalizadores económicos, abundantes y altamente activos se mantiene como uno de los principales retos en el campo.

Durante las últimas décadas, se ha dedicado un esfuerzo significativo al diseño de electrocatalizadores eficientes con materiales abundantes en la corteza terrestre y económicamente viables. Una gran parte de esta investigación se ha centrado en compuestos de metales de transición, especialmente aquellos pertenecientes al mismo grupo del platino debido a su actividad electrocatalítica intrínseca. Diversos estudios basados en metales no preciosos como alternativas prometedoras dentro de los cuales destacan calcogenuros de metales en transición^[7,8] incluyendo sulfuros^[12,13], seleniuros^[9-11] y fosfuros^[12,13]. Dentro de los cuales los seleniuros han recibido una creciente atención gracias a su baja resistividad eléctrica intrínseca, la cual favorece la cinética de transferencia de carga. En años recientes se ha impulsado el desarrollo de celdas de combustible enfocados en el uso de membranas de intercambio aniónico (MEAFC) en lugar de membranas de intercambio protónico (PEMFC). Esta tecnología permitirá disminuir sustancialmente el costo de los dispositivos, al reemplazar los costosos catalizadores del grupo del platino en ambos electrodos de MEAFC por catalizadores de

metales de transición. Mientras que los catalizadores basados en platino dominan en rendimiento en las celdas de combustible PEMFC, en las MEAFC no dependen de metales nobles como el Pt o Pd debido a su ambiente menos corrosivo. Además que, un número sustancial de catalizadores de metales de transición demuestran una mayor actividad de reducción de oxígeno en electrolitos alcalinos^[14,15]. Dentro de estas opciones se encuentran los compuestos basados en cobalto^[16,17], níquel^[18-22] y hierro^[18,23,24] los cuales han demostrado resultados particularmente relevantes.

Con el objetivo de mejorar el desempeño electrocatalítico de los catalizadores, se han explorado diversas estrategias para soportar estos materiales sobre sustratos conductores tales como nanotubos de carbono^[18,25], tela de carbono^[26], láminas de oro^[27] y esponja de níquel^[22,24,28], estos soportes no solo mejoran la conductividad eléctrica del material catalítico, sino que también incrementan el área catalítica activa y el número de sitios activos expuestos, además las estructuras tridimensionales mejoran drásticamente el transporte de masa, permitiendo que el electrolito fluya fácilmente y que las burbujas de gas se liberen sin bloquear la superficie del catalizador^[29]. Paralelamente, se han desarrollado y estudiado diferentes rutas de síntesis y deposición como crecimiento hidrotérmal, deposición electroquímica, y selenización con el propósito de controlar la morfología, el tamaño de grano y la estructura cristalina, factores que influyen directamente en la actividad catalítica.^[30]

Antecedentes

El proceso de división del agua comprende dos semirreacciones: la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en el cátodo y la reacción de evolución de oxígeno (OER)

en el ánodo (Figura 1). Esta última es ampliamente reconocida como el paso limitante del proceso, ya que implica cuatro pasos de transferencia acoplada protón-electrón bajo condiciones alcalinas, lo que requiere la aplicación de un elevado potencial anódico^[31-33].

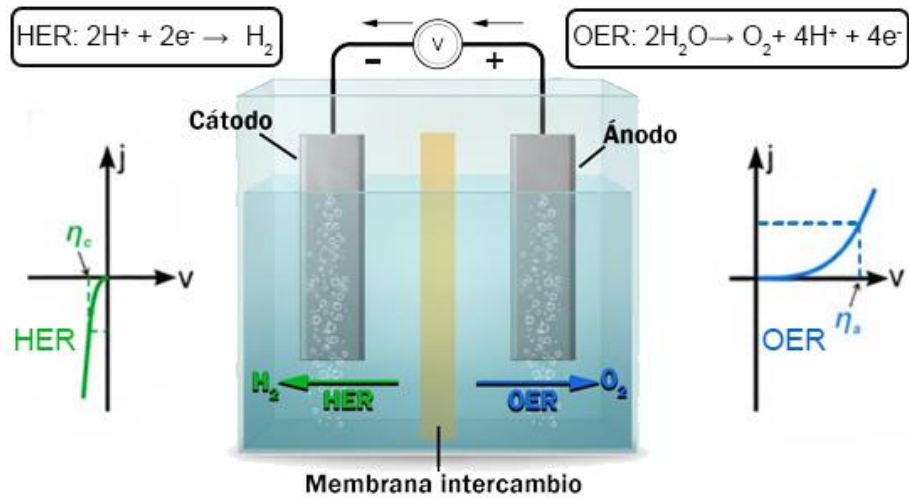
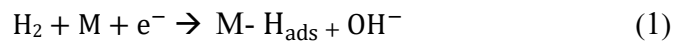


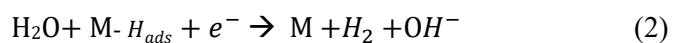
Figura 1 Esquema separación del agua por electrólisis

En un medio alcalino, la reacción HER involucra la transferencia de 2 electrones, el mecanismo se divide en los siguientes pasos: Primero Paso Volmer (adsorción de H), es donde una molécula de agua del electrolito reacciona con un sitio activo de la superficie del catalizador (M) y un electrón. Esto rompe la molécula de agua formando un hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador (M- H_{ads}) liberando un ion OH⁻. Como se observa en la ecuación 1.



Una vez que el H está adsorbido lo siguiente es la liberación de H₂, esto puede ocurrir de 2 maneras, el primero es el paso Heyrovsky (ecuación 2), donde el H_{ads} reacciona con

otra molécula de agua y un segundo electrón. Esta reacción libera una molécula de H₂ gaseoso y un ion OH⁻. Esta ruta es común cuando la cobertura de H_{ads} en la superficie es baja. La segunda posible ruta es el paso Tafel (ecuación 3), lo que ocurre es que 2 H_{ads} en sitios catalíticos cercanos interactúan entre sí para recombinarse y producir H₂ gaseoso y liberar los 2 sitios catalíticos.^[34]



Diversos estudios han demostrado el sobresaliente desempeño de los seleniuros de níquel como electrocatalizadores para OER. Por ejemplo, Huang et al. sintetizaron un electrocatalizador bifuncional compuesto de estructuras tipo nanobosque de Ni₃Se₂ decoradas con óxido de grafeno reducido sobre esponja de níquel mediante un método hidrotermal, alcanzando un sobrepotencial de 292.6 mV para OER y 251.0 mV para HER a 10 mA cm⁻² en medio básico de 1.0 M KOH, la incorporación de una capa conductora intermedia favoreció la distribución del seleniuro, por lo que expuso una mayor superficie electroquímicamente activa ^[35]. De manera similar, Arabi et al. obtuvieron películas nanoporosas de NiSe por electrodeposición sobre varillas de grafito, logrando obtener un material con un sobrepotencial de 268 mV a 10 mA cm⁻². Este desempeño fue atribuido a la arquitectura nanoporosa bien definida, que proporciona una gran cantidad de sitios activos expuestos, junto con el efecto sinérgico entre los átomos de Ni y Se^[36]. Por su parte, Esmailzadeh et al. reportaron la síntesis de NiSe₂ y NiSe soportados en esponja de níquel mediante electrodeposición. Estos materiales exhibieron una excelente actividad catalítica, con sobrepotenciales de 235 mV y 287 mV a 10 mA cm⁻², respectivamente, en

1.0 M KOH, además de una notable estabilidad durante 500 ciclos^[37]. En conjunto, estos resultados ponen de manifiesto las sobresalientes propiedades catalíticas de los compuestos seleniuros de níquel, reafirmando su potencial como electrocatalizadores eficientes para OER.

Los seleniuros de níquel se han consolidado como electrocatalizadores bifuncionales de gran interés, demostrando alta actividad tanto para HER como para OER. Esta capacidad los posiciona ventajosamente frente a otros calcogenuros, como sulfuros y fosfuros. El origen de su desempeño superior radica en una combinación de factores: por un lado, la naturaleza metaloide del selenio optimiza la conductividad y la transferencia de carga; por otro, el níquel presenta una equilibrada energía de adsorción con el hidrógeno, destacando NiSe₂ (cúbica)^[38], NiSe (hexagonal)^[39] y Ni₃Se₂ (ortorrómbica)^[40]. Por lo que la exploración de catalizadores bifuncionales ha ido por el camino de la recombinación de materiales como diferentes seleniuros de metales de transición, siendo esta una estrategia efectiva para potenciar la actividad. Un ejemplo relevante es el trabajo de Zhang et al., quienes prepararon un nanoarreglo de CoSe₂@NiSe₂ crecido *in situ* sobre una esponja de níquel. El material se sintetizó mediante un proceso de 2 pasos: crecimiento hidrotérmico de un precursor del cobalto, seguido de una selenización que formó simultáneamente CoSe₂ y NiSe₂. Este catalizador compuesto exhibió una notable actividad tanto para HER como para OER, logrando obtener una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² con un sobre potencial de 162 y 235 mV para HER y OER respectivamente. Este desempeño se le es atribuido a la gran área superficial generada, en gran medida por el uso de un sustrato como la esponja de níquel, así como también a el efecto catalítico sinérgico de los materiales.^[41]

Otra área de investigación es la modificación de seleniuros de metales de transición.

Un trabajo relevante es el de He et al., quienes desarrollaron heteroestructuras de NiSe/Ni₃Se₂ dopadas con vanadio (VNS) crecidas in-situ sobre esponja de níquel mediante un método solvotérmico. La incorporación de vanadio indujo un cambio morfológico de partículas irregulares a nanohojuelas jerárquicas. Este cambio estructural, junto con la incorporación del vanadio, resultó en una mejora drástica del rendimiento catalítico. Específicamente, el material VNS-160 alcanzó una alta densidad de corriente de 100 mA cm⁻² con un bajo sobrepotencial de solo 175 mV en 1.0 M KOH para la reacción de HER, superando significativamente al material no dopado^[42]

Hu et al. fabricaron un catalizador 3D auto soportado combinando seleniuros de níquel con hidróxidos dobles laminares (LDH). Su material consistió en una arquitectura de núcleo-corteza Ni₃Se₂@NiFe-LDH, donde nanocables de Ni₃Se₂ se crecieron hidrotérmicamente sobre esponja de níquel y posteriormente se recubrieron con nanoláminas de NiFe-LDH mediante electrodeposición. Esta configuración aprovechó sinérgicamente la alta actividad OER del NiFe-LDH con la alta conductividad y actividad HER del Ni₃Se₂. Esta sinergia, junto con la gran área superficial de la estructura 3D, resultó en un rendimiento bifuncional de alto nivel en 1 M KOH, alcanzando 10 mA cm⁻² con sobrepotenciales de solo 68 mV para la HER y 222 mV para la OER.^[43]

La actividad electrocatalítica de los materiales base níquel en medio alcalino se atribuye frecuentemente a la formación del par redox Ni(OH)₂/NiOOH. En este contexto, el seleniuro de níquel, que puede formar fácilmente NiOOH fácilmente a potenciales bajos tiende a presentar un rendimiento mejorado para la reacción OER^[21,44,45]. Ghosh et

al. demostraron que las nano hojuelas de NiSe₂ crecidas sobre telas de carbono actúan como un precatizador eficiente para la reacción de OER requiriendo un sobrepotencial de tan solo 210 mV para alcanzar una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² en medio alcalino. Además atribuyeron esta alta actividad a la formación *in situ* de una capa activa de oxi-hidróxido de níquel en la superficie del material^[20]. Por otro lado, Swesi et al. reportaron un electrocatalizador bifuncional compuesto de una película texturizada de NiSe que exhibieron una actividad superior para HER y OER, obteniendo un sobrepotencial de 170 mV para HER y 140 mV para OER, resultado muy favorable en comparación con películas de Ni(OH)₂, lo que indica que su actividad catalítica no solo depende exclusivamente de la formación del par redox Ni(OH)₂/NiOOH sino que también es una propiedad intrínseca del seleniuro de níquel^[46].

En 2023 Feng et al. Sintetizaron un catalizador compuesto de una doble capa de hidróxidos Co-Fe (LDH) soportados sobre una esponja níquel mediante un método hidrotermal, encontrando que la ventaja de la presencia de una estructura de un hidróxido doble laminar bimetalico de Co-Fe radica en su capacidad para alojar simultáneamente 2 metales, creando un efecto sinérgico entre ellos que favorece la absorción de especies distintas en cada metal e interaccionar entre sí mismos para una fácil desorción mejorando el rendimiento de los hidróxidos por separado.^[47]

La ingeniería de interfaces entre diferentes calcogenuros de metales de transición es una ruta con mucho potencial para optimizar la reacción de evolución de hidrógeno y de oxígeno. Siendo un ejemplo el trabajo de Xue et al., ya que este grupo de investigación realizó comparaciones del desempeño de 2 materiales multifásicos sintetizados a partir de un mismo precursor NiMoO₄/NF, el primer material nombrado trifásico MoSe₂-NiSe₂

estaba compuesto por 1TMoSe₂ (fase metálica con excelente conductividad electrónica), 2H-MoSe₂ la fase más estable y común del diseleniuro de molibdeno, esta se comporta como un semiconductor y solamente tiene sus sitios activos en los bordes y NiSe hexagonal aportando una mayor cantidad de sitios activos además contribuyó en gran medida al transporte de electrones acelerando la cinética de la reacción demostrando un rendimiento de HER excepcional en 1 M KOH, alcanzando 10 mA cm⁻² con un sobrepotencial de solo 30 mV. El segundo material fue un material tetrafásico que constaba de los anteriores tres con la adición de NiSe romboédrico, lo que resultó una distribución desigual de electrones en la interfase, provocando un decremento en la transferencia de electrones y en la densidad de electrones en la interfase. Este hallazgo destaca la importancia de investigar a fondo las fases presentes en los electrocatalizadores, ya que su interacción puede afectar de manera significativa el rendimiento global del material.^[48]

Aunque la interacción sinérgica entre las fases conductoras de seleniuro de níquel y las capas activas del hidróxido está bien documentada, la evolución y la estabilidad a largo plazo e interacciones de dichas interfases compuestas en funcionamiento continuo aún no se comprenden del todo, además, el efecto en conjunto de las diferentes fases de seleniuro de níquel que coexisten sobre el mismo soporte aún no se ha investigado sistemáticamente.

El presente trabajo tiene como objetivo analizar el efecto de la incorporación de hidróxido de metales de transición en electrocatalizadores bifuncionales basados en distintas fases de NiSe con el fin de mejorar su actividad y estabilidad hacia las reacciones de HER y OER. Con ello, se busca contribuir al desarrollo de materiales eficientes y de bajo costo para la producción sostenible de hidrógeno verde.

II. APORTACIÓN CIENTÍFICA

Electrodos bifuncionales de las distintas fases de seleniuro de níquel con Ni(OH)_2 y Co(OH)_2 soportado sobre una esponja de níquel para la producción de hidrógeno y oxígeno.

III. HIPÓTESIS

La incorporación de Ni(OH)_2 y Co(OH)_2 a las distintas fases del seleniuro de níquel soportada sobre la esponja de níquel mejorará la actividad electrocatalítica bifuncional de estos electrocatalizadores para la reacción de HER y OER

IV. OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar electrocatalizadores bifuncionales basados en las distintas fases de seleniuro de níquel con la incorporación de Ni(OH)_2 y Co(OH)_2 para las reacciones HER y OER.

Objetivos específicos

- Sintetizar los compuestos NiSe/NF , NiSe_2/NF , $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$.
- Sintetizar los compuestos $\text{Ni(OH)}_2/\text{NF}$ y $\text{Ni(OH)}_2\text{-Co(OH)}_2/\text{NF}$.
- Sintetizar los compuestos NiSe-OH/NF , $\text{NiSe}_2\text{-OH /NF}$, $\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{-OH /NF}$.

- Determinar las fases cristalográficas de los electrocatalizadores por difracción de rayos-X (DRX).
- Evaluar el sobrepotencial y pendiente de Tafel los electrocatalizadores por voltamperometría de barrido lineal (LSV) para las reacciones HER y OER.
- Determinar la resistencia eléctrica y la transferencia de carga de los electrocatalizadores mediante espectroscopía de impedancia.
- Determinar las reacciones redox y estabilidad de los electrocatalizadores mediante voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA).

V. MATERIALES Y METODOS

Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos: acetona absoluta (CTR Scientific, Monterrey, N.L., México), ácido sulfúrico 93-98 % (CTR Scientific, Monterrey, N.L., México), ácido etilendiaminotetraacético ≥ 99 % (Sigma-Aldrich, San Luis, MO, EE. UU.), polvo de selenio ≥ 99.50 % (Sigma-Aldrich, San Luis, MO, EE. UU.), cloruro de níquel (II) hexahidratado (Sigma-Aldrich, San Luis, MO, EE. UU.), cloruro de cobalto (II) hexahidratado (Sigma-Aldrich, San Luis, MO, EE. UU.), ácido clorhídrico (reactivo ACS, Sigma-Aldrich, San Luis, MO, EE. UU.) y esponja de níquel 99.8 % (Shenzhen, Hong Kong), sin tratamiento ni purificación adicionales.

El dióxido de selenio (SeO_2) se sintetizó mediante la oxidación de selenio en polvo con H_2SO_4 , seguida de evaporación y recristalización por triple sublimación. Los sustratos de

esponja de níquel se limpiaron por inmersión en HCl 0.50 M durante 15 min, se enjuagaron bien con agua desionizada y posteriormente se lavaron con acetona para eliminar cualquier residuo orgánico.

Preparación de las muestras

Síntesis de Ni(OH)₂/NF.

Los nanocompuestos de Ni(OH)₂/NF se prepararon mediante el método hidrotermal. En un experimento típico, se sumergió una pieza de NF de 1 cm² en 31 mL de una solución acuosa de NiCl₂ 0.10 mM dentro de reactor de teflón y se calentó a 180 °C durante 18 h bajo una presión de vapor de 1 kgf cm⁻². La esponja resultante se lavó repetidamente con agua y se secó a 60 °C (20GC, Quincy Lab, Columbia, EE. UU.). El Ni(OH)₂/NF se utilizó como precursor para la síntesis de seleniuro de níquel, variando la fuente de selenio y las condiciones de reacción.

Síntesis de Ni(OH)₂-Co(OH)₂/NF.

Los nanocompuestos de Ni(OH)₂-Co(OH)₂/NF se prepararon mediante el método hidrotermal como con Ni(OH)₂/NF. En donde se sumergió una pieza de NF de 1 cm² en 15 mL de una solución acuosa de NiCl₂ 0.10 mM y 15 mL de una solución acuosa de CoCl₂ 0.10 mM dentro de un reactor de teflón y se calentó a 180 °C durante 18 h bajo una presión de vapor de 1 kgf cm⁻². La esponja resultante se lavó repetidamente con agua y se secó a 60 °C (20GC, Quincy Lab, Columbia, EE. UU.)

Síntesis de Ni₃Se₂-OH/NF y Ni₃Se₂/NF

El Ni₃Se₂-OH/NF se preparó mediante el recocido de Ni(OH)₂/NF a 550 °C durante 1 h, bajo atmósfera de nitrógeno. Durante el proceso, se colocaron 40 mg de polvo de selenio en el lado del flujo de nitrógeno de 30 mlmin⁻¹ para promover la sublimación y la posterior reacción sobre el sustrato. El Ni₃Se₂/NF se sintetizó en condiciones idénticas utilizando NF puro en lugar de Ni(OH)₂/NF.

Síntesis de NiSe-OH/NF y NiSe/NF

Se disolvieron 20 mg de polvo de selenio en 1 mL de agua desionizada, seguidos de la adición de 100 mg de NaBH₄. La mezcla se agitó hasta obtener una solución cristalina, y luego se transfirió a un reactor teflón que contenía 30 mL de etanol y un sustrato de Ni(OH)₂/NF. La reacción se llevó a cabo a 140 °C durante 12 h bajo una presión de vapor de 1 kgf cm⁻². Posteriormente, las muestras se lavaron minuciosamente con agua y se secaron a 60 °C. El NiSe/NF se sintetizó en las mismas condiciones, excepto que se utilizó NF puro directamente en lugar de Ni(OH)₂/NF.

Síntesis de NiSe₂-OH/NF y NiSe₂/NF

El NiSe₂-OH/NF se obtuvo colocando una pieza de Ni(OH)₂/NF en un reactor de teflón que contenía 31 mL de una solución acuosa de 0.25 mM de polvo de selenio, 0.65 M de KOH y 1.60 mM de EDTA. La autoclave se mantuvo a 160 °C durante 10 h bajo una presión de vapor de 1 kgf cm⁻². La muestra resultante se lavó repetidamente con agua y se secó a 60 °C. El NiSe₂/NF se preparó en condiciones idénticas utilizando NF puro como sustrato.

Caracterización

La morfología y microestructura de los materiales fueron examinados mediante una microscopía de barrido SEM Jeol Neoscope 6000 con un detector de electrones secundarios, una fuente de electrones de W y un voltaje de aceleración de 15 kV.

La identificación de fases cristalinas y el análisis de la estructura cristalina se realizaron por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker D2 Phaser equipado con una fuente Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Los patrones de difracción se registraron en un rango de 2θ de 5 a 90°, con un paso de 0.05° y un tiempo de 0.5 s por paso. La asignación de fases se llevó a cabo por comparación con la base de datos PDF-2 (ICCD International Centre for Diffraction Data).

Mediciones electroquímicas

El desempeño electrocatalítico de los materiales sintetizados para las reacciones HER y OER fueron evaluados utilizando una configuración estándar de 3 electrodos en un potencióstato/galvanostato (VMP3 Biologic Science Instruments). Los materiales basados en la esponja de níquel fueron utilizados directamente como electrodos de trabajo, mientras que un electrodo de Hg/HgO (NaOH 1M) y un alambre de platino trenzado fueron utilizados como electrodos de referencia y contraelectrodo respectivamente. Todos los potenciales medidos fueron convertidos a la escala del electrodo reversible de hidrógeno(RHE), utilizando la ecuación de Nernst (ecuación 4)

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.965 \quad (4)$$

Donde E_{RHE} es el potencial versus RHE y $E_{Hg/HgO}$ es el potencial medido versus la referencia del electrodo de Hg/HgO (NaOH 1M).

Antes de cualquier prueba electroquímica los electrodos fueron activados mediante voltamperometría cíclica (CV) a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} hasta que se alcanzara una respuesta estable del electrodo. Los análisis de voltamperometría de barrido lineal (LSV) se realizaron a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} con densidades de corrientes normalizadas al área geometría de la superficie de trabajo. Los sobrepotenciales η fueron calculados de acuerdo con la ecuación 5, donde se resta el voltaje mínimo teórico para que ocurra la electrólisis del agua (1.229 V) al potencial obtenido en referencia al electrodo RHE, para así obtener el sobrepotencial. La estabilidad catalítica de los materiales fue evaluada realizando cronoamperometría (CA) y voltamperometría cíclica.

$$\eta = E_{RHE} - 1.229V \quad (5)$$

Disposición de residuos

Los residuos colectados de los lavados con agua se almacenaron en el contenedor A

Los residuos colectados de los lavados con solventes como etanol y acetona se almacenaron en el contenedor C

Los residuos impregnados con solidos se dispusieron en la basura industrial

Los electrodos fueron dispuestos en el contenedor B

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de realizar la síntesis de los compuestos se realizó el análisis por difracción de rayos X para confirmar la presencia de las fases cristalinas esperadas en los materiales que serán usados como electrocatalizadores. En la Figura 2 se puede observar los difractogramas de la esponja de níquel después del lavado, esto para descartar la presencia de contaminaciones en el material que será utilizado como sustrato. En este difractograma solo se logran apreciar las 3 señales en 2θ con valores de 44.5° , 51.9° y 76.5° , siendo estas señales características de los planos cristalográficos correspondientes a níquel metálico (111), (200) y (220) corroborado con la ficha PDF NIST-065-2865

Siguiendo con la caracterización de la muestra sintetizada con NiCl_2 se puede observar en el difractograma en la Figura 3a la presencia de las mismas 3 señales antes mencionadas correspondientes a la esponja de níquel junto con señales de difracción en los ángulos 19.3° , 33.1° , 38.6° , 59.1° y 62.8° de 2θ que están indexados a la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (ficha PDF ICDD-014-0117), correspondientes a los planos (001), (100), (101), (110) y (111) respectivamente. La fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ se origina debido a la oxidación de esponja de níquel en una solución de NiCl_2 . El mecanismo de formación observado en a través de las Ecuaciones 6 a 8 involucra la formación de un complejo acuoso de níquel seguido de la formación del ion hidróxido a partir del oxígeno disuelto en el agua, para así resultar en el crecimiento de Ni(OH)_2 en la superficie de la esponja de níquel.

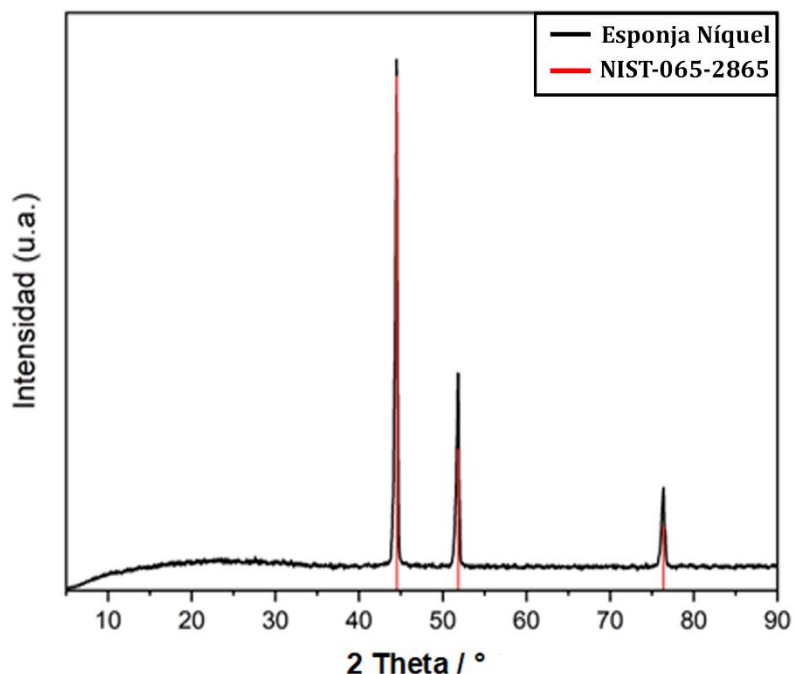
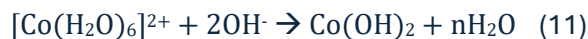


Figura 2 Difractograma de una esponja de níquel después del lavado.



Mientras que el difractograma de la muestra sintetizada con NiCl_2 y CoCl_2 que puede ser observado en la Figura 3b se presentan las mismas 3 señales antes mencionadas correspondientes a la esponja de níquel en 44.5° , 51.9° y 76.5° junto con señales de difracción en los ángulos 19.3° , 33.1° , 38.6° , 59.1° y 62.8° de 2θ que están indexados a la fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (ficha PDF ICDD-014-0117), sin embargo en valores muy cercanos a estos ángulos de difracción se encuentran las señales para $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, las cuales se están reportadas en la ficha JCPDS 74-1057 para los valores de 2θ 19.0° , 32.3° , 37.8° , 51.2° , 57.8° , 59.5° , 61.5° , correspondiente a los planos (001), (100), (011), (012), (110), (003),

(111) respectivamente, resultando en señales más anchas donde los ángulos de difracción están muy cerca uno del otro, como puede ser apreciado en este difractograma en comparación con el de la Figura 3a, además se pueden observar 2 señales en 25° y 65° que no corresponde a ninguna de estas fases, por lo que supone la presencia de algún contaminante o subproducto desconocido. El mecanismo esperado para la formación de Co(OH)_2 sigue el mismo principio que el de la formación de Ni(OH)_2 , Ecuaciones 9 a 11.



Sin embargo, este material compuesto de hidróxidos era extremadamente frágil al tacto y como se puede confirmar mediante las micrografías SEM en la Figura 4, la capa de estos dobles hidróxidos se desprendía del sustrato, lo cual presenta un problema para su uso como precursor para un electrodo compuesto de seleniuro de níquel soportado sobre $\text{Ni(OH)}_2\text{Co(OH)}_2/\text{NF}$, por lo que a partir de este punto solamente se usó la esponja de níquel sola y con Ni(OH)_2 como sustrato.

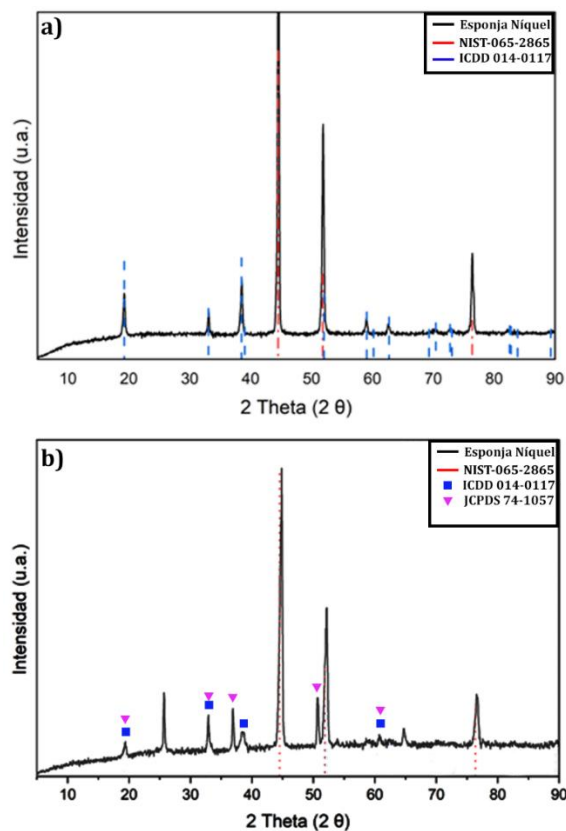


Figura 3 Difractogramas de a) $Ni(OH)_2/NF$ y b) $Ni(OH)_2-Co(OH)_2/NF$

Los siguientes patrones de difracción en la Figura 5 confirmaron la formación exitosa de las diferentes fases del seleniuro de níquel, dependiendo de la ruta de síntesis. Para el $NiSe_2/NF$ (Figura 5A), se encuentran presentes las reflexiones correspondientes al Ni metálico, así como a la fase cubica del $NiSe_2$ (ICDD-041-1495) con señales de difracción en los ángulos 2θ 29.8° , 33.4° , 36.7° , 50.5° , 55.3° y 57.6° indexadas para los planos (200),(100),(211),(311),(230) y (321) respectivamente.

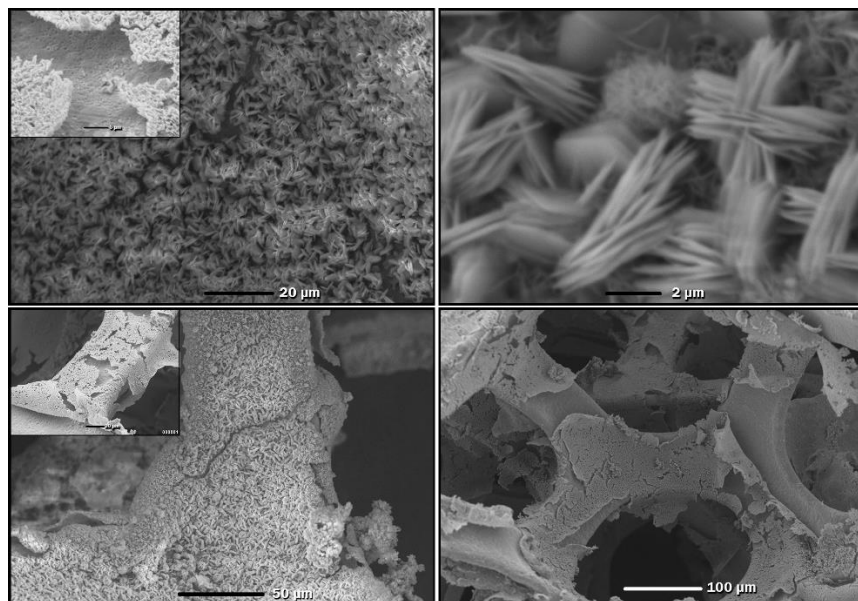


Figura 4 Micrografías de Ni(OH)₂-Co(OH)₂/NF.

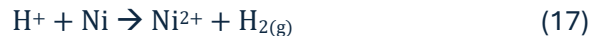
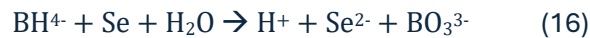
Para la muestra de NiSe₂-OH/NF(Figura 5B) se pueden observar 3 conjuntos de señales distintas, el primero como en todos los casos anteriores son las 3 señales características del níquel metal pertenecientes a la esponja de níquel, el segundo conjunto son las señales de la fase cubica de NiSe₂ (ICDD-041-1495) con reflexiones en los ángulos de 2θ 29.8°, 33.4°, 36.7°, 50.5°, 55.3° y 57.6° y por ultimo una señal débil en 19.3° corresponde al plano (001) del β-Ni(OH)₂ (PDF ICDD-014-0117), La formación de NiSe₂-OH/NF implica la oxidación de la esponja de Ni para generar iones Ni²⁺, que posteriormente se coordinan con EDTA para formar el complejo NiY₂⁻. Simultáneamente, el SeO₂ sufre hidrólisis y reducción para formar especies Se²⁻ que reaccionan con el Ni²⁺ para producir NiSe₂^[10]. El mecanismo de formación se puede resumir en las siguientes ecuaciones 12-15





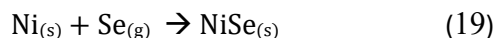
Para el material NiSe/NF el difractograma en la Figura 5c, aparecen 3 conjuntos de señales, Ni metálico, la fase hexagonal NiSe (PDF ICDD-002-0892) con reflexiones a 2θ de 32.8° , 49.9° y 59.6° correspondientes a los planos (101), (110) y (103), y la fase hexagonal no estequiométrica $\text{Ni}_{0.95}\text{Se}$ (PDF ICSD-072-2546) con una reflexión débil a 32.9° . Esta última probablemente se deba a una deficiencia localizada de Ni durante el crecimiento cristalino, como lo confirman las observaciones SEM (Figura 6c), donde el crecimiento cristalino separado sugiere una difusión limitada de Ni.

La muestra NiSe-OH/NF (Figura 5D) presenta reflexiones características de Ni metálico, NiSe hexagonal y $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (PDF ICDD-014-0117) con señales de difracción en ángulos 2θ de 19.3° , 38.6° , 52.1° y 59.1° , correspondientes a los planos (001), (101), (102) y (110), respectivamente. El mecanismo de formación propuesto para NiSe-OH/NF comienza con la reducción de Se mediante NaBH_4 en solución acuosa, produciendo especies Se^{2-} y borato. Por otro lado, el H^+ del ácido bórico oxida la esponja de Ni a iones Ni^{2+} , que luego reaccionan con los iones Se^{2-} para formar $\text{NiSe}^{[49]}$. Las reacciones se desarrollan según las ecuaciones 16-18



En el difractograma de la muestra de $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ Figura 5E, solo se observaron las reflexiones correspondientes al níquel metálico perteneciente al sustrato de esponja de níquel, sin evidencia alguna de fases cristalinas de ningún tipo de seleniuro de níquel ni

algún óxido. Sin embargo, la presencia de aglomerados estructuras esféricas observados en la micrografía SEM (Figura 6F) sugiere que el depósito de seleniuro en la esponja de níquel es amorfo o que debido a su baja cristalinidad sus señales se ven enmascaradas por las de la esponja de níquel. Por otro lado, en el difractograma en la Figura 5F correspondiente al material Ni₃Se₂-OH/NF se pueden observar los 3 conjuntos de señales esperadas, las correspondientes a Ni metálico (archivo PDF: NIST-065-2865), las de β-Ni(OH)₂ (PDF ICDD-014-0117) y Ni₃Se₂ ortorrómbico (PDF ICDD-077-3110). Este último mostrando reflexiones en valores de 2θ = 20.9°, 29.6°, 30.0°, 36.6°, 37.2°, 42.6°, 47.7°, 48.2°, 52.5° y 52.8°, indexadas a los planos cristalográficos (101), (110), (012), (021), (003), (202), (211), (113), (300) y (122). La ausencia de señales de NiO indica que la deshidratación de Ni(OH)₂ no se produjo durante la selenización a 550 °C, manteniéndose estable durante todo el proceso. Según el diagrama de fases Ni-Se, el Ni₃Se₂ se forma típicamente en condiciones de deficiencia de Ni; sin embargo, en este caso, la distribución no homogénea y el contacto limitado entre el vapor de Se y el Ni facilitaron la formación de Ni₃Se₂^[50]. El mecanismo propuesto para la formación de Ni₃Se₂-OH/NF se inicia por encima de los 220 °C, donde el selenio elemental comienza a sublimarse y reacciona con el Ni para formar NiSe. Posteriormente, el NiSe reacciona con el Ni metálico para producir Ni₃Se₂. La transformación global se puede describir mediante las ecuaciones 19 y 20 de la siguiente manera:



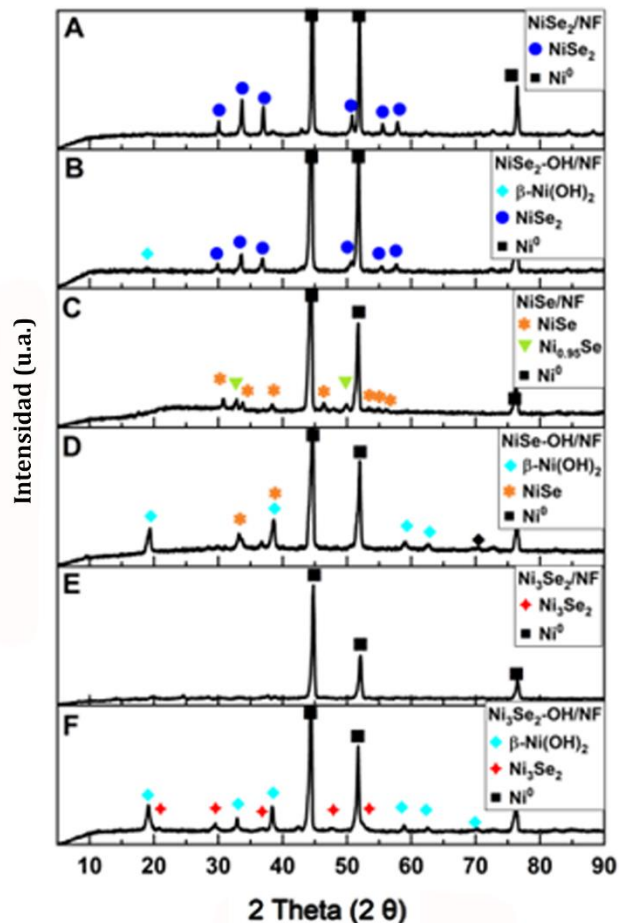


Figura 5 Difractogramas de (A)NiSe₂/NF, (B)NiSe₂-OH/NF, (C)NiSe/NF, (D)NiSe-OH/NF, (E)Ni₃Se₂/NF, (F)Ni₃Se₂-OH/NF .

Las características morfológicas, la distribución de partículas y la cobertura superficial de los compuestos de seleniuro de níquel se analizaron mediante SEM, corroborando también las interpretaciones de los análisis de DRX. En la síntesis de NiSe₂/NF mediante el método hidrotérmal con EDTA e hidróxido de potasio, se observó el crecimiento y la distribución de nanopartículas sobre la superficie de la esponja de Ni, aunque sin cubrirla por completo, como se muestra en la Figura 6a, Asimismo, en la micrografía en la Figura 6b se aprecia que a pesar de tener una mayor porosidad y por lo tanto una mayor área superficial, se aprecia que se depositó una pequeña cantidad de material NiSe₂ sobre las hojuelas de Ni(OH)₂, en ambas muestras existe la presencia de estas nanoestructuras de

NiSe₂, aunque en la muestra NiSe₂-OH/NF se observa una morfología de erizo de mar que expone una mayor área superficial de NiSe₂^[51], sin embargo la limitada deposición podría afectar su rendimiento catalítico. En contraste, la síntesis de NiSe/NF mediante también un método hidrotermal, debido a las condiciones específicas, junto con la fuente de selenio y la presencia de un agente reductor como el NaBH₄ (fundamental para determinar la morfología) promovió la formación de nanobarras, lo que resultó en una alta densidad de crecimiento cristalino que saturó completamente la superficie como se logra apreciar en la Figura 6C. En la síntesis del material NiSe-OH/NF, la formación de NiSe entre el hidróxido de níquel generó efectos de competencia por los sitios, lo que aparentemente incrementó la formación de hojuelas de Ni(OH)₂. Este crecimiento preferencial de Ni(OH)₂ ocupó ciertos sitios de nucleación, lo que dificultó el crecimiento de NiSe. Si bien esto resultó en un menor rendimiento general de estructuras de NiSe, la distribución uniforme de partículas de NiSe se mantuvo en toda la matriz tridimensional (Figura 6D). La heteroestructura única no solo exhibe una gran superficie específica que expone abundantes sitios activos y potencia la transferencia de carga para generar fuertes interacciones electrónicas, sino que también integra las ventajas del NiSe, formando una arquitectura de red 3D interconectada que acorta la ruta de difusión iónica, mejorando así la eficiencia de conversión de energía^[32], lo cual favorece la difusión del electrolito, la liberación de gases y la transferencia de carga^[35,52].

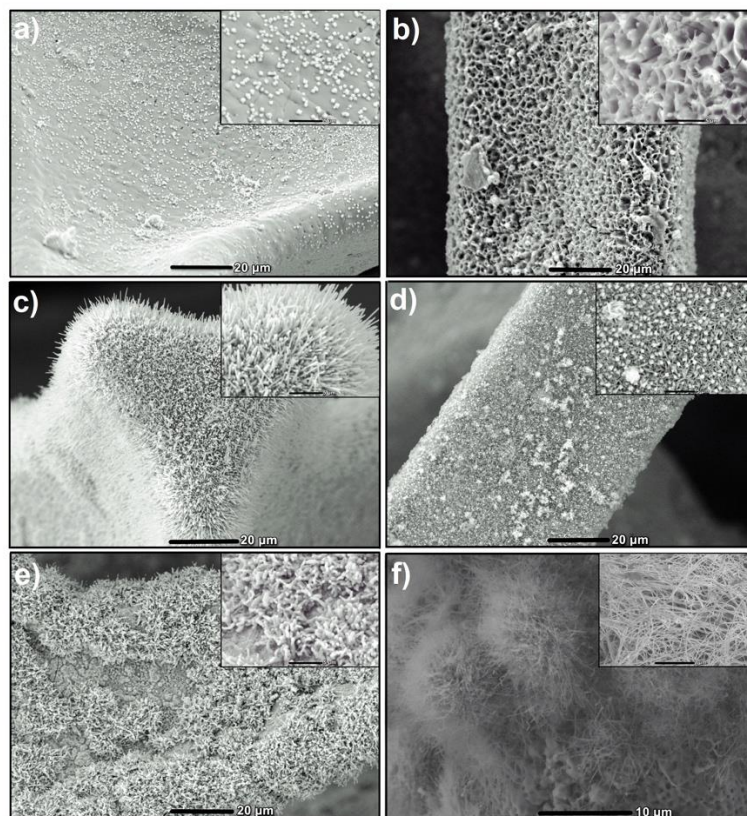


Figura 6 Micrografías SEM de (a)NiSe₂/NF, (b)NiSe₂-OH/NF, (c)NiSe/NF, (d)NiSe-OH/NF, (e)Ni₃Se₂/NF, (f)Ni₃Se₂-OH/NF.

La síntesis del compuesto Ni₃Se₂/NF se logró mediante la selenización, formando nanoestructuras altamente aglomeradas e irregulares como se puede observar en la Figura 6E, también se observa una distribución no uniforme de estas nanopartículas a lo largo de la estructura tridimensional. En cambio, se observó una síntesis más efectiva y uniforme en las mismas condiciones al utilizar un sustrato de Ni(OH)₂/NF. Este método produjo nanoalambres alargados que cubrieron completa y uniformemente toda la superficie porosa de la esponja, incrementando drásticamente el área superficial, así como también sitios activos.

El desempeño electroquímico de NiSe₂-OH/NF, NiSe-OH/NF, Ni₃Se₂-OH/NF y Ni(OH)₂/NF se evaluó en KOH 1 M. A modo de comparación, se evaluaron también los materiales NiSe₂/NF, NiSe/NF y Ni₃Se₂/NF en las mismas condiciones. Las curvas de voltametría de barrido lineal (Figura 7a) presentan el comportamiento de polarización para la reacción de evolución de oxígeno en diversas configuraciones de electrodo: NiSe₂/NF, NiSe₂-OH/NF, NiSe/NF, NiSe-OH/NF, Ni₃Se₂/NF, Ni₃Se₂-OH/NF y Ni(OH)₂/NF, registradas a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹. A una densidad de corriente de 10 mA cm⁻², los valores de sobrepotencial correspondientes fueron de 255, 229, 299, 177, 434, 410 y 451 mV, respectivamente. Estos resultados sugieren que la incorporación de Ni(OH)₂ favorece la formación y distribución de los seleniuros, pero reduce significativamente el sobrepotencial. Cabe destacar que el compuesto NiSe-OH/NF presentó el menor sobrepotencial, con una reducción de 122 mV respecto a la muestra sin la capa intermedia de Ni(OH)₂. Esta disminución significativa resalta el papel crucial de la intercapa de Ni(OH)₂ en la promoción de un transporte electrónico eficiente y la mejora de la cinética catalítica general. Los resultados de LSV indican que el rendimiento catalítico de los materiales estudiados aquí probablemente se deba a la mejor distribución e integración del Ni(OH)₂ dentro de la estructura del compuesto, particularmente debido a la formación de NiOOH, lo que resulta en un menor sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno y , transición observada en la señal alrededor de 1.41 V. Esto podría estar relacionado con la formación de vacantes de oxígeno dentro de la estructura de Ni(OH)₂, que podrían ser consecuencia de la reducción de Ni durante la oxidación electroquímica, junto con la oxidación del oxígeno en los enlaces Ni-O a O₂ molecular durante la OER^[53]. Además, la fuerte interacción covalente entre el metal y el selenio

facilita la transferencia intrínsecamente activa de electrones 3d del Ni durante la electrocatalisis de la OER, lo que resulta en una mejor actividad de la OER^[31].

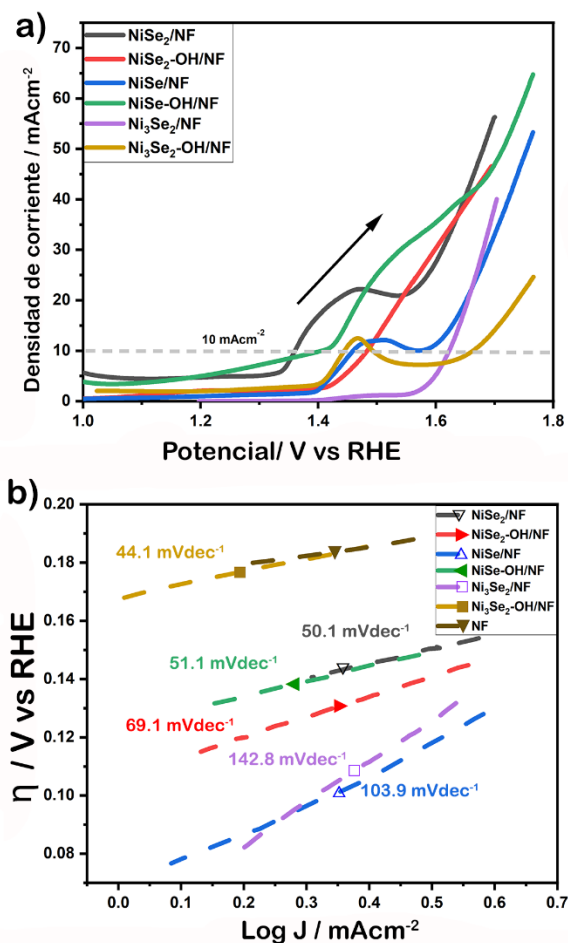


Figura 7 a)Curvas LSV y b)pendientes de Tafel de los materiales NiSe₂/NF, NiSe₂-OH/NF, NiSe/NF, NiSe-OH/NF, Ni₃Se₂/NF, Ni₃Se₂-OH/NF para la reacción de OER.

La cinética de la reacción de evolución de oxígeno y evolución de hidrógeno fueron evaluadas mediante la pendiente de Tafel derivada de las curvas de polarización de sus correspondientes voltamperometrías de barrido lineal. Como se muestra en la Figura 7b, los materiales que contienen Ni(OH)₂ presentan pendientes de Tafel bajas (44–69 mV dec⁻¹), lo que indica una cinética favorable. Este comportamiento se atribuye a la

formación de una especie intermedia (M–Oads) mediante interacciones de Van der Waals, la cual desempeña un papel crucial en la facilitación de la reacción. Las bajas pendientes de Tafel observadas sugieren que la etapa determinante de la velocidad ocurre en la fase final del proceso de transferencia multielectrónica^[54,55]. La pendiente de Tafel teórica para la OER de esta etapa es de aproximadamente 40 mV dec⁻¹, lo que concuerda bien con el promedio de los valores obtenidos experimentalmente. Además, Ni₃Se₂/NF presenta una pendiente de Tafel baja de 49 mV dec⁻¹. Este valor puede atribuirse a la mayor actividad intrínseca del catalizador, la cual se maximiza mediante la morfología optimizada del material activo, lo que resulta en una mayor exposición de los sitios activos. Este efecto también se refleja en las curvas de voltamperometría de barrido lineal, donde se observa un pico faradaico distintivo correspondiente al par redox Ni(OH)₂/NiOOH ^[30,56]. Así mismo para determinar la cinética de reacción para HER primero fue necesario realizar la voltamperometría de barrido lineal mostradas en la Figura 8a donde se observa un buen desempeño de estos materiales para la producción de hidrógeno, siendo necesario para llegar a producir una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² un sobrepotencial de 165.6, 210.5, 198.8, 170.0, 180.5, 186.7 y 49 mV para NiSe₂/NF, NiSe₂-OH/NF, NiSe/NF, NiSe-OH/NF, Ni₃Se₂/NF, Ni₃Se₂-OH/NF y Pt respectivamente. Siendo el NiSe-OH/NF el material con mejor desempeño después del platino, esto junto con los resultados obtenidos a partir de las pruebas para la reacción de evolución del oxígeno que exhiben un resultado superior a su contraparte sin Ni(OH)₂ y los demás compuestos resaltan a este material como un electrocatalizador bifuncional altamente eficiente.

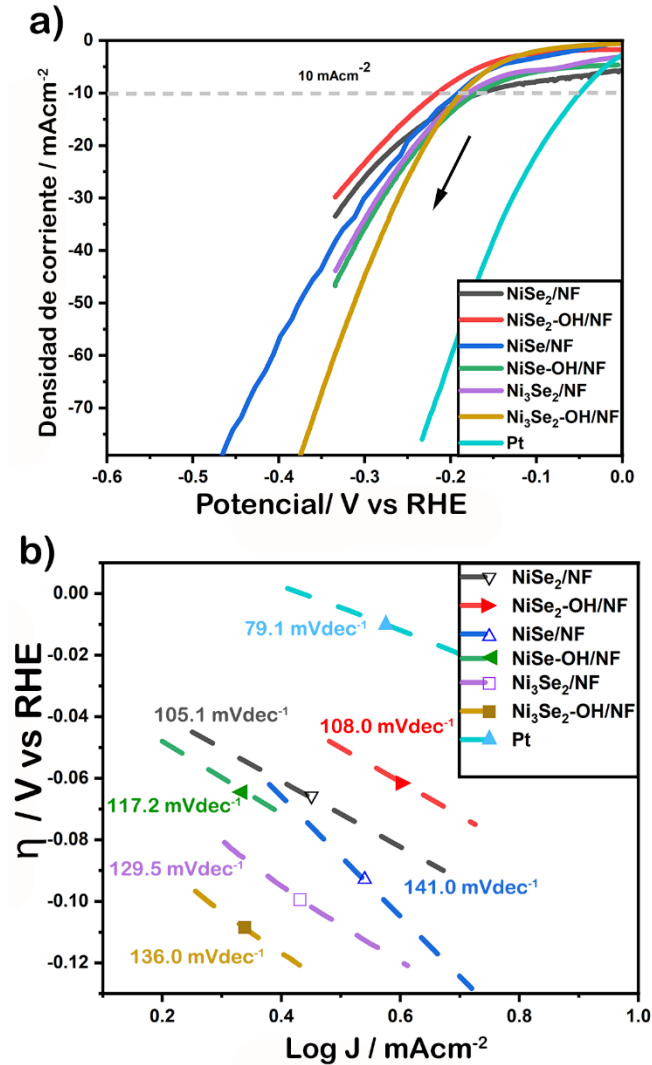


Figura 8 a) Curvas LSV y b) pendientes de Tafel de los materiales NiSe₂/NF, NiSe₂-OH/NF, NiSe/NF, NiSe-OH/NF, Ni₃Se₂/NF, Ni₃Se₂-OH/NF para la reacción de HER.

Una vez obtenidas las voltamperometrías de barrido lineal se pudo obtener las pendientes de Tafel para HER, las cuales se observa en la Figura 8b, destacando la disminución en su valor de pendiente de Tafel para el NiSe-OH/NF con respecto a su contraparte si el hidróxido de níquel, en general los valores de los catalizadores no preciosos para HER en medio alcalino suelen presentar pendientes de Tafel que oscilan

entre 40 y 120 mV dec^{-1} [46], por lo que los valores obtenidos muestran que los catalizadores con hidróxido favorecen la catálisis reacción de HER, sin embargo para el caso de $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ y $\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{-OH/NF}$ que presentan valores más altos es necesario realizar más estudios para determinar la causa.

La medición del espectro de impedancia electroquímica de una reacción a potenciales controlados es importante para comprender los mecanismos de las reacciones de evolución. La Figura 9 muestra el diagrama de EIS de los catalizadores NiSe/NF , NiSe-OH/NF , NiSe_2/NF , $\text{NiSe}_2\text{-OH/NF}$, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ y $\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{-OH/NF}$, donde Z_{Re} and Z_{Im} representan los ejes real e imaginario del diagrama de Nyquist, respectivamente, y el diámetro del semicírculo de las curvas de EIS (R_{ct}) proporciona información sobre las reacciones de transferencia de carga interfacial. El análisis de EIS se realizó a 1.63 V (vs RHE) en el rango de frecuencia de 100 kHz a 20 mHz en KOH 1M. El ajuste a 1.63V garantiza la ocurrencia de la reacción de HER y OER para todos los electrodos probados. Los datos obtenidos de la prueba de impedancia se ajustaron a un modelo equivalente compuesto por una resistencia en serie acoplada a un elemento de fase constante con una resistencia en paralelo (circuito Randle). Los valores R_{ct} para NiSe/NF , NiSe-OH/NF , NiSe_2/NF y $\text{NiSe}_2\text{-OH/NF}$, $\text{Ni}_3\text{Se}_2/\text{NF}$ y $\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{-OH/NF}$ los valores para OER fueron de 1.32, 2.05, 1.84, 2.20, 1.29 y 1.82 Ω , respectivamente. Estos valores aumentaron ligeramente tras la incorporación de Ni(OH)_2 , lo que puede atribuirse a su naturaleza semiconductor. No obstante, los valores en el rango de 1–2 Ω se consideran relativamente bajos, lo que indica que la transferencia de carga sigue siendo eficiente para la reacción OER, mientras que la capa de Ni(OH)_2 proporciona beneficios adicionales en cuanto a la exposición de sitios activos y la estabilidad estructural.

En el caso para la reacción HER los valores obtenidos de R_{ct} fueron de 8.10, 2.75, 3.06, 4.21, 8.14 y 2.80 Ω , respectivamente. Estos valores de resistencia de transferencia de carga, aunque más elevados que para OER, la disminución en la resistencia de transferencia de carga tras la incorporación de $Ni(OH)_2$ sugiere una mejora. En medio alcalino para HER, el paso limitante suele ser la ruptura del enlace O–H; la presencia $Ni(OH)_2$ facilita ese paso en medio alcalino, entregando protones/hidrógeno hacia los sitios activos, lo que reduce la resistencia efectiva del proceso.^[57]

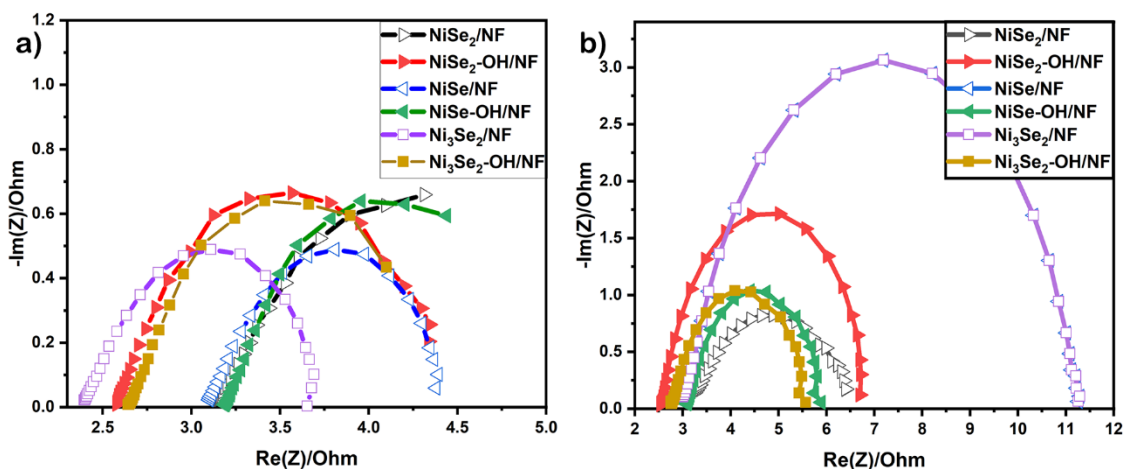


Figura 9 Diagrama de Nyquist de los electrocatalizadores $NiSe_2/NF$, $NiSe_2-OH/NF$, $NiSe/NF$, $NiSe-OH/NF$, Ni_3Se_2/NF , Ni_3Se_2-OH/NF para a) OER y b) HER

Además de una excelente actividad electroquímica inicial, la estabilidad a largo plazo de un electrocatalizador es fundamental para las aplicaciones prácticas de electrolisis del agua. Por lo que es necesario realizar pruebas de cronoamperometría y voltamperometría cíclica para determinar el desempeño del material a lo largo del tiempo. La voltamperometría cíclica resulta de gran importancia para evaluar el desempeño de los

materiales, específicamente durante la reacción OER ya que en esta ocurre una reacción redox en los voltajes aplicados que pudiera interferir con el desempeño del material.

En las curvas LSV superpuestas, registradas antes y después de 500 ciclos de VC (Figura 10), los cambios notables observados a potenciales cercanos a 1.40 y 1.60 V (vs. RHE) que se atribuyen a la reacción redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, que se desarrolla a lo largo del ciclado, la formación más pronunciada de esta señal nos indica que existe una mayor conversión de este par redox a lo largo del ciclado por lo que existiría una mayor cantidad de sitios que contribuyan a la reacción OER, también se muestra una mínima degradación en la densidad de corriente, lo que sugiere una alta estabilidad electroquímica durante la reacción de evolución de oxígeno.

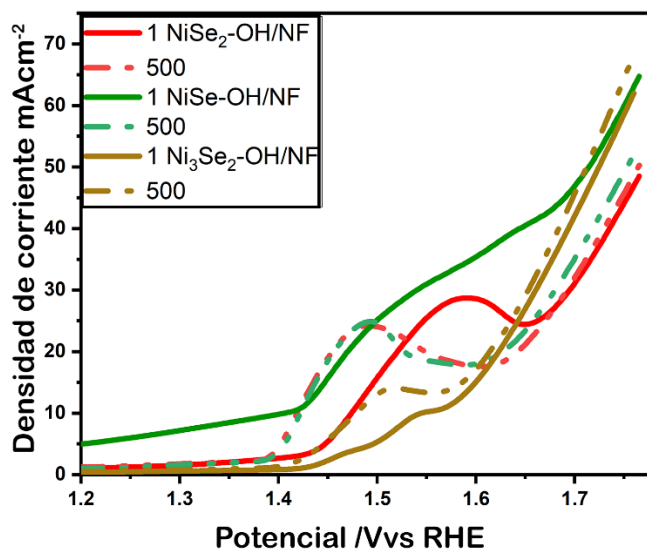


Figura 10 LSV de los ciclos 1 y 500 de $\text{NiSe}_2\text{-OH/NF}$, NiSe-OH/NF , $\text{Ni}_3\text{Se}_2\text{-OH/NF}$

Para analizar con un mayor detalle la estabilidad operativa de los catalizadores bajo electrolisis continua en los materiales siendo utilizados como ánodo se realizó una cronoamperometría a un potencial constante de 1.60V vs RHE durante 24 h. los electrodos NiSe-OH/NF y Ni₃Se₂-OH/NF, mantuvieron densidades de corriente de 17.60 mA cm⁻² y 10.05 mA cm⁻², respectivamente, conservando cada uno aproximadamente el 95% de rendimiento en la densidad de corriente después de su estabilización(Figura 11 a). Si bien se observa una ligera disminución en el rendimiento del electrodo NiSe₂-OH/NF (9.58 mA cm⁻²), este aún retuvo el 80% de densidad de corriente producida tras 24 h de uso continuo. Esta durabilidad superior indica que los catalizadores base seleniuro de níquel junto con la presencia de Ni(OH)₂ promueve un excelente transporte de electrones y una mayor estabilidad de los electrodos.

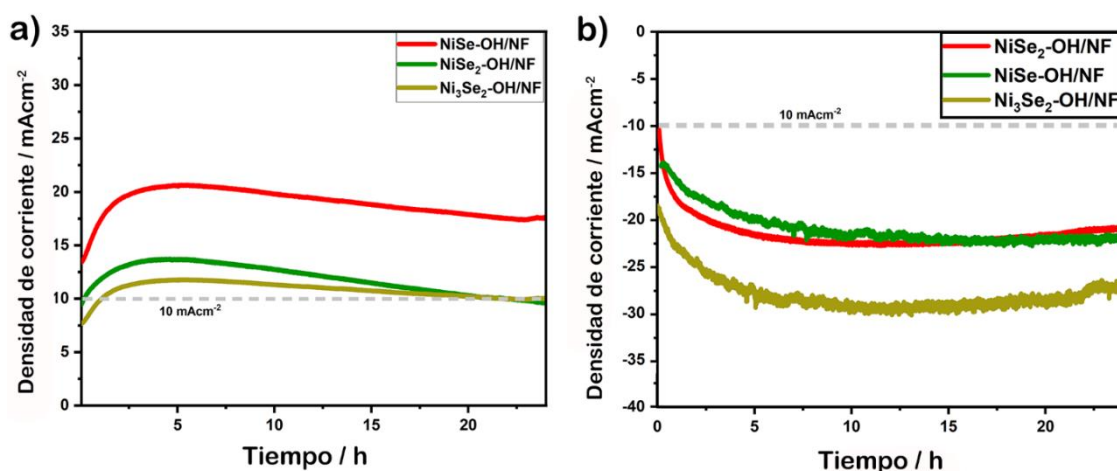


Figura 11 Cronoamperograma de los materiales los electrocatalizadores NiSe₂-OH/NF, NiSe-OH/NF, Ni₃Se₂-OH/NF a 1.6V para a)OER y b)HER

En la Figura 11 b se puede observar el cronoamperograma de los materiales de NiSe-OH/NF, NiSe₂-OH/NF y Ni₃Se₂-OH/NF siendo utilizados ahora como cátodos, donde se puede apreciar que los 3 materiales producen más de 10 mA cm⁻² además de mantener más del 95% de rendimiento en la densidad de corriente producida después de 24 h de uso constante, siendo este un excelente estabilidad a largo plazo y una baja degradación catalítica, aunque se logra apreciar que a diferencia del cronoamperograma obtenido para OER este presenta una pequeña pero notable inestabilidad en la densidad de corriente producida, esto se debe principalmente al acumulamiento de burbujas en la superficie del material, a pesar de que en ambos casos se producían burbujas en el caso de la reacción de HER era más persistente esta situación.

VII. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de los electrocatalizadores bifuncionales NiSe-OH/NF, NiSe₂-OH/NF, Ni₃Se₂-OH/NF, NiSe /NF, NiSe₂/NF y Ni₃Se₂/NF. Los resultados confirman que la incorporación de una capa intercalada de Ni(OH)₂ desempeña un papel determinante en el desempeño electroquímico, ya que no solo favoreció la distribución del material dentro de la estructura tridimensional, sino que también, en el caso de Ni₃Se₂-OH/NF, promovió el crecimiento de la fase cristalina de Ni₃Se₂, además de aumentar la actividad catalítica para HER y OER, al proporcionar más sitios activos, mayor conductividad y una velocidad de transferencia de electrones más rápida, gracias a la formación del par redox Ni(OH)₂/NiOOH en conjunto con la interacción sinérgica entre los átomos de Ni y Se que también desempeña un papel clave en el aumento de la actividad catalítica intrínseca.

El electrodo que mostró el mejor desempeño fue el NiSe-OH/NF, este presentó un sobrepotencial de 177 mV para OER y de 169 mV para HER para producir una densidad de corriente de 10 mA cm⁻², en comparación con su contraparte sin Ni(OH)₂, el sobrepotencial para HER disminuyó 20 mV y para OER se redujo casi a la mitad, así como una mejora significativa en el transporte de carga, evidenciando una mejora sustancial en la cinética del proceso de evolución de hidrógeno y oxígeno, conocido por ser el cuello de botella para la electrolisis del agua. Asimismo, el electrodo se mantuvo más del 95% de su eficiencia durante 24 horas de operación continua, demostrando una notable estabilidad y un desempeño catalítico extraordinario.

En conjunto, estos resultados confirman que la estrategia de incorporar una capa de Ni(OH)₂ intercalada es efectiva para optimizar el rendimiento de los electrocatalizadores

basados en NiSe, posicionando a estos materiales como candidatos prometedores para aplicaciones reales en electrolizadores alcalinos.

VIII. REFERENCIAS

1. Nnabuife, S. G., Hamzat, A. K., Whidborne, J., Kuang, B., & Jenkins, K. W. (2025). Integration of renewable energy sources in tandem with electrolysis: A technology review for green hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, *107*, 218–240. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.342>
2. Filippov, S. P., & Yaroslavtsev, A. B. (2021). Hydrogen energy: Development prospects and materials. *Russian Chemical Reviews*, *90*(6), 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
3. Malek, A. (2025). Low-Emission Hydrogen for Transport—A Technology Overview from Hydrogen Production to Its Use to Power Vehicles. *Energies*, *18*(16), 4425. <https://doi.org/10.3390/en18164425>
4. Zhang, W., Fang, X., & Sun, C. (2023). The alternative path for fossil oil: Electric vehicles or hydrogen fuel cell vehicles? *Journal of Environmental Management*, *341*, 118019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118019>
5. Abouricha, S., Aziam, H., Noukrati, H., Sel, O., Saadoune, I., Lahcini, M., & Youcef, H. B. (2024). Biopolymers-Based Proton Exchange Membranes For Fuel Cell Applications: A Comprehensive Review. *ChemElectroChem*, *11*(9), e202300648. <https://doi.org/10.1002/celc.202300648>
6. Jin, B., Sainio, J., Shi, J., Jiang, H., Ali, B., Han, N., & Kallio, T. (2025). Bifunctional surface-distributed RuO₂ on NiFe double layer hydroxide for efficient alkaline water splitting. *Chemical Engineering Journal*, *520*, 165999. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.165999>

7. Aslam, S., Ahmed, S., & Safdar, M. (2025). A Mini-Review of Electrocatalysts Assembled with Transition Metal Chalcogenides for Overall Water Splitting. *Journal of Electronic Materials*, 54(10), 8144–8165. <https://doi.org/10.1007/s11664-025-12224-8>
8. Swesi, A. T., Masud, J., & Nath, M. (2016). Nickel selenide as a high-efficiency catalyst for oxygen evolution reaction. *Energy & Environmental Science*, 9(5), 1771–1782. <https://doi.org/10.1039/C5EE02463C>
9. Wu, Z. (2024). Transition Metal Selenides for Oxygen Evolution Reaction. *Energy Technology*, 12(6), 2301574. <https://doi.org/10.1002/ente.202301574>
10. Xu, J., Zhou, J., Yuan, L., & Song, L. (2020). Combinational modulations of NiSe₂ nanodendrites by phase engineering and iron-doping towards efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(12), 4948–4954. <https://doi.org/10.1039/D0TA00860E>
11. Ghaemmaghani, M., Yamini, Y., Saievar-Iranizad, E., & Bayat, A. (2020). Straightforward fabrication of robust Fe-doped Ni₃ Se₂ supported nickel foam as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(3), 1150–1156. <https://doi.org/10.1039/C9SE00896A>
12. Kandel, M. R., Pan, U. N., Paudel, D. R., Dhakal, P. P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2022). Hybridized bimetallic phosphides of Ni–Mo, Co–Mo, and Co–Ni in a single ultrathin-3D-nanosheets for efficient HER and OER in alkaline media. *Composites Part B: Engineering*, 239, 109992. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109992>

13. Bodhankar, P. M., Sarawade, P. B., Kumar, P., Vinu, A., Kulkarni, A. P., Lokhande, C. D., & Dhawale, D. S. (2022). Nanostructured Metal Phosphide Based Catalysts for Electrochemical Water Splitting: A Review. *Small*, 18(21), 2107572. <https://doi.org/10.1002/sml.202107572>
14. Ferriday, T. B., & Middleton, P. H. (2021). Alkaline fuel cell technology—A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(35), 18489–18510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.203>
15. Li, Y., Chen, J., Cai, P., & Wen, Z. (2018). An electrochemically neutralized energy-assisted low-cost acid-alkaline electrolyzer for energy-saving electrolysis hydrogen generation. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(12), 4948–4954. <https://doi.org/10.1039/C7TA10374C>
16. Feng, X., Hu, Z., Shi, Y., Wang, X., Hou, L., Zhang, Y., & Ma, W. (2020). Construction of Hierarchical Nickel/Cobalt Iron-hydroxide and Nickel/Selenide 2 Cobalt Nanotubes for Efficient Electrocatalytic Water Splitting. *New Journal of Chemistry*, 44(18), 7552–7560. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00863J>
17. Rajesh, J. A., Jo, I.-R., Kang, S.-H., Kim, H., & Ahn, K.-S. (2021). Potentiostatically deposited bimetallic cobalt–nickel selenide nanostructures on nickel foam for highly efficient overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(10), 7297–7308. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.252>
18. Han, X., Qian, H., Zhao, Y., Ji, J., Cao, Z., Zhu, P., Zhao, X., & Liu, S. (2025). Carbon nanotubes entangled nickel diselenides with S doping and Se vacancy for enhanced oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 645, 237226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237226>

19. Xu, S., Du, J., Li, J., Sun, L., & Li, F. (2020). Nickel-selenide templated binary metal–organic frameworks for efficient water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(33), 16908–16912. <https://doi.org/10.1039/D0TA00785D>
20. Ghosh, S., Samanta, M., Das, B., Maity, S., Howli, P., Sarkar, S., & Chattopadhyay, K. K. (2021). Hexagonal nickel selenide nanoflakes decorated carbon fabric: An efficient binder-free water loving electrode for electrochemical water splitting. *Solid State Sciences*, 116, 106613. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106613>
21. Watson, N. I., Keegan, M., Van Den Bosch, B., Yan, N., & Rothenberg, G. (2024). The Influence of Metal Impurities on NiOOH Electrocatalytic Activity in the Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem*, 11(13), e202400223. <https://doi.org/10.1002/celc.202400223>
22. Briones-Martínez, R., Garcia-Gomez, N. A., Sepúlveda-Guzmán, S., De La Parra-Arciniega, S. M., & Sánchez, E. M. (2020). Self-supported Ni₃Se₂/Ni(OH)₂ and Ni₃Se₂ on Ni-foam: Nanostructured arrays for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(12), 356. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05088-y>
23. Jin, C., Hou, M., Li, X., Liu, D., Qu, D., Dong, Y., Xie, Z., & Zhang, C. (2022). Rapid electrodeposition of Fe-doped nickel selenides on Ni foam as a bi-functional electrocatalyst for water splitting in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 906, 116014. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116014>
24. Pan, Z., Tang, Z., Yaseen, M., & Zhan, Y. (2022). NiSe and Fe-Based Layered Double Hydroxide Nanosheet/Ni Foam Bifunctional Catalyst for Water Splitting. *ACS*

- Applied Nano Materials*, 5(11), 16793–16803.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03764>
25. Chen, S., Mi, J.-L., Zhang, P., Feng, Y.-H., Yong, Y.-C., & Shi, W.-D. (2018). Control Synthesis of Nickel Selenides and Their Multiwalled Carbon Nanotubes Composites as Electrocatalysts for Enhanced Water Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(45), 26096–26104.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09259>
26. Saquib, M., Arora, P., & Bhosale, A. C. (2024). Nickel molybdenum selenide on carbon cloth as an efficient bifunctional electrocatalyst for alkaline seawater splitting. *Fuel*, 365, 131251. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131251>
27. Hiege, F., Chang, C.-W., Trost, O., Van Halteren, C. E. R., Hosseini, P., Bendt, G., Schulz, S., Feng, Z., Linnemann, J., & Tschulik, K. (2025). Morphological Degradation of Oxygen Evolution Reaction-Electrocatalyzing Nickel Selenides at Industrially Relevant Current Densities. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17(29), 41893–41903. <https://doi.org/10.1021/acсами.5c05381>
28. Rao, Y., Wang, Y., Ning, H., Li, P., & Wu, M. (2016). Hydrotalcite-like Ni(OH)₂ Nanosheets in Situ Grown on Nickel Foam for Overall Water Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(49), 33601–33607.
<https://doi.org/10.1021/acсами.6b11023>
29. Xu, C., Zhang, M., Yin, X., Gao, Q., Jiang, S., Cheng, J., Kong, X., Liu, B., & Peng, H.-Q. (2023). Recent advances in two-dimensional nanomaterials as bifunctional electrocatalysts for full water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(35), 18502–18529. <https://doi.org/10.1039/D3TA02293E>

30. Zhang, C., Xie, Z., Liang, Y., Meng, D., Wang, Z., He, X., Qiu, W., Chen, M., Liang, P., & Zhang, Z. (2021). Morphological and compositional modification of β -Ni(OH)₂ nanoplates by ferrihydrite for enhanced oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(34), 17720–17730. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.173>
31. Chen, Z., Zhou, T., Liu, Q., Wang, Z., Gu, R., Guo, L., & Liu, Y. (2022). Three-Dimensional Flower-Like Bimetallic Nickel–Iron Selenide for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(11), 5131–5137. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09962>
32. Feng, Z., Zhang, H., Wang, L., Gao, B., Lu, P., & Xing, P. (2020). Nanoporous nickel-selenide as high-active bifunctional electrocatalyst for oxygen evolution and hydrazine oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 876, 114740. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114740>
33. Sun, Q., Zhou, M., Shen, Y., Wang, L., Ma, Y., Li, Y., Bo, X., Wang, Z., & Zhao, C. (2019). Hierarchical nanoporous Ni(Cu) alloy anchored on amorphous NiFeP as efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and hydrazine oxidation. *Journal of Catalysis*, 373, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.03.039>
34. Arulraj, A., Murugesan, P. K., C., R., Zamorano, A. T., & Mangalaraja, R. V. (2023). Nanoarchitectonics of Layered Metal Chalcogenides-Based Ternary Electrocatalyst for Water Splitting. *Energies*, 16(4), 1669. <https://doi.org/10.3390/en16041669>

35. Huang, S.-J., Balu, S., Barveen, N. R., & Sankar, R. (2022). Surface engineering of reduced graphene oxide onto the nanoforest-like nickel selenide as a high performance electrocatalyst for OER and HER. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *654*, 130024. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130024>
36. Arabi, M., Ghaffarinejad, A., & Darband, G. B. (2022). Electrodeposition of nanoporous nickel selenide on graphite rod as a bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *907*, 116066. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116066>
37. Esmailzadeh, S., Shahrabi, T., Yaghoubinezhad, Y., & Barati Darband, Gh. (2021). Optimization of nickel selenide for hydrogen and oxygen evolution reactions by response surface methodology. *Journal of Colloid and Interface Science*, *600*, 324–337. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.003>
38. Sun, L., Mi, Y., & Li, B. (2025). Iron-Doped NiSe₂ and Its Enhanced Oxygen Evolution Reaction Activity. *Catalysts*, *15*(9), 876. <https://doi.org/10.3390/catal15090876>
39. Zhao, B., Liu, J., Xu, C., Feng, R., Sui, P., Wang, L., Zhang, J., Luo, J., & Fu, X. (2021). Hollow NiSe Nanocrystals Heterogenized with Carbon Nanotubes for Efficient Electrocatalytic Methanol Upgrading to Boost Hydrogen Co-Production. *Advanced Functional Materials*, *31*(8), 2008812. <https://doi.org/10.1002/adfm.202008812>
40. Zhong, Y., Chang, B., Shao, Y., Xu, C., Wu, Y., & Hao, X. (2019). Regulating Phase Conversion from Ni₃Se₂ into NiSe in a Bifunctional Electrocatalyst for Overall

- Water-Splitting Enhancement. *ChemSusChem*, 12(9), 2008–2014.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201802091>
41. Zhang, X., Ding, Y., Wu, G., & Du, X. (2020). CoSe₂@NiSe₂ nanoarray as better and efficient electrocatalyst for overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30611–30621.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.096>
42. He, D., Cao, L., Huang, Y., Li, G., Feng, Y., Zhao, Y., Li, X., Li, D., & Feng, L. (2021). Tuning the morphologic and electronic structures of self-assembled NiSe/Ni₃Se₂ heterostructures with vanadium doping toward efficient electrocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*, 542, 148598.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148598>
43. Hu, J., Zhu, S., Liang, Y., Wu, S., Li, Z., Luo, S., & Cui, Z. (2021). Self-supported Ni₃Se₂@NiFe layered double hydroxide bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, 587, 79–89.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.016>
44. Anantharaj, S., Subhashini, E., Swaathini, K. C., Amarnath, T. S., Chatterjee, S., Karthick, K., & Kundu, S. (2019). Respective influence of stoichiometry and NiOOH formation in hydrogen and oxygen evolution reactions of nickel selenides. *Applied Surface Science*, 487, 1152–1158.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.118>
45. Xu, X., Song, F., & Hu, X. (2016). A nickel iron diselenide-derived efficient oxygen-evolution catalyst. *Nature Communications*, 7(1), 12324.
<https://doi.org/10.1038/ncomms12324>

46. Swesi, A. T., Masud, J., Liyanage, W. P. R., Umaphathi, S., Bohannan, E., Medvedeva, J., & Nath, M. (2017). Textured NiSe₂ Film: Bifunctional Electrocatalyst for Full Water Splitting at Remarkably Low Overpotential with High Energy Efficiency. *Scientific Reports*, 7(1), 2401. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02285-z>
47. Du, F., Li, J., Wang, C., Yao, J., Tan, Z., Yao, Z., Li, C., & Guo, C. (2022). Active sites-rich layered double hydroxide for nitrate-to-ammonia production with high selectivity and stability. *Chemical Engineering Journal*, 434, 134641. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134641>
48. Xue, J.-Y., Li, F.-L., Chen, B., Geng, H., Zhang, W., Xu, W.-Y., Gu, H., Braunstein, P., & Lang, J.-P. (2022). Engineering multiphase MoSe₂/NiSe heterostructure interfaces for superior hydrogen production electrocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 312, 121434. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121434>
49. Wang, H.-B., Sun, Y.-S., Ma, F., Zhou, L., Li, H.-F., Zhang, L., Chen, G.-J., Xu, Y.-K., Chen, Y.-N., Xu, K.-W., & Ma, D.-Y. (2020). Se molarity tuned composition and configuration of Ni₃Se₂/NiSe core-shell nanowire heterostructures for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 153056. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153056>
50. Yuan, B., Luan, W., & Tu, S. (2012). One-step solvothermal synthesis of nickel selenide series: Composition and morphology control. *CrystEngComm*, 14(6), 2145. <https://doi.org/10.1039/c2ce06474j>
51. Rahmati, Z., Roushani, M., & Hosseini, H. (2020). Hierarchical hollow sea-urchin-like Ni–Co diselenide encapsulated in N-doped carbon networks as an advanced core-shell bifunctional electrocatalyst for fabrication of nonenzymatic glucose and

- hydrogen peroxide sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 324, 128730.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128730>
52. Zhang, C., Zhang, Y., Zhou, S., & Li, C. (2020). Self-supported iron-doping NiSe₂ nanowrinkles as bifunctional electrocatalysts for electrochemical water splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, 818, 152833.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152833>
53. Zheng, X., Cao, Y., Han, X., Liu, H., Wang, J., Zhang, Z., Wu, X., Zhong, C., Hu, W., & Deng, Y. (2019). Pt embedded Ni₃Se₂@NiOOH core-shell dendrite-like nanoarrays on nickel as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Science China Materials*, 62(8), 1096–1104. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9413-5>
54. Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. T., & Takanabe, K. (2015). Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, 5(1), 13801. <https://doi.org/10.1038/srep13801>
55. Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., & Chen, H. M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 337–365.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>
56. Bao, W., You, J., Zhao, Y., Wang, L., & Yao, R. (2022). Enhanced oxygen evolution reaction activity of Ni(OH)₂ nanosheets via the modified effect of sulfur. *Journal of Chemical Sciences*, 134(3), 76. <https://doi.org/10.1007/s12039-022-02072-y>

57. Wang, S., Lu, A., & Zhong, C.-J. (2021). Hydrogen production from water electrolysis: Role of catalysts. *Nano Convergence*, 8(1), 4. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>